

54
112

3171



Министерство образования
Республики Беларусь

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КУРСУ ХИМИИ**

Минск 2007

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КУРСУ ХИМИИ

Под редакцией В.Н. Яглова

Минск 2007

УДК 54(076.5)

ББК 24я7

Л 12

Составители:

В.Н. Беляцкий, Г.А. Бурак, Е.А. Евсева, Н.В. Зык, Д.И. Медведев,
А.А. Меженцев, И.Б. Проворова, Л.М. Слепнева, В.Н. Яглов

Рецензенты:

Я.Н. Ковалев, Б.Н. Немененок

Л 12 Лабораторный практикум по курсу химии / Сост. В.Н. Беляцкий
[и др.]; под ред. В.Н. Яглова. – Минск: БНТУ, 2007. – 110 с.

ISBN 978-985-479-651-2.

Издание предназначено для лучшего усвоения студентами программного материала общетеоретической и практической части курса химии. Оно включает описание последовательности выполнения лабораторных работ и расчет выхода продуктов реакции.

ISBN 978-985-479-651-2

© БНТУ, 2007

Введение

Основная цель практикума – помочь студенту в организации самостоятельной работы при подготовке и выполнении лабораторных работ по курсу химии.

Приступая к самостоятельной подготовке к лабораторной работе, студент должен выполнить индивидуальное домашнее задание и подготовить краткий конспект по теоретической части к данной работе. Номера задач индивидуального задания и вопросы по теоретической части представлены в каждой учебной лаборатории.

Закреплению теоретических заданий и умению решать задачи способствует предлабораторный контроль, который проводится в начале каждого занятия.

На предлабораторном контроле студенту предлагается решить задачи уровня А и В по теме лабораторной работы. При желании повысить свою оценку студент может взять задачу уровня С. Тексты таких задач приведены на кафедральном стенде.

На лабораторной работе студент получает оценки: за качество подготовки домашнего задания, предлабораторный контроль и за качество выполнения лабораторной работы.

Три раза в семестр проводится рубежный контроль знаний студентов.

Каждый студент оформляет отчет по лабораторной работе согласно принятому в университете стандарту.

По результатам оценок, полученных на лабораторной работе и рубежном контроле, ежемесячно подсчитывается рейтинг студента.

При условии систематической и качественной работы в семестре итоговая оценка может служить основанием для выставления оценки по курсу без сдачи экзамена.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Работать тщательно, аккуратно, без лишней торопливости; в лаборатории соблюдать тишину.

2. Работать всегда на одном и том же месте.

3. Не загромождать рабочее место портфелями, свертками, сумками и т.п. Для них в лаборатории отведены специальные столы.

4. Прежде чем приступить к работе по данной теме, тщательно изучить ее описание. Необходимые приборы и реактивы представлены на столе.

5. Внимательно наблюдать за ходом опыта, отмечая и записывая каждую его особенность (выпадение и растворение осадков, изменение окраски, температуры и т.д.).

6. Не расходовать реактивы больше требуемого количества. Если же случайно взято количество раствора или сухих препаратов большее необходимого, то излишки следует выбрасывать в специальную емкость во избежание загрязнений реактива.

7. Не уносить приборы, аппараты, реактивы общего пользования на свое рабочее место.

8. Работы с вредными веществами проводить только под тягой. Концентрированные кислоты и щелочи наливать осторожно под вытяжным шкафом; не уносить их на свои рабочие столы.

9. Если случайно прольется кислота или щелочь, то их следует быстро смыть интенсивной струей воды из водопроводного крана, а потом обратиться к дежурному лаборанту и по его указанию привести в надлежащий порядок свое рабочее место.

10. Не выливать в раковину отработанные концентрированные кислоты и щелочи, а пользоваться для этого банками, установленными под тягой. Бумагу и остатки твердых веществ бросать в урны.

11. При работе постоянно следить за тем, чтобы реактивы (особенно кислоты, щелочи и растворители) не попадали на лицо, руки, одежду.

12. Не нюхать выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду. Если нужно понюхать газ, то следует сделать это осторожно, слегка направляя рукой поток воздуха к себе.

13. При нагревании реактивов или жидкостей не наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг на лицо, обувь, одежду.

14. При нагревании жидкостей в колбе не держать ее отверстием к себе или в сторону соседа.

15. В случае ожога (пламенем горелки или горячим предметом) обожженное место смочить крепким раствором марганцовокислого калия, чтобы кожа побурела. Можно приложить ватку, смоченную жидкостью от ожога.

16. При разбавлении щелочей, растворителей и тому подобных веществ, а также при мытье посуды с веществами, разъедающими кожу рук, обязательно надевать резиновые перчатки.

17. При использовании извести, цемента, гипса оставшиеся после работы смеси не выбрасывать в канализацию, а складировать в специальную емкость.

18. В конце работы убрать рабочее место, выключить воду, электроприборы.

ЗАПРЕЩАЕТСЯ

1. Работать с включенными токоприемниками одному.
2. Принимать пищу в химических лабораториях.
3. Работать в химической лаборатории в неаккуратно застегнутой одежде, с распущенными волосами.
4. Нагревать на открытом огне горючие жидкости, эфир, спирт, бензин и др.
5. Сливать горячие растворы в толстостенную посуду.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ТЕХНИЧЕСКОМ МЕЛЕ

Технические продукты в отличие от химически чистых веществ содержат некоторое количество примесей. Эти примеси могут быть инертными по отношению к различным кислотам и при взаимодействии с ними не оказывают влияние на ход реакции. Для многих технологических процессов необходимо определять содержание химически чистого вещества, что осуществляется расчетом на основании стехиометрических законов по уравнению химической реакции.

Стехиометрические законы – это законы о количественном составе веществ и о количественных соотношениях между реагирующими веществами. Первое количественное соотношение установлено Ломоносовым и Лавуазье и называется **законом сохранения массы**. По этому закону масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции. Согласно **закону постоянства состава** химическое соединение имеет постоянный состав независимо от способа его получения. **Закон кратных отношений** Дальтона устанавливает следующее: если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы одного элемента, соединяющиеся с одной и той же массой другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа. На основании **закона объемных отношений** Гей-Люссака объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа. Согласно **закону Авогадро** в равных объемах различных газов при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое число молекул. Число молекул, содержащихся в одном моле вещества, равно $6,02 \cdot 10^{23}$ и называется **числом Авогадро**. Объем, занимаемый таким числом молекул в виде газа при нормальных условиях – температура 273 К и давление 760 мм рт.ст. (101,325 кПа), – составляет 22,4 л.

Цель работы: определить содержание карбоната кальция в выданной навеске технического продукта.

Порядок выполнения работы

Карбонат кальция взаимодействует с хлороводородной кислотой по реакции



Прибор для определения объема выделившегося газа представлен на рис. 1.1. Прибор состоит из бюретки 1 и уравнивательной склянки 3, наполовину заполненной насыщенным раствором гидрокарбоната натрия для предотвращения растворения оксида углерода (IV), выделяющегося в процессе реакции. Раствор в обоих коленах прибора должен находиться на одном уровне и приближаться к нулевому делению. Прибор необходимо проверить на герметичность. Для этого следует закрепить на пробке пустую двухколennую пробирку 2 и поднять уравнивательную склянку на 15...20 см выше края бюретки 1. Если уровень раствора в бюретке не меняется – прибор герметичен.

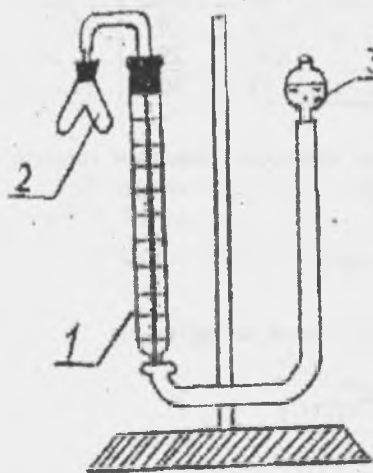


Рис. 1.1. Прибор для определения объема выделившегося газа

Далее снимается двухколennая пробирка 2 и в одно колено помещается полученная у лаборанта навеска карбоната кальция. В другое колено наливают 2...3 см³ 10 %-го раствора хлороводородной кислоты. Двухколennая пробирка закрепляется на пробке, и прибор еще раз проверяется на герметичность. Если прибор герметичен, то надо установить на одном уровне раствор в бюретке 1 и уравнивательной склянке 3 и по нижнему мениску определить уровень жидкости в бюретке (V_1). Осторожно наклонить двухколennую пробирку и мелкими порциями прилить хлороводородную кислоту к техническому карбонату кальция.

В результате протекания реакции уровень раствора в бюретке 1 повысится. После окончания реакции дать пробирке 2 остыть, снова привести к одному уровню раствор в бюретке 1 и в уравнивательной склянке 3, затем определить положение уровня жидкости в бюретке (V_2).

Экспериментальные данные:

$m_{\text{CaCO}_3(\text{техн})}$ – масса технического карбоната кальция, г;

t , °C – температура опыта (по термометру);

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

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного пара воды (табл. 1.1), мм рт. ст.;

V_1 и V_2 – показания уровня жидкости в бюретке, см³.

Таблица 1.1

Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры

Температура, °C	Давление, мм рт.ст.	Температура, °C	Давление, мм рт.ст.	Температура, °C	Давление, мм рт.ст.	Температура, °C	Давление, мм рт.ст.
15	12,79	19	16,48	23	21,07	27	26,74
16	13,63	20	17,54	24	22,38	28	28,35
17	14,53	21	18,65	25	23,76	29	30,04
18	15,48	22	19,83	26	25,21	30	31,82

Определить объем выделившегося в процессе реакции оксида углерода (IV):

$$V_{\text{CO}_2} = V_2 - V_1, \text{ см}^3.$$

Привести объем газа к нормальным условиям по формуле

$$\frac{p_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2}}{T} = \frac{p_0 V_0(\text{CO}_2)}{T_0}.$$

Отсюда находим $V_0(\text{CO}_2) = \frac{V_{\text{CO}_2} (p - p_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ см}^3;$

$$p(\text{CO}_2) = p - p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Согласно реакции (1.1) один моль карбоната кальция при взаимодействии с хлороводородной кислотой образует один моль оксида углерода (IV), который занимает 22,4 л (н.у). Для определения массы карбоната кальция, вступившего в реакцию, составить следующую пропорцию:

$$\frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{V_{\text{O}(\text{CO}_2)}}{22400},$$

где 22400 см³ – объем одного моль CO₂ при н.у.

Вычислить молярную массу CaCO₃:

$$M_{\text{CaCO}_3} = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль.}$$

Масса чистого карбоната кальция составит:

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{V_0 \cdot 100}{22400}, \text{ г.}$$

Для определения содержания чистого карбоната кальция в техническом меле необходимо отнести массу чистого карбоната кальция к массе выданного лаборантом технического мела:

$$\omega = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3(\text{техн})}} \cdot 100 \text{ \%}.$$

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА

Эквивалент – это реальные или условные частицы вещества, в z_B раз меньшие, чем соответствующие им формульные единицы, или условные частицы, которые в кислотно-основных реакциях равноценны одному атому или одному иону водорода, а в окислительно-восстановительных реакциях – одному отданному или принятому электрону. Число z_B называют *числом эквивалентности* и определяют по химической реакции, в которой участвует данное вещество.

Число моль эквивалентов вещества обозначается $n_{\text{ЭК}}(B)$:

$$n_{\text{ЭК}}(B) = \frac{m_B}{M_{\text{ЭК}}(B)},$$

где m_B – масса вещества, г;

$M_{\text{ЭК}}(B)$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль:

$$M_{\text{ЭК}}(B) = \frac{M_B}{Z_B},$$

где M_B – молярная масса вещества, г/моль.

Численное значение молярной массы эквивалента элемента равно отношению молярной массы атома элемента (Э) к его валентности (B):

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Э}) = \frac{M_B}{B}.$$

Например: для CaO^{-2} $M_{\text{ЭК}}(\text{O}) = \frac{16}{2} = 8$ г/моль;

для H^{+1}NO_3 $M_{\text{ЭК}}(\text{H}) = \frac{1}{1} = 1$ г/моль;

для $\text{Mn}_2^{+7}\text{O}_7$ $M_{\text{ЭК}}(\text{Mn}) = \frac{54,93}{7} = 7,84$ г/моль.

Эквивалентный объем газообразного вещества ($V_{M_{\text{ЭК}}(B)}$) – это объем молярной массы эквивалента данного вещества при нормальных условиях (н.у.)

Например: $V_{M_{\text{ЭК}}(H)} = 11,2$ л/моль, $V_{M_{\text{ЭК}}(O)} = 5,6$ л/моль,
 $V_{M_{\text{ЭК}}(Cl)} = 11,2$ л/моль.

Закон эквивалентов

Вещества вступают в реакцию или замещают друг друга в реакциях в эквивалентных количествах:



$$n_{\text{ЭК}}(A) = n_{\text{ЭК}}(B);$$

$$\frac{m_A}{M_{\text{ЭК}}(A)} = \frac{m_B}{M_{\text{ЭК}}(B)}.$$

Массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов (эквивалентным объемам):

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{ЭК}}(A)}{M_{\text{ЭК}}(B)};$$

$$\frac{m_A}{V_{0(B)}} = \frac{M_{\text{ЭК}}(A)}{V_{M_{\text{ЭК}}(B)}}, \text{ если вещество } A \text{ – твердое, а } B \text{ – газообразное,}$$

$$\frac{V_{0(A)}}{V_{0(B)}} = \frac{V_{M_{\text{ЭК}}(A)}}{V_{M_{\text{ЭК}}(B)}}, \text{ если оба вещества } A \text{ и } B \text{ газообразные.}$$

где m_A и m_B – массы веществ A и B , г;

$M_{\text{ЭК}}(A)$ и $M_{\text{ЭК}}(B)$ – молярные массы эквивалентов веществ A и B , г/моль;

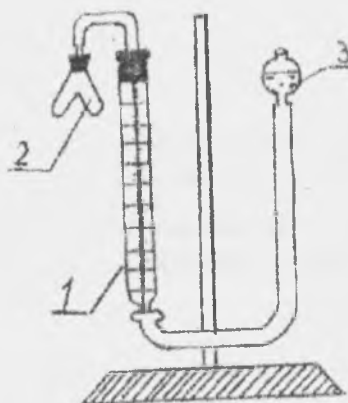
$V_{0(A)}$ и $V_{0(B)}$ – объемы газообразных веществ A и B при нормальных условиях, л;

$V_{Mэк(A)}$ и $V_{Mэк(B)}$ – объемы молярных масс эквивалентов (эквивалентные объемы) газообразных веществ A и B , л/моль.

Цель работы: определить молярную массу эквивалента металла методом вытеснения водорода из раствора кислоты.

Порядок выполнения работы

Прибор для определения молярной массы эквивалента (рис. 2.1) состоит из бюретки 1, двухколенной пробирки 2 и уравнильной склянки 3, наполовину заполненной водой. Вода в обоих коленах прибора должна находиться на одном уровне и приближаться к нулевому делению. Прибор необходимо проверить на герметичность.



Для этого, не снимая пробирку 2, приподнять уравнильную склянку 3 на 15...20 см выше края бюретки 1. Если уровень воды в бюретке не меняется – прибор герметичен. В одно колено пробирки 2 поместить навеску металла, в другое – налить 3...4 см³ 10 %-го раствора HCl. Закрепить двухколенную пробирку 2 с помощью пробки на приборе. Еще раз проверить прибор на герметичность. Если прибор герметичен, то воду в бюретке 1 и уравнильной склянке 3 установить на одном уровне.

Рис. 2.1. Прибор для определения молярной массы эквивалента

Записать положение уровня воды в бюретке 1 по нижнему мениску (V_1). Перелить раствор кислоты в колено пробирки, где находится металл. В результате взаимодействия металла с кислотой выделяется водород и уровень воды в бюретке опускается. После окончания реакции дать пробирке 2 остыть, затем привести давление в приборе к атмосферному, совместив уровни в обоих коленах прибора, не снимая пробирку 2. Записать положение уровня воды в бюретке после опыта (V_2). Объем выделившегося водорода

$$V_{H_2} = V_2 - V_1, \text{ см}^3.$$

Экспериментальные данные:

m – масса металла, г;

V_{H_2} – объем водорода, см³;

t – температура опыта (по термометру), °С;

$p_{бар}$ – атмосферное давление (по барометру), мм рт. ст.;

p_{H_2O} – давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм рт.ст. (табл. 2.1).

Т а б л и ц а 2.1

Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры

Температура, °С	Давление, мм рт.ст.	Температура, °С	Давление, мм рт. ст.
15	12,79	23	21,07
16	13,63	24	22,38
17	14,53	25	23,76
18	15,48	26	25,21
19	16,48	27	26,74
20	17,54	28	28,35
21	18,65	29	30,04
22	19,83	30	31,82

Полученный объем водорода (V_{H_2}) пересчитать на нормальные условия ($V_{0(H_2)}$) по объединенному уравнению газового состояния:

$$\frac{p_{H_2} V_{H_2}}{T} = \frac{p_0 V_{0(H_2)}}{T_0};$$

$$V_{0(H_2)} = \frac{V_{H_2} \cdot 273 \cdot p_{H_2}}{(273 + t) \cdot 760};$$

Рассчитать экспериментальную молярную массу эквивалента металла

$$M_{\text{эк}}(\text{Me})_{\text{эксп.}} = \frac{m_{\text{Me}} \cdot V_{M_{\text{эк}}(\text{H})}}{V_{0(\text{H}_2)}}.$$

Узнать у преподавателя валентность исследуемого металла (B).
По формуле

$$M_{\text{эк}}(\text{Me})_{\text{эксп.}} = \frac{M_{\text{Me}}}{B}$$

определить молярную массу атома металла и по Периодической системе элементов Д.И. Менделеева определить металл. Рассчитать теоретическое значение молярной массы эквивалента металла:

$$M_{\text{эк}}(\text{Me})_{\text{теор}} = \frac{M_{\text{Me}}}{B};$$

M_{Me} взять из Периодической системы элементов.

Определить абсолютную и относительную ошибки опыта. Абсолютная ошибка

$$\Delta = | M_{\text{эк}}(\text{Me})_{\text{теор}} - M_{\text{эк}}(\text{Me})_{\text{эксп}} |.$$

Относительная ошибка равна

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{M_{\text{эк}}(\text{Me})_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

Лабораторная работа № 3

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Растворами называются однофазные (гомогенные) системы, состоящие из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в определенных пределах без нарушения однородности системы.

Одной из важнейших характеристик состава растворов является его концентрация. *Концентрацией раствора* называется отношение количества или массы вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе того же раствора или массе растворителя.

Основные способы выражения состава растворов:

1. Массовая доля растворенного вещества (символ ω_B , единица измерения – доля от единицы или процент) определяется отношением массы растворенного вещества (m_B) к массе раствора ($m_{p-ра}$):

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}}$$

или

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}} \cdot 100, \%$$

Например, $\omega_{NaCl} = 15 \%$.

Масса раствора $m_{p-ра}$ связана с объемом раствора $V_{p-ра}$ следующей формулой:

$$m_{p-ра} = V_{p-ра} \cdot \rho_{p-ра},$$

где $\rho_{p-ра}$ – плотность раствора, г/см³.

2. Молярная доля растворенного вещества (символ χ_B , безразмерная величина) определяется как отношение числа молей растворенного вещества (n_B) к сумме числа молей растворенного вещества (n_B) и числа молей растворителя ($n_{p-тель}$) (например, воды):

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_B + n_{\text{р-тель}}} = \frac{m_B / M_B}{m_B / M_B + m_{\text{р-тель}} / M_{\text{р-тель}}},$$

где m_B и $m_{\text{р-тель}}$ – массы соответственно растворенного вещества и растворителя, г;

M_B и $M_{\text{р-тель}}$ – молярные массы растворенного вещества и растворителя, г/моль.

Например, $\chi_{\text{KNO}_3} = 0,02$.

3. Молярная концентрация вещества или молярность (символ c_B , единица измерения – моль/л, сокращенное обозначение – м) выражается числом моль растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$c_B = \frac{n_B}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

Например, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,12$ моль/л или $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,12$ м.

4. Молярная концентрация эквивалентов вещества или нормальность (символ $c_{\text{эк}}(B)$, единица измерения – моль/л, сокращенное обозначение – н) выражается числом моль эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$c_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_B}{M_{\text{эк}}(B) \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

где $M_{\text{эк}}(B)$ – молярная масса эквивалентов растворенного вещества, г/моль;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

$$M_{\text{эк}}(\text{B}) = \frac{M_{\text{B}}}{Z_{\text{B}}},$$

где M_{B} – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

Z_{B} – эквивалентное число, которое определяется:

для кислот

Z_{B} – основность кислоты,

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

для оснований

Z_{B} – кислотность оснований,

$$M_{\text{эк}}(\text{KOH}) = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль};$$

для солей

$$Z_{\text{B}} = n \cdot \nu,$$

где n – число атомов металла в молекуле соли;

ν – валентность металла.

$$M_{\text{эк}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль}.$$

Например, $c_{\text{эк}}(\text{CaCl}_2) = 0,15$ моль/л или $c_{\text{эк}}(\text{CaCl}_2) = 0,15$ н.

Если два вещества (B_1 и B_2) реагируют в растворе, то молярные концентрации эквивалентов веществ (B_1 и B_2) и их объемы связаны соотношением

$$n_{\text{эк}}(\text{B}_1) = n_{\text{эк}}(\text{B}_2),$$

$$c_{\text{эк}}(\text{B}_1) \cdot V_{\text{B}_1} = c_{\text{эк}}(\text{B}_2) \cdot V_{\text{B}_2}$$

5. Моляльность вещества в растворе или моляльность раствора (символ $c_m(\text{B})$, единица измерения – моль/кг) выражается числом моль растворенного вещества в 1 кг растворителя (например, воды):

$$c_m(\text{B}) = \frac{m_{\text{B}} \cdot 1000}{M_{\text{B}} \cdot m_{\text{р-тель}}},$$

где m_{B} и $m_{\text{р-тель}}$ – масса соответственно растворенного вещества и растворителя, г;

M_{B} – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Например, $c_m(\text{HNO}_3) = 0,2$ моль/кг.

6. Титр раствора вещества (символ T_{B} , единица измерения – г/см³) – это концентрация стандартного раствора, равная массе растворенного вещества (m_{B}), содержащейся в 1 см³ раствора:

$$T_{\text{B}} = \frac{m_{\text{B}}}{V_{\text{р-ра}}},$$

где m_{B} – масса растворенного вещества, г.

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, см³;

Например, $T_{\text{KOH}} = 0,01$ г/см³.

Опыт 1. Приготовление водного раствора щелочи (NaOH)

Цель работы: приготовить раствор щелочи (NaOH) и вычислить его концентрации (ω_{NaOH} , c_{NaOH} , $c_{\text{эк}}(\text{NaOH})$, T_{NaOH}).

Порядок выполнения работы

Взять пинцетом одну гранулу кристаллической щелочи (NaOH) и взвесить на торсионных весах, после чего быстро перенести гранулу в мерную колбу емкостью 100 см³. В колбу налить приблизительно половину требуемого объема дистиллированной воды (около 50 см³) и растворить в ней навеску щелочи, перемешивая содержимое колбы встряхиванием.

Довести объем колбы до метки, осторожно приливая воду небольшими порциями из склянки с дистиллированной водой. Когда до метки на шейке колбы останется 1-2 см, воду добавлять по каплям. Уровень жидкости отсчитать по нижнему мениску, колбу при этом брать со стола за нижнюю часть и поднести к уровню глаз. Затем колбу плотно закрыть пробкой (стеклянной притертой или резиновой) и несколько раз перевернуть вверх дном для полного перемешивания, придерживая пробку рукой. Зная навеску щелочи и объем раствора, рассчитать массовую долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора щелочи. Принять плотность раствора $\rho_{\text{р-ра}} = 1 \text{ г/см}^3$.

Опыт 2. Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора NaOH, полученного в опыте 1

Чистую бюретку ополоснуть раствором соляной кислоты ($c_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ н}$), закрепить вертикально в штативе и заполнить ее этим раствором выше нулевого деления. Каучуковую трубку со стеклянным наконечником отогнуть вверх и, выливая раствор, заполнить им наконечник – носик бюретки, чтобы в нем не осталось пузырьков воздуха. Затем опустить уровень кислоты в бюретке до установления ее нижнего мениска на нулевом делении. При отсчете глаза наблюдающего должны быть на одном уровне с нижним краем мениска.

В три чистые колбы отмерить мерным цилиндром по 10 см^3 приготовленного в опыте 1 раствора NaOH. Мерный цилиндр следует предварительно ополоснуть этим раствором. К раствору NaOH в колбах прибавить по 2-3 капли метилоранжа. Колбу поставить на покрытое белой бумагой основание штатива под наконечник бюретки. Приступить к титрованию, прибавляя небольшими порциями к раствору щелочи в колбе раствор соляной кислоты, постоянно перемешивая раствор в колбе круговыми плавными движениями, не убирая колбу из-под носика бюретки. Область раствора, в которую попадает кислота, окрашивается в розовый цвет, переходящий при перемешивании в желтый. Следует добавлять раствор кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты раствор в колбе не примет не исчезающую розовую окраску. На этом титрование заканчивается.

По числу делений бюретки определить объем с точностью до $0,1 \text{ см}^3$ раствора кислоты, израсходованной на нейтрализацию щелочи.

Повторить титрование еще два раза, каждый раз начиная отсчет от нулевого деления бюретки. При правильно проведенном титровании объемы раствора, пошедшего на титрование, не должны отличаться больше чем на $0,2 \text{ см}^3$. В случае плохой сходимости результатов титрование следует провести еще раз. Из трех объемов кислоты найти среднюю величину и использовать ее для расчета молярной концентрации эквивалента щелочи по формуле

$$c_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}} = c_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}}$$

Затем вычислить титр раствора щелочи по формуле

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{NaOH})}{1000}, \text{ г/см}^3.$$

Сравнить рассчитанные в опыте 1 молярную концентрацию эквивалента NaOH и титр с полученными в опыте 2. Вычислить абсолютную и относительную ошибки.

Абсолютная ошибка

$$\Delta = |c_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{эксп.}} - c_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{теор.}}|.$$

Относительная ошибка равна

$$\epsilon = \frac{\Delta}{c_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%,$$

где $c_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{теор.}}$ – значение $c_{\text{эк}}(\text{NaOH})$, полученное в опыте 1;

$c_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{эксп.}}$ – значение $c_{\text{эк}}(\text{NaOH})$, полученное в опыте 2.

Аналогично рассчитывается Δ и ϵ для T_{NaOH} .

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

При химических превращениях происходят глубокие качественные и количественные изменения в системе, которые сопровождаются поглощением или выделением энергии в различных формах. В большинстве случаев этой энергией является теплота. *Тепловым эффектом (изменение энтальпии) химической реакции* называется количество энергии, которое выделяется или поглощается при протекании данной химической реакции. Тепловой эффект относится к тому количеству вещества, которое указано в уравнении реакции. Если реакция протекает с выделением теплоты, то такая реакция называется *экзотермической*. Если реакция протекает с поглощением теплоты, то реакция называется *эндотермической*. Уравнение химических реакций, в которых приведены величины тепловых эффектов и указаны агрегатные состояния веществ, называются *термохимическими*.

Величина теплового эффекта реакции зависит от вида процесса, агрегатного состояния вещества, температуры и давления.

Например:



Тепловой эффект химической реакции (изменение энтальпии $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$) может быть рассчитан по уравнению реакции как разность между суммой стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^0(298 \text{ K})$) продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов этих веществ в уравнении реакции. Так, для реакции



$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(298 \text{ K}) &= \sum n_i \Delta_f H^0(298 \text{ K})_{\text{прод}} - \sum n_g \Delta_f H^0(298 \text{ K})_{\text{исход}} = \\ &= [c \Delta_f H^0(298 \text{ K}, C) + d \Delta_f H^0(298 \text{ K}, D)] - \\ &- [a \Delta_f H^0(298 \text{ K}, A) + b \Delta_f H^0(298 \text{ K}, B)]. \end{aligned}$$

Опыт 1. Определение стандартной энтальпии растворения соли

Растворение кристаллических солей представляет собой сложный процесс, зависящий от природы растворяемого вещества, растворителя и температуры раствора.

При растворении соли в воде протекают два основных процесса: эндотермический, связанный с физическим разрушением кристаллической решетки соли молекулами воды, и экзотермический, обусловленный химическим взаимодействием ионов растворенного вещества с молекулами воды и образованием гидратированных ионов. В зависимости от того, энергетический эффект какого процесса преобладает по абсолютной величине при растворении соли в воде, раствор будет охлаждаться или разогреваться.

Количественно процесс растворения солей оценивается стандартной энтальпией растворения ($\Delta_{\text{раств}} H^{\circ}(298 \text{ К})$) – изменение энтальпии растворения одного моля соли в большом количестве растворителя при стандартных условиях).

Цель работы: определить стандартную энтальпию растворения соли. Работу выполняют два студента.

Порядок выполнения работы

Получить соль, записать в отчет массу соли ($m_{\text{соли}}$) и массу стеклянных частей прибора ($m_{\text{ст}}$ – указана на штативе калориметра).

Работа проводится на приборе калориметре, схема которого изображена на рис. 4.1.

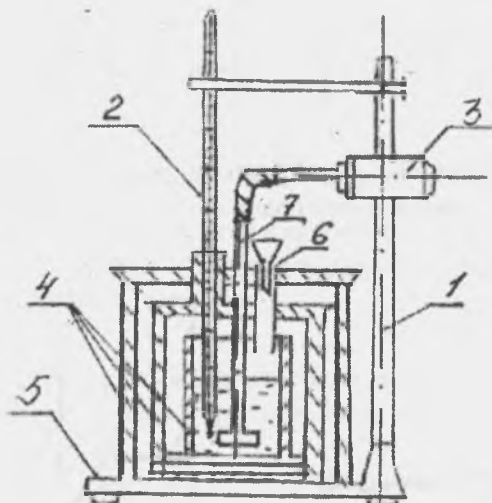


Рис. 4.1. Схема калориметра

Основными частями калориметра являются три емкости 4 – стаканы, вставленные один в другой. Внутренний стакан предназначен для растворения соли, два других – для термоизоляции. В крышке калориметра имеются три отверстия: для термометра 2, воронки 6 и мешалки 7.

На металлическом основании 5 калориметра установлена стойка 1 с кронштейнами для крепления термометра и электродвигателя мешалки 3.

Отмерить цилиндром и налить через воронку во внутренний стакан калориметра 200 см^3 дистиллированной воды, после чего воронку извлечь и заменить ее на воронку для сыпучих материалов.

Включить прибор в сеть. Тумблером «вкл» включить мешалку и с интервалом 0,5 мин произвести 5-6 измерений температуры воды до установления ее постоянного значения. Продолжая измерение температуры через каждые полминуты, всыпать через воронку в воду подготовленную навеску соли и произвести 10...12 измерений температуры через каждые 10 с.

Результаты измерений температуры во времени занести в таблицу:

τ , МИН								
t , °C								

По полученным данным построить график $t = f(\tau)$, откладывая по оси абсцисс время τ (мин), а по оси ординат – температуру t , °C (рис. 4.2).

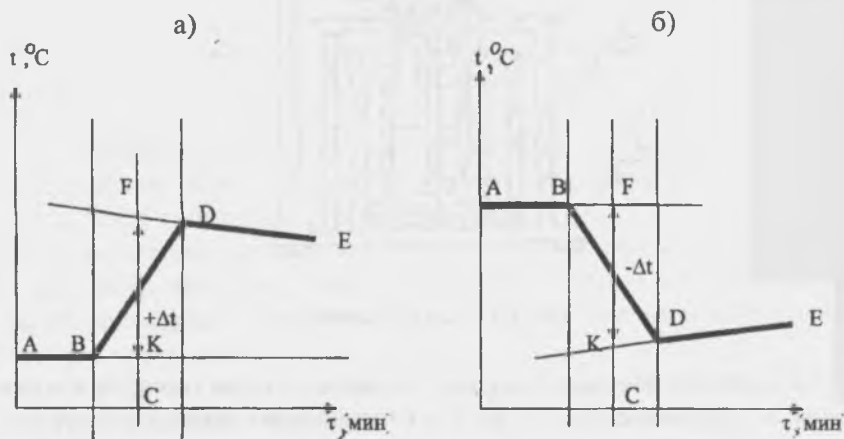


Рис. 4.2. Графический метод определения изменения температуры во время calorиметрического опыта:

а) экзотермическое растворение; б) эндотермическое растворение

Весь calorиметрический процесс делится на три периода:

- 1) предварительный (AB);
- 2) главный – процесс растворения соли (BD);
- 3) заключительный (DE).

После внесения всех опытных данных при экзотермическом растворении получается кривая $ABDE$ (см. рис. 4.2, а), а при эндотермическом растворении получатся кривая $ABDE$ (см. рис. 4.2, б). Время главного периода необходимо разделить пополам (точка C). Из точки C восстановить перпендикуляр и произвести экстраполяцию прямолинейных участков AB и DE на этот перпендикуляр. Отрезок между точками KF , выраженный в градусах, есть изменение температуры (Δt), вызванное процессом растворения.

На основании полученных данных по Δt рассчитать количество теплоты (Q_p), выделившейся или поглощенной в калориметре в процессе растворения соли, по формуле

$$Q_p = [C_{\text{ст}} \cdot m_{\text{ст}} + C_{\text{р-ра}} \cdot (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{соли}})] \cdot (\pm \Delta t),$$

где $m_{\text{ст}}$ – масса стеклянных частей прибора, г;

$C_{\text{ст}}$ – удельная теплоемкость стекла, равная 0,753 Дж/г·К;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды, г;

$m_{\text{соли}}$ – масса соли, г;

$C_{\text{р-ра}}$ – удельная теплоемкость раствора, равная 4,18 Дж/г·К;

$+\Delta t$ – изменение температуры при растворении соли ($t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}$), см. рис. 4.2, а;

$-\Delta t$ – изменение температуры при растворении соли ($t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}$), см. рис. 4.2, б.

Рассчитать стандартную энтальпию растворения соли $\Delta_{\text{раст}} H^0(298 \text{ K})$ по формуле

$$\Delta_{\text{раст}} H^0(298 \text{ K}) = -\frac{Q_p \cdot M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}} \cdot 1000}, \text{ кДж/моль},$$

где $M_{\text{соли}}$ – молярная масса соли, г/моль.

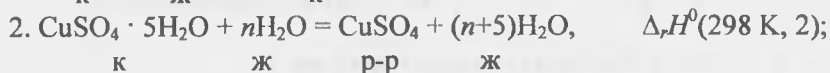
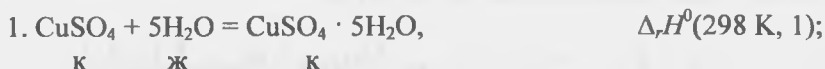
Полученный результат сравнить с теоретическим значением $\Delta_{\text{раст}} H^0(298 \text{ K})$ соли (спросить у преподавателя) и рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта.

Опыт 2. Определение изменения энтальпии гидратообразования сульфата меди

Изменением энтальпии гидратообразования называется количество тепла, которое выделяется при образовании одного моля твердого кристаллогидрата из одного моля твердой безводной соли и соответствующего количества воды.

Изменение энтальпии образования кристаллогидрата опытным путем определить невозможно. Его находят расчетным путем, основываясь на законе Гесса и калориметрических данных по теплотам растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды.

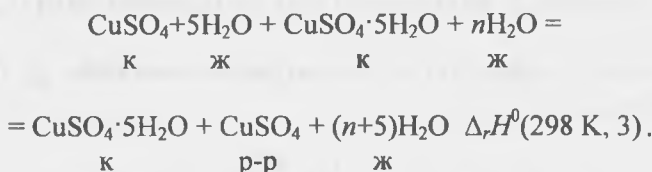
Процесс растворения безводной соли (CuSO_4) можно представить протекающим в две стадии:



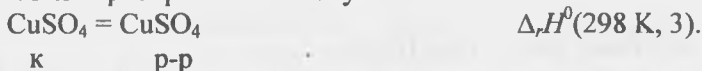
где $\Delta_r H^0(298 \text{ K}, 1)$ – энтальпия образования кристаллогидрата из безводной соли и воды;

$\Delta_r H^0(298 \text{ K}, 2)$ – энтальпия растворения кристаллогидрата.

Суммарный процесс, полученный путем сложения реакций 1 и 2, выразится уравнением



После преобразования получим



Это уравнение описывает процесс растворения безводной соли.

Согласно закону Гесса $\Delta_r H^0(298 \text{ K}, 3) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}, 1) + \Delta_r H^0(298 \text{ K}, 2)$, откуда $\Delta_r H^0(298 \text{ K}, 1) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}, 3) - \Delta_r H^0(298 \text{ K}, 2)$, т.е. измерив опытным путем энтальпии растворения безводной соли ($\Delta_r H^0(298 \text{ K}, 3)$) и кристаллогидрата ($\Delta_r H^0(298 \text{ K}, 2)$), можно рассчитать энтальпию образования кристаллогидрата из безводной соли и воды ($\Delta_r H^0(298 \text{ K}, 1)$).

Цель работы: определить изменение энтальпии гидратообразования сульфата меди. Работу выполняют два студента.

Порядок выполнения работы

Для проведения опыта получить две навески: первую – 7,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, вторую – 4,5 г безводной соли CuSO_4 . Отмерить цилиндром 300 мл воды для растворения CuSO_4 и 297 мл воды для

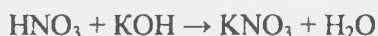
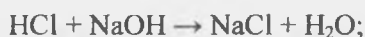
растворения навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Разница в 3 г соответствует количеству воды, которое содержится в 7,5 г кристаллогидрата.

Методика работы и расчета энтальпий растворения безводной соли и кристаллогидрата аналогична рассмотренной в опыте 1. Используя табличные данные, рассчитать теоретическое значение $\Delta_r H^0(298 \text{ K}, 1)$ и сравнить его с опытным. Определить относительную ошибку опыта.

Опыт 3. Определение изменения энтальпии реакции нейтрализации

Цель работы: определить изменение энтальпии реакции нейтрализации гидроксида натрия хлороводородной кислоты или гидроксида калия азотной кислоты.

Изменение энтальпии реакции нейтрализации есть количество тепла, которое выделяется при взаимодействии одного моля сильной кислоты с одним молем сильного основания. Продуктами реакции нейтрализации являются средние соли и вода. Равновесие практически полностью смещено в направлении образования продуктов реакции. Например:



или, в ионной форме:

$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ – полное ионно-молекулярное уравнение;

$\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{K}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ – полное ионно-молекулярное уравнение

Так как анионы сильных кислот и катионы сильных оснований не претерпевают изменений, реакция нейтрализации любой сильной кислоты сильным основанием сводится к одному и тому же процессу – образованию одного моля жидкой воды из гидратированных ионов водорода и гидроксид-ионов:

$\text{H}_x^+ + \text{OH}_x^- = \text{H}_2\text{O}_x$ – сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

По первому следствию из закона Гесса теплота нейтрализации может быть рассчитана из соотношения

$$\Delta_{\text{нейт}}H^0(298 \text{ К})_{\text{теор}} = \Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) -$$
$$- [\Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{H}_{\text{ж}}^+) + \Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{OH}_{\text{ж}}^-)],$$

где $\Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{H}_{\text{ж}}^+)$ и $\Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{OH}_{\text{ж}}^-)$ – теплоты образования гидратированных ионов H^+ и OH^- в растворе.

Так как из таблиц

$$\Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{H}_{\text{ж}}^+) = 0,$$

$$\Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{OH}_{\text{ж}}^-) = -228,9 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{а } \Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = 285,8 \text{ кДж/моль},$$

получаем

$$\Delta_{\text{нейт}}H^0(298 \text{ К})_{\text{теор}} = \Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) -$$
$$- \Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{OH}_{\text{ж}}^-) = -285,8 + 228,9 = -56,9 \text{ кДж}.$$

Порядок выполнения работы

Во внутренний стакан калориметра (см. рис. 4.1) отмерить цилиндром 150 см^3 1н раствора соляной или азотной кислоты и в отдельный стакан – 150 см^3 1н раствора щелочи. Выдержать растворы 5 минут для выравнивания температур. Затем подключить калориметр к сети, включить мешалку и измерять температуру растворов кислоты и щелочи через каждые 0,5 минуты в течение пяти минут. Затем через воронку быстро влить в раствор кислоты раствор щелочи и произвести 10...15 измерений температуры с интервалом 0,5 минуты. Полученные данные занести в таблицу.

τ , мин							
t , °C							

Для определения Δt построить график $t = f(\tau)$ (см. рис. 4.2, а). Зная Δt , рассчитать количество теплоты, выделившейся в результате реакции, по формуле

$$Q_p = [C_{ст} \cdot m_{ст} + C_{р-ра} \cdot m_{р-ра}] \cdot \Delta t,$$

где $C_{ст}$ – удельная теплоемкость стекла, равная 0,753 Дж/г·К;
 $m_{ст}$ – масса стеклянных частей прибора, г;
 $C_{р-ра}$ – удельная теплоемкость раствора, равная 4,18 Дж/г·К;
 $m_{р-ра}$ – масса раствора кислоты, г.
 Рассчитать теплоту нейтрализации:

$$\Delta_{\text{нейт}} H^0(298 \text{ K})_{\text{оп}} = - Q_p \cdot M_{\text{эк}}(\text{HCl}) / m_{\text{HCl}} \cdot 1000, \text{ кДж/моль},$$

где m_{HCl} – масса HCl г, участвующая в реакции нейтрализации.
 В 1000 см³ 1н раствора HCl содержится 36,5 г HCl.
 В 150 см³ 1н раствора HCl содержится m_{HCl} , г.

$$m_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot 150}{1000} = \frac{36,5 \cdot 150}{1000} = 5,475 \text{ г}.$$

Сравнить полученное значение $\Delta_{\text{нейт}} H^0(298 \text{ K})_{\text{оп}}$ с теоретической величиной $\Delta_{\text{нейт}} H^0(298 \text{ K})_{\text{теор}}$ и рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта.

Лабораторная работа № 5

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. В зависимости от типа химической реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. *Гомогенной* называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе). *Гетерогенные реакции* протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной.

Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. Так как отношение количества вещества к единице объема называется *концентрацией* (c), то скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции во времени. Единицы измерения скорости гомогенной реакции – моль/л · с.

Реакционным пространством гетерогенной реакции является площадь поверхности разделов фаз. Поэтому скорость гетерогенной реакции выражается в моль/см² · с.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализатора. Для реакций с участием твердых веществ скорость реакции зависит также и от степени измельчения, а для газов – от давления.

Скорость реакции, протекающей при постоянной температуре в гомогенной среде, согласно закону действия масс прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

Так, для гомогенной реакции, идущей в одну стадию и записанной в общем виде как



закон действия масс имеет следующее выражение:

$$V = kc_A^m \cdot c_B^n, \text{ моль/л} \cdot \text{с},$$

где V – скорость гомогенной химической реакции;

k – константа скорости;

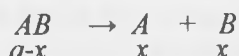
c_A и c_B – молярные концентрации реагирующих веществ A и B ;
 m , n – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, в ходе реакции обычно не изменяются, поэтому их не включают в уравнение закона действующих масс.

Скорость химической реакции определяется путем изменения концентраций веществ, участвующих в лимитирующей стадии процесса (если реакция протекает в несколько стадий).

Скорость реакции является первой производной от концентрации по времени, а ее связь с концентрациями реагирующих веществ будет зависеть от порядка реакции.

Выражение для скорости реакции первого порядка



запишется в следующем виде: $V = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x)$,

где k_1 – константа скорости реакции первого порядка при данной температуре;

a – начальная концентрация вещества AB ;

$(a - x)$ – концентрация вещества AB через время τ .

После интегрирования получаем

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{или} \quad k_1 = \frac{2,303}{\phi} \lg \frac{a}{a-x}, \text{ с}^{-1} \quad (5.1)$$

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется *правилом Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается примерно в 2...4 раза:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}},$$

где V_{T_1} – скорость реакции при начальной температуре (T_1);

V_{T_2} – скорость реакции при конечной температуре (T_2);

γ – температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 °С.

Зависимость константы скорости реакции от энергии активации и от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{\text{акт}}}{RT}};$$

где k – константа скорости реакции;

A – предэкспоненциальный множитель или фактор частоты;

e – основание натурального логарифма;

$E_{\text{акт}}$ – энергия активации – избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для перехода в активное состояние, чтобы их соударения были эффективными, кДж/моль;

R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль · К;

T – абсолютная температура, К.

Уравнение Аррениуса для температур T_1 и T_2 после преобразований может быть записано в форме, удобной для вычислений энергии активации:

$$E_{\text{акт}} = 2,3R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}.$$

Константа скорости гетерогенной реакции определяется количеством жидкого или газообразного вещества (в молях), прореагировавшего на единице поверхности твердой фазы в единицу времени при концентрации жидкого или газообразного вещества, равной 1 моль/л.

Величина константы скорости гетерогенной реакции определяется по уравнению

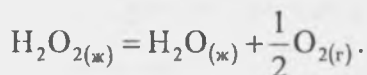
$$k = \frac{n}{\tau c f}, \quad (5.2)$$

где n – количество газообразного или жидкого вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в процессе реакции за время опыта, моль;

τ – продолжительность опыта, мин;
 c – средняя концентрация жидкого или газообразного вещества;
 f – общая поверхность твердой фазы, см^2 .

Опыт 1. Кинетика разложения пероксида водорода

Цель работы: определить значения константы скорости, энергии активации и температурного коэффициента скорости разложения пероксида водорода:



Работу выполняют два студента.

Порядок выполнения работы

Исследования проводить при двух различных температурах. Одна группа студентов выполняет опыт при комнатной температуре, вторая – при температуре, на 20° превышающей комнатную. Температуру поддерживать постоянной в течение всего опыта и точно замерять ее с помощью термометра, помещенного в колбу или стакан с водой 4, где находится пробирка 1 с реагирующими веществами (рис. 5.1). Проверить прибор на герметичность.

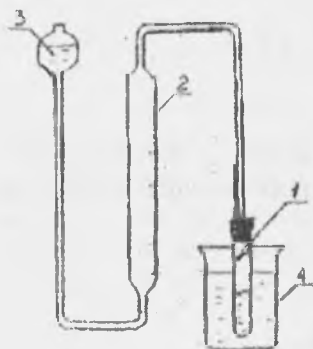


Рис. 5.1. Схема прибора для определения константы скорости гомогенной реакции

Установить на одном уровне жидкости в бюретке 2 и уравнительном сосуде 3. В пробирку 1 налить 5 см^3 $0,03 \text{ M}$ раствора FeCl_3 (катализатор) и 1 см^3 $7,5\%$ -го раствора H_2O_2 . Быстро закрыть пробирку пробкой и, тщательно перемешав смесь, отметить время начала реакции. Одна группа студентов помещает пробирку в колбу без воды, другая – в стакан с теплой водой. По мере выделения кислорода уровень воды в газоизмерительной бюретке 2 будет понижаться. Замеры количества выделившегося кислорода необходимо проводить через 2; 4; 6; 8 и 10 минут от начала реакции для комнат-

ной температуры и через 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 минут для температуры, на 20° превышающей комнатную. Замеры проводить при совмещении уровней воды в бюретке 2 и уравнительном сосуде 3.

Для завершения реакции пробирку перенести в стакан с горячей водой (60 °С). Выдержать в нем реакцию смесь 10 минут до полного разложения H_2O_2 . Затем охладить пробирку до комнатной температуры и измерить объем выделившегося кислорода при полном разложении H_2O_2 , совместив уровни в бюретке 2 и уравнительном сосуде 3.

Результаты опыта занести в таблицу.

Время от начала реакции t , мин	Количество выделившегося кислорода x , см^3	Количество O_2 , выделившегося при полном разложении H_2O_2 , см^3	$\lg \frac{a}{a-x}$	K

По данным таблицы используя формулу (5.1), рассчитать значения $k_1, k_2, k_3, \dots, k_n$, а затем $k_{\text{ср}}$ по формуле

$$k_{\text{ср}} = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + \dots + k_n}{n}$$

По средним значениям константы скорости $k_{\text{ср}}$ при комнатной температуре (T_1) и температуре, на 20 °С превышающей комнатную (T_2), используя уравнение

$$E = 2,3R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}},$$

рассчитать значение энергии активации процесса разложения H_2O_2 .

Получив значения k_1 и k_2 , рассчитать температурный коэффициент скорости γ по уравнению

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma \frac{T_2 - T_1}{10}$$

Опыт 2. Кинетика гетерогенной реакции

Цель работы: определить константу скорости гетерогенной реакции. Работу выполняют два студента.

Порядок выполнения работы

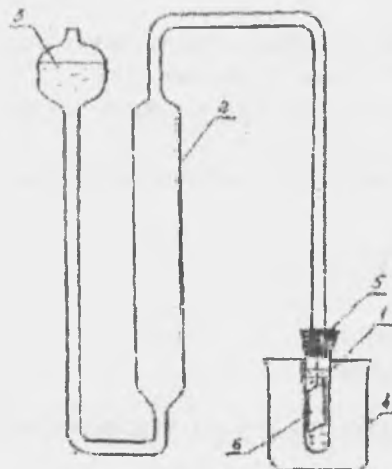


Рис. 5.2. Схема прибора для определения константы скорости гетерогенной реакции

Собрать прибор (рис. 5.2). В реакционную пробирку 1 налить 25 см³ 2М раствора соляной кислоты. Проверить прибор на герметичность. Записать начальное показание уровня воды в бюретке 2 при соответствующем положении уравнивающего сосуда 3. Поверхность цинковой пластинки предварительно измерить. Закрыть пробирку пробкой 5, прижав нить так, чтобы пластинка 6 погрузилась в раствор, не касаясь дна. Реакционную пробирку поместить в пустой стакан 4 (комнатная температура). С помощью секундомера зафиксировать время начала реакции. Опыт закончить, когда большая часть бю-

ретки (20...25 см³) будет заполнена водородом. Зафиксировать время окончания эксперимента и определить объем выделившегося водорода, совместив уровни воды в бюретке 2 и уравнительном сосуде 3.

Экспериментальные данные:

f – общая поверхность цинковой пластинки, см²;

V_{H_2} – объем водорода, выделившегося при условиях опыта, см³;

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

T – температура опыта (по термометру), К;

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм рт. ст. (табл. 2.1);

τ – продолжительность опыта, мин.

Полученный объем водорода V_{H_2} пересчитать на нормальные условия по объединенному уравнению газового состояния:

$$V_{0(H_2)} = \frac{V_{H_2} \cdot T_0 (p - p_{H_2O})}{T \cdot p_0},$$

где V_0 – объем выделившегося водорода при нормальных условиях, см³;
 T_0 – температура при нормальных условиях, равная 273 К;
 P_0 – атмосферное давление при нормальных условиях, равное 760 мм рт.ст.

Рассчитать количество кислоты (в молях), вступившей в реакцию за время опыта:



$$n_{HCl} = 2 \cdot \frac{V_{0(H_2)}}{22400}.$$

Определить концентрацию соляной кислоты (моль/л) за время опыта

$$c = \frac{c_{HCl(исх)} + c_{HCl(кон)}}{2},$$

где $c_{HCl(исх)}$, $c_{HCl(кон)}$ – исходная и конечная концентрации HCl, моль.

$$c_{HCl(исх)} \frac{25 \cdot 2}{1000} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

$$c_{HCl(кон)} = c_{HCl(исх)} - n_{HCl}.$$

Используя полученные данные, рассчитать константу скорости гетерогенной реакции (5.3) по уравнению (5.2):

$$k = \frac{n}{\tau c f}, \frac{\text{л}}{\text{см}^2 \cdot \text{мин}},$$

Лабораторная работа № 6

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическое равновесие – это такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Для обратимой реакции



константа химического равновесия

$$K_C = \frac{[C]^p [D]^g}{[A]^m [B]^n}.$$

В обратимых химических реакциях равновесие устанавливается в тот момент, когда отношение произведения концентраций продуктов, возведенных в степени стехиометрических коэффициентов, к произведению концентраций исходных веществ, также возведенных в соответствующие степени, равно некоторой постоянной величине, называемой константой равновесия. Чем больше значение константы равновесия химической реакции, тем больше выход продуктов реакции.

Константа химического равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры. Концентрации реагирующих веществ, при которых устанавливается равновесие, называются *равновесными*. Изменение внешних условий (концентрации, температуры, давления) вызывает смещение химического равновесия и переход в новое равновесное состояние. Направление смещения химического равновесия определяется *принципом* Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, производить какое-либо внешнее воздействие (изменять температуру, давление, концентрацию), то в этой системе самопроизвольно возникают процессы, стремящиеся ослабить произведенное воздействие.

Цель работы: определить константу равновесия реакции



Три пары студентов выполняют работу при комнатной температуре, а остальные – при температуре, на 20 °С превышающей комнатную.

Определение константы равновесия реакции при двух температурах

Порядок выполнения работы

По указанию преподавателя в мерную колбу емкостью 50 см³ отмерить из бюреток заданные равные объемы: 0,02 М раствора хлорида железа (III) и 0,01 М раствора роданида аммония. Затем дистиллированной водой довести объем колбы до метки.

Образующийся в результате реакции роданид железа придает раствору красную окраску, интенсивность которой будет зависеть от его концентрации. Это дает возможность для изучения равновесия применить колориметрический метод с использованием фотоэлектроколориметра.

Тщательно перемешать полученный раствор и для установления в системе химического равновесия оставить его на 15 минут при комнатной температуре. Трем парам студентов полученный раствор нагреть на водяной бане до температуры, на 20 °С превышающей комнатную, и выдержать его при этой температуре 10 минут. В фотоколориметрическую кювету (10 мм) полученный раствор налить до метки и измерить его оптическую плотность на фотоколориметре с синим светофильтром, $\lambda = 440$ нм (рис. 6.1).

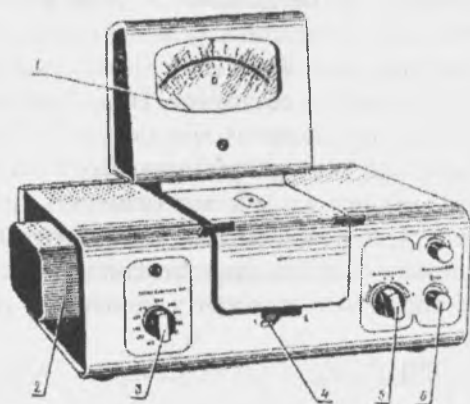


Рис. 6.1. Схема фотоколориметра

Порядок работы на приборе следующий. После установления требуемой длины волны l установить минимальную чувствительность колориметра на шкале. Для этого ручку 2 («чувствительность») установить в положение «1» черной шкалы, ручку 3 («установка 100 грубо») – в крайнее левое положение. В предварительно открытый кюветодержатель 4 установить кюветы с водой и исследуемым раствором. В световой пучок поместить кювету с водой. Закрыть крышку кюветного отделения. Ручками 2 и 3 установить отсчет «О» по нижней шкале колориметра 5. Затем поворотом ручки 6 кювету с водой заменить кюветой с исследуемым раствором. Произвести отсчет по шкале оптической плотности. Измерения проводить 3-4 раза и окончательное значение определить как среднее арифметическое из полученных значений.

Для расчета константы равновесия необходимо знать равновесные концентрации всех веществ.



Исходная концен-

трация, моль/л $C_{0(\text{FeCl}_3)}$ $C_{0(\text{NH}_4\text{CNS})}$ 0 0

Прореагировало, моль/л x образовалось, моль/л $3x$ x $3x$

Равновесные кон-

центрации, моль/л $C_{0(\text{FeCl}_3)} - x$ $C_{0(\text{NH}_4\text{CNS})} - 3x$ x $3x$

Тогда
$$K_c = \frac{[x][3x]^3}{[C_{0(\text{FeCl}_3)} - x][C_{0(\text{NH}_4\text{CNS})} - 3x]^3} \quad (6.2)$$

Исходные концентрации хлорида железа (III) – $C_{0(\text{FeCl}_3)}$ и роданида аммония $C_{0(\text{NH}_4\text{CNS})}$ после разбавления определить по формулам:

$$C_{0(\text{FeCl}_3)} = \frac{0,02 \cdot V_{\text{FeCl}_3}}{50}, \text{ моль/л;}$$

$$c_{0(\text{NH}_4\text{CNS})} = \frac{0,01 \cdot V_{\text{NH}_4\text{CNS}}}{50}, \text{ моль/л,}$$

где 0,02 и 0,01 – исходные молярные концентрации FeCl_3 и NH_4CNS до разбавления, моль/л;

V_{FeCl_3} и $V_{\text{NH}_4\text{CNS}}$ – объемы взятых для опыта по указанию преподавателя растворов FeCl_3 и NH_4CNS , см^3 ;

50 – объем мерной колбы, см^3 .

Равновесная концентрация роданида железа $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$, моль/л, определяется по калибровочному графику (рис. 6.2) исходя из определенной ранее на фотоколориметре оптической плотности приготовленного раствора.

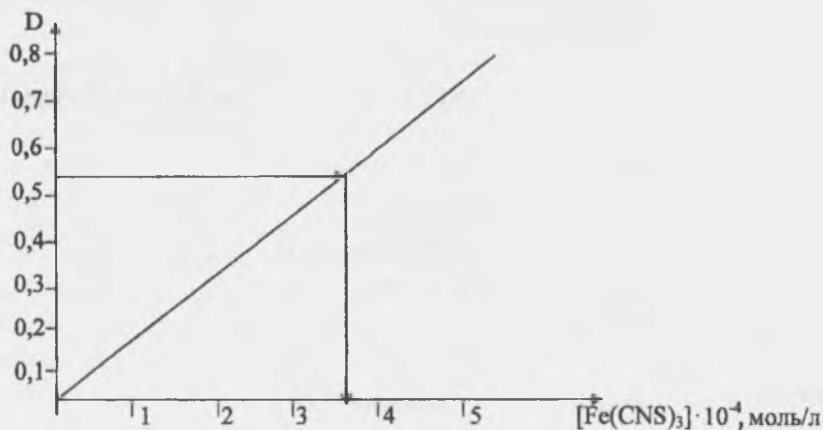


Рис. 6.2. Калибровочный график для определения равновесной концентрации роданида железа (III)

Используя рассчитанные значения равновесных концентраций исходных веществ $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$ и $[\text{NH}_4\text{Cl}]$, определить величину константы равновесия по формуле (6.2). На основании полученных результатов сделать вывод о влиянии концентрации исходных веществ и температуры на величину константы равновесия, заполнив табл. 6.1. Определить направления смещения равновесия при увеличении температуры и указать, к какому виду (экзо- или эндотермическому процессу) относится данная реакция.

Экспериментальные данные

№ пар сту- дентов	Исходные концентрации, моль/л		Константа равновесия при температуре	
	FeCl ₃	NH ₄ CNS	комнатной, °C, K _{c1}	Комнатной + +20 °C, K _{c2}
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

На основании значений двух констант равновесия при двух температурах определить $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$ и $\Delta_r S^0(298 \text{ K})$ реакции (6.3), решая систему двух уравнений

$$\begin{cases} -19,15 T_1 \lg K_{c_1} = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) - T_1 \Delta_r S^0(298 \text{ K}); \\ -19,15 T_2 \lg K_{c_2} = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) - T_2 \Delta_r S^0(298 \text{ K}). \end{cases}$$

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АНТИФРИЗА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ

Антифризы (жидкости, замерзающие при отрицательных температурах) применяются в системах охлаждения автомобильных, авиационных и тракторных двигателей при температуре окружающего воздуха от -75 до 0 °С. Антифризы получают путем растворения в воде некоторых органических веществ (например, этиленгликоля, глицерина и др.) и антикоррозийных добавок (декстрина, гидрофосфата или молибдата натрия). Маркировка антифризов определяется температурой их замерзания. Для зон с умеренным климатом рекомендуется антифриз А-40, замерзающий при температуре -40 °С, для северных районов – антифриз А-65 и др.

Наиболее распространенным антифризом в настоящее время является водный раствор этиленгликоля ($\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$) с соответствующими добавками. *Этиленгликоль* – бесцветная вязкая жидкость с температурой кипения 198 °С и температурой замерзания -12 °С.

Действие антифризов основано на криоскопическом законе Рауля, согласно которому понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора пропорционально моляльности растворенного вещества $C_m(\text{В})$, моль/кг:

$$\Delta t = t_0 - t_{\text{зам.р-ра}} = K_{\text{T}}^{\text{H}_2\text{O}} C_m(\text{В}) = K_{\text{T}}^{\text{H}_2\text{O}} \frac{m_{\text{В}} \cdot 1000}{M_{\text{В}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где t_0 – температура замерзания чистого растворителя (воды);

$t_{\text{зам.р-ра}}$ – температура замерзания раствора;

$C_m(\text{В})$ – моляльность растворенного вещества, моль/кг;

$K_{\text{T}}^{\text{H}_2\text{O}}$ – криоскопическая константа воды, равная $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$;

$m_{\text{В}}$ – масса растворенного вещества, г;

$M_{\text{В}}$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса растворителя (воды), г.

На рис. 7.1 приведена диаграмма состояния водного раствора этиленгликоля. Из диаграммы следует, что наиболее низкую температуру замерзания ($-75\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеет раствор с массовой долей этиленгликоля 67 % массы.

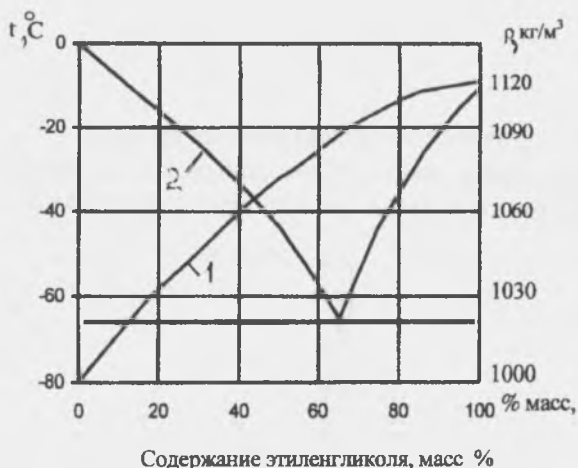


Рис. 7.1. Диаграмма состояния водных растворов этиленгликоля:

1 – кривая плотности растворов;

2 – кривая температуры замерзания растворов

Цель работы: приготовить раствор антифриза заданной концентрации и определить температуру его замерзания. Работу выполняют два студента.

Порядок выполнения работы

Рассчитать необходимые объемные соотношения этиленгликоля и воды для приготовления 20 г одного из предложенных преподавателем растворов антифриза с массовой долей этиленгликоля в %: 1, 2, 3, 5. Плотность исходного этиленгликоля составляет $1,114\text{ г/см}^3$.

$$m_{\text{эт}} = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot \omega_{\text{эт}}}{100}, \text{ Г};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{эт}}, \text{ Г};$$

$$V_{\text{эт}} = \frac{m_{\text{эт}}}{\rho_{\text{эт}}}, \text{ см}^3;$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ см}^3.$$

Расчет представить преподавателю для проверки.

Для определения температуры замерзания применяют прибор, называемый криоскопом. Схема прибора приведена на рис. 7.2.

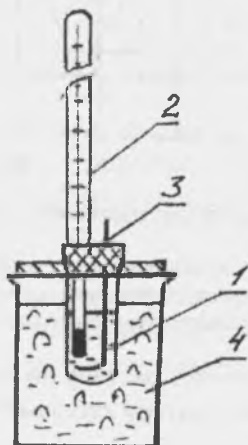


Рис. 7.2. Криоскоп

Прибор состоит из реакционной пробирки 1, куда помещается исследуемый раствор. Пробирка закрывается пробкой, в которую вставляются термометр 2 с ценой деления $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и мешалка 3.

Реакционная пробирка с термометром и мешалкой помещается в стакан 4 с охлаждающей смесью. Для проведения эксперимента в реакционную пробирку 1 отмерить с помощью бюретки рассчитанный объем этиленгликоля.

Затем из другой бюретки добавить рассчитанный объем воды, тщательно перемешать раствор. Закрыть пробирку пробкой с термометром и мешалкой.

Опустить пробирку с раствором в охлаждающую смесь и, непрерывно помешивая мешалкой раствор, наблюдать за изменением его температуры. Начиная примерно с $+1\text{ }^{\circ}\text{C}$ отмечать показания термометра через каждые 10 секунд. Полученные данные занести в таблицу.

Экспериментальные данные

τ, c	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t, ^{\circ}\text{C}$										

Построить график зависимости изменения температуры раствора от времени – кривую охлаждения (рис. 7.3 а, б). Полученный график может иметь вид а или б.



Рис. 7.3. Кривые охлаждения

а) АВ – линия охлаждения жидкости; линия ВС – процесс кристаллизации, линия CD – охлаждение кристаллической фазы;

б) – линия АВ' – охлаждение жидкости, В'ЕВ – линия переохлаждения жидкости, линия ВС – процесс кристаллизации, линия CD – охлаждение кристаллической фазы

Определить по графику температуру замерзания раствора $t_{\text{зам.р-ра}}$.

Используя закон Рауля, рассчитать теоретическую температуру замерзания раствора антифриза по уравнению

$$t_{\text{зам.р-ра(теор)}} = 0 - \Delta t_{\text{зам}} = -K_T^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{m_{\text{эт}} \cdot 1000}{M_{\text{эт}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Найти абсолютную и относительную погрешности эксперимента.

Приготовленный раствор антифриза сдать лаборанту.

Лабораторная работа №8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

При растворении в воде электролиты подвергаются электролитической диссоциации, т.е. *сильные* электролиты полностью распадаются на ионы – катионы и анионы. Электролиты, диссоциирующие в растворах не полностью, называются *слабыми*. В таких растворах устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами электролита и ионами, образовавшимися в результате диссоциации. Например, в водном растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие:



$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Степень диссоциации электролита (α) есть отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к числу молекул электролита, введенных в раствор. Константа и степень диссоциации связаны соотношением

$$K_c = \alpha^2 c_B / (1 - \alpha) \quad (\text{закон разбавления Оствальда}).$$

$$\text{Если } \alpha \text{ мало, то } (1 - \alpha) \approx 1. \text{ Тогда } K_c = \alpha^2 c_B, \quad (8.1)$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c_B}},$$

где c_B – молярная концентрация электролита, моль/л.

Растворы и расплавы электролитов относятся к проводникам второго рода. Электрический ток в этом случае является следствием движения ионов в электрическом поле.

Электрическая проводимость q есть величина, обратная сопротивлению (R), она выражается формулой

$$q = \frac{1}{R}, \text{ Ом}^{-1}.$$

Удельное электрическое сопротивление ρ можно определить из уравнения

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где l – длина, см;

S – поперечное сечение любого проводника, в том числе и электролита, см^2 .

Удельная электрическая проводимость (σ) – физическая величина, обратная удельному электрическому сопротивлению (ρ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Молярная электрическая проводимость (λ_m) раствора, содержащего электролит, равна отношению удельной электрической проводимости (σ) к молярной концентрации вещества c_B :

$$\lambda_m = \frac{\sigma \cdot 1000}{c_B}, \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (8.2)$$

Молярная электрическая проводимость раствора повышается с его разбавлением, так как при одинаковой массе электролита между электродами увеличивается число ионов за счет повышения степени диссоциации. При бесконечном разбавлении молярная электрическая проводимость стремится к предельному значению λ_∞ , так как степень разбавления стремится к единице.

Определив молярную электрическую проводимость раствора при данной концентрации и при бесконечном разбавлении, можно вычислить степень диссоциации по формуле

$$\alpha = \frac{\lambda_m}{\lambda_\infty}. \quad (8.3)$$

Цель работы: определить степень и константу диссоциации и рН раствора уксусной кислоты.

Порядок выполнения работы

Собрать прибор, рис. 8.1. Прибор для определения электропроводности растворов состоит из деревянного штатива 1, на котором размещено шесть стаканов 2. В каждый стакан погружены угольные электроды, соединенные с электрическим блоком. Блок состоит из двух трансформаторов, выпрямителей и балластных сопротивлений. Прибор работает следующим образом. При включении тумблера «Сеть» 3 напряжение подается на силовой трансформатор, вторичная обмотка которого обеспечивает необходимое напряжение на электродах, погруженных в раствор. Ток с электродов поступает на согласующий трансформатор тока, напряжение со вторичной обмотки подается на выпрямитель и через кнопку «Измерение» 4 поступает на зажимы гальванометра 5, который непосредственно измеряет величину электропроводности. Изменение напряжения на электродах осуществляется переключателем «Электропроводность» 6. Подключение исследуемых растворов к схеме осуществляется переключателем «Растворы» 7.

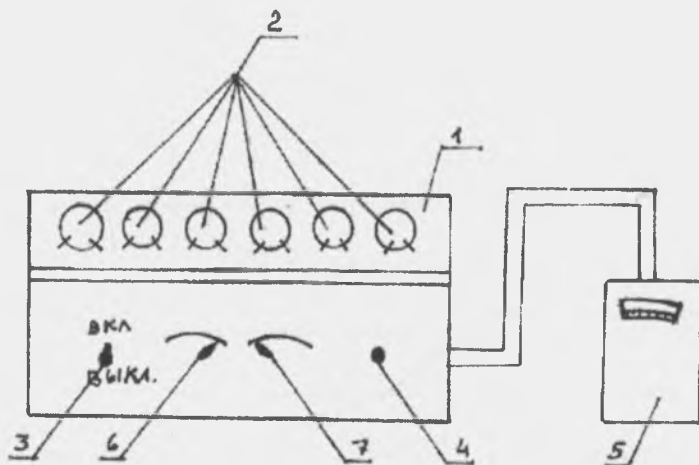


Рис. 8.1. Прибор для определения электропроводности растворов

Каждой паре студентов в один из шести стаканов налить до метки раствор уксусной кислоты заданной концентрации. Установить стаканы в штатив, опустить в раствор каждого стакана электроды и подключить их к прибору. Поставить переключатель «Электропроводность» *б* в положение $10^{-3} \dots 10^{-2}$. Переключатель «Растворы» *7* установить в положение, соответствующее номеру стакана с раствором, электрическая проводимость которого измеряется. Нажать кнопку «Измерение» *4* и отметить на гальванометре *5* число делений (*n*), на которое отклоняется стрелка гальванометра. После снятия показаний гальванометра отпустить кнопку *4*. Аналогично провести измерение электропроводности растворов в остальных стаканах. После завершения измерений во всех стаканах выключить прибор тумблером «Сеть» *3*.

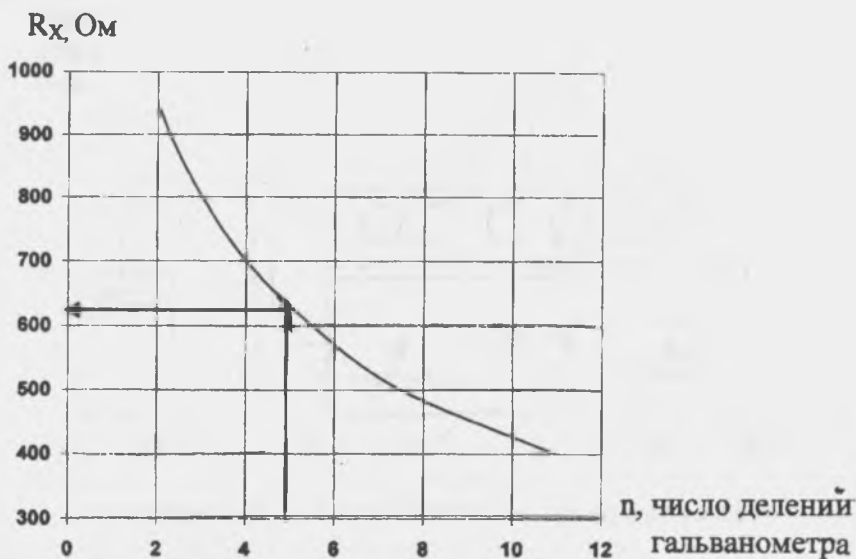


Рис. 8.2. Градуировочный график

По градуировочному графику (см. рис. 8.2) определить сопротивление раствора R_x и рассчитать следующие величины:

- 1) удельную электрическую проводимость

$$\sigma = \frac{K}{R_x}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$

где K – постоянная сосуда ($K = 0,271$);

- 2) молярную электрическую проводимость λ_m по формуле (8.2);

- 3) степень диссоциации уксусной кислоты α по формуле (8.3) (молярную электрическую проводимость уксусной кислоты при бесконечном разбавлении (λ_∞) принять равной $390,7 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$);

- 4) константу диссоциации уксусной кислоты K_c по формуле (8.1);

- 5) pH раствора слабого электролита по формуле

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

В свою очередь $[H^+]$ определить по формуле

$$[H^+] = c_B \cdot \alpha \cdot n_{H^+}$$

где n_{H^+} – число ионов H^+ , образующихся при диссоциации одной молекулы уксусной кислоты. Результаты измерений и вычислений занести в таблицу.

Экспериментальные данные, полученные при изучении раствора уксусной кислоты

№ опыта	Концентрация р-ра, моль/л	Сопротивление р-ра, R_x , Ом	Степень диссоциации кислоты, α %	pH раствора,	K_C
1	1/6				
2	1/8				
3	1/12				
4	1/16				
5	1/24				
6	1/32				
7	1/40				

Сделать вывод о зависимости K_C от концентрации растворов уксусной кислоты. Сравнить значение K_C с табличной величиной и рассчитать ошибку опыта.

Лабораторная работа №9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

В насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается равновесие между осадком (твёрдой фазой) и ионами электролита в растворе:



Произведение концентраций ионов в степенях их стехиометрических коэффициентов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе называется *произведением растворимости* (ПР) и при данной температуре есть величина постоянная.

Следовательно, $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$.

Следует отметить, что процесс растворения (9.1) – это процесс, обратный процессу образования осадка:



Определив константу равновесия реакции образования осадка (уравнение (9.2))

$$K_c = \frac{1}{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]},$$

можно найти произведение растворимости по уравнению

$$\text{ПР} = \frac{1}{K_c}. \quad (9.3)$$

Константа равновесия реакции (9.2) связана с термодинамическими характеристиками:

$$K_c = \frac{\Delta_r H^0(298\text{ K}) - T \cdot \Delta_r S^0(298\text{ K})}{-2,3 \cdot 8,314 \cdot T}$$

Цель работы: определить произведение растворимости трудно-растворимого вещества. Работу выполняют два студента.

Порядок выполнения работы

Получить у лаборанта растворы веществ для синтеза малорастворимого осадка: Na_2SO_4 и BaCl_2 ($\text{BaSO}_4 \downarrow$); NiSO_4 и NaOH ($\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$); CoSO_4 и NaOH ($\text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$); MnCl_2 и NaOH ($\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$); FeCl_3 и NaOH ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$). Записать реакцию образования осадка в молекулярном и ионном виде.

Налить 100 мл указанного преподавателем раствора во внутренний стакан калориметра. Провести измерение температуры этого раствора в течение 5 минут через каждые 30 секунд. *Раствор при этом следует перемешивать стеклянной мешалкой.* Затем прилить 100 мл другого раствора и продолжать измерение температуры еще 10 минут, пока она не стабилизируется. Результаты измерений температуры во времени заносятся в таблицу (табл. 9.1).

Т а б л и ц а 9.1

Экспериментальные данные

τ , мин						
t , °C						

По полученным данным построить график, откладывая по оси абсцисс время τ , мин, а по оси ординат – температуру t , °C (рис. 9.1).

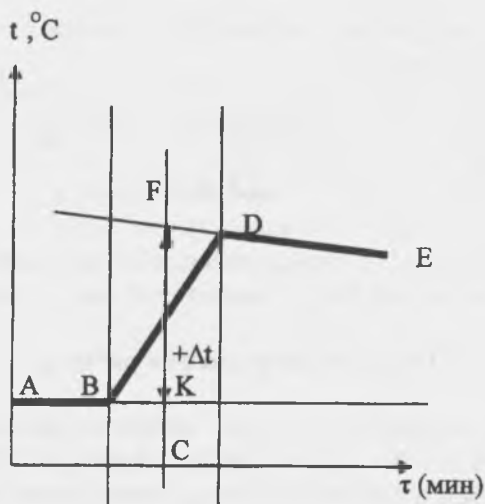


Рис. 9.1. Графический метод определения изменения температуры во время calorиметрического опыта

Весь calorиметрический процесс делится на три периода:

- 1) предварительный (AB);
- 2) главный – процесс осаждения соли (BD);
- 3) заключительный (DE).

После нанесения всех опытных данных при экзотермическом процессе образования осадка (см. рис. 9.1) на графике получается кривая ABDE. Время главного периода разделить пополам (точка C). Из точки C восстановить перпендикуляр и произвести экстраполяцию прямолинейных участков AB и DE на этот перпендикуляр. Отрезок между точками KF, выраженный в градусах, есть изменение температуры Δt , вызванное процессом образования осадка.

На основании полученных данных по Δt рассчитать изменение энтальпии в процессе образования осадка по формуле

$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \frac{(m_{\text{ст}} \cdot C_{\text{ст}} + m_{\text{р-ра}} \cdot C_{\text{р-ра}}) \cdot \Delta t \cdot M_{\text{В}}}{m_{\text{В}} \cdot 1000}, \text{ кДж/моль},$$

где $m_{\text{ст}}$ – масса стеклянных деталей, участвующих в процессе теплообмена, г;

$C_{\text{ст}}$ – удельная теплоемкость стекла, равная 0,753 Дж/г·К;

$m_{p-ра}$ – масса раствора, г;

$C_{p-ра}$ – удельная теплоемкость раствора, равная 4,18 Дж/г·К;

Δt – изменение температуры в процессе опыта, °С;

M_B – молярная масса осажденного вещества, г/моль;

m_B – масса осажденного вещества, г (табл. 9.2).

Масса раствора рассчитывается по формуле

$$m_{p-ра} = V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2,$$

где V_1 и V_2 – объемы растворов, взятых для осаждения, мл;

ρ_1 и ρ_2 – плотность этих растворов, г/см³ (табл. 9.2).

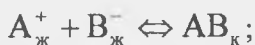
Т а б л и ц а 9.2

Массы осаждаемых веществ и плотность растворов,
взятых для осаждения

Вещество осадка	BaSO ₄	Ni(OH) ₂	Co(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Fe(OH) ₃		
	Масса осадка, г	10	5	5	5	5	4
Плотность растворов, взятых для осаждения, г/см ³	BaCl ₂ $\rho = 1,072$	NaOH $\rho = 1,065$	NaOH $\rho = 1,065$	NaOH $\rho = 1,065$	NaOH $\rho = 1,063$	NaOH $\rho = 1,045$	NaOH $\rho = 1,025$
	Na ₂ SO ₄ $\rho = 1,05$	NiSO ₄ $\rho = 1,081$	CoSO ₄ $\rho = 1,078$	MnCl ₂ $\rho = 1,036$	FeCl ₃ $\rho = 1,058$	FeCl ₃ $\rho = 1,044$	FeCl ₃ $\rho = 1,025$

Определить расчетным путем $\Delta_r S^0$ реакции $A^+ + B^- \rightleftharpoons AB$ как разницу между стандартным значением энтропии осадка (продукта реакции) и суммой стандартных значений энтропии ионов, находящегося с ним в динамическом равновесии.

В общем виде



$$\Delta_r S^0(298 \text{ K}) = S^0(298 \text{ K}; AB) - \\ - [S^0(298 \text{ K}; A^+) + S^0(298 \text{ K}; B^-)].$$

Значения стандартных энтропий ионов и малорастворимых веществ приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3

Значения стандартных энтропий

Вещество	BaSO ₄	Ni(OH) ₂	Co(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Fe(OH) ₃		
S ⁰ (298 К), Дж/моль·К	131,67	56,46	82,00	88,24	105,00		
Ионы	Ba ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	OH ⁻
S ⁰ (298 К), Дж/моль·К	12,54	-123,00	-111,70	-79,00	-293,30	17,14	-10,54

Подставить экспериментально определенное значение $\Delta_r H^0$ (298 К) и T , а также расчетное значение $\Delta_r S^0$ (298 К) в формулу

$$\Delta_r H^0(298 \text{ К}) - T \cdot \Delta_r S^0(298 \text{ К}) = -2,3 RT \lg K_c,$$

откуда

$$\lg K_c = \frac{\Delta_r H^0(298 \text{ К}) - T \Delta_r S^0(298 \text{ К})}{-2,3 RT},$$

$$K_c = 10^{\frac{\Delta_r H^0(298 \text{ К}) - 1000 - 298 \cdot \Delta_r S^0(298 \text{ К})}{-2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}}$$

Определив K_c , по формуле (9.3) рассчитать значение ПР для труднорастворимого вещества и сравнить его с табличным значением, рассчитать относительную ошибку опыта.

Лабораторная работа №10

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролизом солей называют процесс обменного взаимодействия соли с водой с образованием малодиссоциированного соединения. При этом меняется pH среды. В реакцию с водой вступают катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. Если эти ионы многозарядны (Fe^{3+} , Cu^{2+} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-}), то в результате гидролиза образуется *гидроксокатион* $(\text{MeOH})^{n+}$ или *гидроанион* $(\text{HR})^{n-}$ (первая ступень гидролиза). Гидролиз солей как равновесный процесс характеризуется константой гидролиза K_r и степенью гидролиза h . *Степень гидролиза* есть отношение числа прогидролизированных молекул к общему числу растворенных молекул соли. Степень гидролиза рассчитывается из соотношения

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{c_B}}, \text{ моль/л,}$$

где c_B – молярная концентрация соли, моль/л;

K_r – константа гидролиза.

Глубина протекания процесса гидролиза определяется природой соли. Степень гидролиза зависит от природы соли, температуры и концентрации раствора.

Количественной мерой гидролиза, как и любого химического взаимодействия, является работа реакции гидролиза или изменение энергии Гиббса:

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) - T \Delta_r S^0(298 \text{ K}) = -2,3RT \lg K_r,$$

где K_r – константа гидролиза;

или

$$K_r = 10^{\frac{\Delta_r G^0(298 \text{ K})}{2,3RT}}$$

Гидролизу подвергаются соли:

а) образованные сильной кислотой и слабым основанием – 1-я ступень гидролиза (молекулярное уравнение):



Сокращенное ионное уравнение



Гидролиз по катиону приводит к связыванию гидроксид-ионов воды и накоплению свободных ионов водорода, образующих кислую среду ($\text{pH} < 7$). Константа гидролиза K_r равна

$$K_r = \frac{K_B}{K_{2(\text{Cu}(\text{OH})_2)}},$$

где K_B – ионное произведение воды, равное 10^{-14} , а $K_{2(\text{Cu}(\text{OH})_2)}$ – константа диссоциации основания по последней ступени.

pH раствора можно рассчитать по формуле

$$\text{pH} = -1/2\lg K_r - 1/2\lg c_B,$$

где c_B – молярная концентрация соли, моль/л;

б) образованные слабой кислотой и сильным основанием, 1-я ступень гидролиза (молекулярное уравнение):



Сокращенное ионное уравнение



Гидролиз по аниону приводит к связыванию ионов водорода воды и накоплению гидроксид-ионов, образующих щелочную среду ($\text{pH} > 7$). Константа гидролиза равна

$$K_r = \frac{K_B}{K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)}},$$

где $K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ – константа диссоциации кислоты по последней ступени.

$$pH = 14 - pOH.$$

pOH раствора можно рассчитать по формуле

$$pOH = -1/2 \lg K_f - 1/2 \lg c_B,$$

где c_B – молярная концентрация соли, моль/л;

в) образованные слабой кислотой и слабым основанием.

Гидролиз таких солей протекает до конца:



pH среды в этом случае определяется относительной силой кислоты и основания.

Если

$K_{\text{кисл}} \approx K_{\text{осн}}$ – среда нейтральная;

$K_{\text{кисл}} > K_{\text{осн}}$ – среда слабокислая;

$K_{\text{кисл}} < K_{\text{осн}}$ – среда слабощелочная.

Цель работы: изучить некоторые свойства водных растворов солей, связанных с реакцией гидролиза.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Влияние природы солей на процесс гидролиза

В пять пробирок налить 3–4 см³ дистиллированной воды, затем в четырех из них растворить взятые на кончике шпателя сухие соли в соответствии с вариантом, указанным преподавателем.

Варианты набора солей:

а) NaCl;

б) K₂SO₄;

в) KNO₃;

ZnSO₄;

ZnCl₂;

Al₂(SO₄)₃;

Na₂SO₃;

Na₂CO₃;

Na₃PO₄;

(NH₄)₂CO₃;

CH₃COONH₄;

CH₃COONH₄.

Пятая пробирка с водой служит для сравнения. Содержимое пробирок перемешать до полного растворения солей. С помощью универсальной индикаторной бумаги определить pH воды и полученных растворов. Сделать вывод о характере среды в растворе ка-

ждой соли. Составить молекулярные и ионные уравнения гидролиза этих солей по первой ступени. Полученные результаты свести в таблицу.

Растворы солей	pH среды	Характер среды

Опыт 2. Зависимость степени гидролиза от природы соли

С помощью pH-метра измерить pH 1M растворов следующих солей:

NiCl ₂ ;	Na ₂ CO ₃ ;	FeSO ₄ ;	MgSO ₄ ;
FeCl ₂ ;	Na ₂ SO ₃ ;	CuSO ₄ ;	ZnSO ₄ .

Зная исходные концентрации растворов, рассчитать теоретическое значение pH, константы и степени гидролиза пары солей по указанию преподавателя. Сравнить pH (оп) и pH (теор) и рассчитать относительную ошибку опыта. Сделать вывод о влиянии природы соли на степень гидролиза.

Опыт 3. Зависимость степени гидролиза соли от температуры

В две пробирки налить по 2-3 мл 0,1 М раствора ацетата натрия CH₃COONa и добавить по 2-3 капли фенолфталеина. Одну из пробирок нагреть до кипения. Сравнить окраски растворов в пробирках. Сделать вывод о влиянии температуры на степень гидролиза. Составить уравнения реакции гидролиза этой соли в молекулярной и ионной формах.

Опыт 4. Необратимый гидролиз солей (совместный гидролиз двух солей)

В пробирку налить 3-4 мл 0,1 М раствора хлорида цинка, добавить к нему 2-3 мл 0,1 М раствора карбоната натрия. В результате реакции выделяется газ и выпадает осадок. Составить уравнение происходящей реакции в молекулярной и ионной формах.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов в молекулах реагирующих веществ, называются *окислительно-восстановительными*.

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна.

Окислительно-восстановительная реакция состоит из полуреакций окисления и восстановления.

Вещество, которое принимает электроны, называется *окислителем*, а вещество, которое отдает электроны, – *восстановителем*.

Процесс, связанный с потерей электронов, называется *окислением*, а процесс, связанный с присоединением электронов, – *восстановлением*.



окислитель – O_2 , восстановитель – C .

Суммарное число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем, поэтому стехиометрические коэффициенты окислительно-восстановительных реакций определяют с помощью метода электронного баланса или метода электронно-ионного баланса.

Порядок составления уравнений окислительно-восстановительных реакций (метод электронного баланса) следующий:

1. Написать формулы исходных веществ и продуктов реакций.
2. Определить элементы, которые меняют свою степень окисления.
3. Составить две полуреакции для окислителя и восстановителя и определить число принятых и отданных электронов.
4. Найти наименьшее общее кратное (НОК) между числом принятых и отданных электронов и определить дополнительные множители (ДМ) к обеим полуреакциям.

5. Умножить дополнительные множители на соответствующие полуреакции и сложить их левые и правые части. Полученные коэффициенты перенести в молекулярное уравнение.

6. Если окислитель или восстановитель расходуется на получение других продуктов реакции, в которых степень окисления не меняется, то необходимо уточнить коэффициенты.

7. Уравнять число атомов водорода и кислорода.

Например, $\text{Pb} + \text{HN}^{+5}\text{O}_3 = \text{Pb}^{+2}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}^{-2}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

восстановитель $\text{Pb}^0 - 2e = \text{Pb}^{+2}$	НОК	ДМ
окислитель $\text{N}^{+5} + 3e = \text{N}^{+2}$	6	3
<hr/>		
$3 \text{Pb}^0 + 2 \text{N}^{+5} = 3 \text{Pb}^{+2} + 2 \text{N}^{+2}$		

Так как HNO_3 расходуется на получение не только 2 моль NO , но и 3 моль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, на образование которых необходимо дополнительно 6 моль HNO_3 , в левую часть реакции добавляем 6 HNO_3 :



В итоге



По закону эквивалентов $n_{\text{эк}}(\text{ок}) = n_{\text{эк}}(\text{вос})$.

$$\frac{m_{\text{ок}}}{M_{\text{эк}}(\text{ок})} = \frac{m_{\text{вос}}}{M_{\text{эк}}(\text{вос})}$$

или

$$C_{\text{эк}}(\text{ок}) \cdot V_{\text{ок}} = C_{\text{эк}}(\text{вос}) \cdot V_{\text{вос}}.$$

Молярная масса эквивалента окислителя равна молярной массе окислителя, деленной на число электронов, принятых одной молекулой окислителя. Молярная масса эквивалента восстановителя равна молярной массе восстановителя, деленной на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

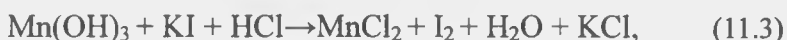
Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или принимать разное количество электронов, то молярная

масса его эквивалентов может иметь разные значения. Так, например, KMnO_4 ($M_{\text{KMnO}_4} = 158,0$ г/моль) в зависимости от среды восстанавливается по-разному. В кислой среде $\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$, в нейтральной $\text{Mn}^{+7} + 3e = \text{Mn}^{+4}$ и в щелочной $\text{Mn}^{+7} + 1e = \text{Mn}^{+6}$. Поэтому молярные массы эквивалентов для KMnO_4 будут равны его молярной массе, деленной соответственно на 5; 3 и 1, т.е. 31,6, 52,7 и 158,0 г/моль.

Так, определение растворенного в воде кислорода основано на окислении Mn^{+2} в щелочной среде растворенным кислородом по реакциям



При подкислении полученного раствора гидроксиды марганца (III) и марганца (IV) окисляют иодид калия и растворяются:



Количество выделившегося иода (уравнения реакций (11.3), (11.4)) эквивалентно количеству растворенного в воде кислорода. Свободный иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

Цель работы: определить содержание растворенного в воде кислорода методом окислительно-восстановительного титрования.

Порядок выполнения работы

В три колбы отмерить мерным цилиндром по 40 см³ воды. К воде последовательно добавить из бюреток 0,5 см³ 10н раствора гидроксида калия (KOH), 0,5 см³ насыщенного раствора иодида калия (KI) и 0,5 см³ 45 % масс. раствора $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Закрыть колбы пробками и тщательно перемешать полученные растворы. Затем подкислить раствор добавлением 5 см³ разбавленной соляной кислоты (1:1), вновь перемешать и поставить на 3 минуты в темное место для завершения образования иода по реакциям (11.1)–(11.4). Выделившийся иод в трех колбах оттитровать 0,01н раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) до исчезновения желтой окраски свободного иода:



Определить средний объем тиосульфата натрия $V_{\text{cp}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, ушедший на титрование.

Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях (11.1)–(11.5) методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

По среднему объему тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, вычислить содержание кислорода, растворенного в воде.

По закону эквивалентов

$$n_{\text{эк}}(\text{O}_2) = n_{\text{эк}}(\text{I}_2) = n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Так как

$$n_{\text{эк}}(\text{O}_2) = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{эк}}(\text{O})}$$

и

$$n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = V_{\text{cp}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

то

$$m_{\text{O}_2} = M_{\text{эк}}(\text{O}) V_{\text{cp}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

где m_{O_2} – масса растворенного в воде кислорода, г;

$M_{\text{эк}}(\text{O})$ – молярная масса эквивалента кислорода, равная 8 г/моль;

$V_{\text{cp}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – средний объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, л;

$C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярная концентрация эквивалентов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л.

Содержание кислорода, растворенного в воде, определить по формуле

$$X = \frac{m_{\text{O}_2}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000, \text{ мг/л.}$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем пробы воды, равный 0,04 л.

Лабораторная работа № 12

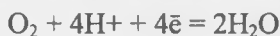
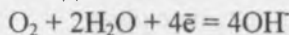
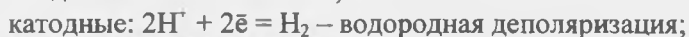
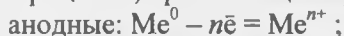
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под действием агрессивных сред. По механизму взаимодействия металлов с агрессивными средами коррозию можно разделить на два типа: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия представляет собой разрушение металлов вследствие непосредственного их взаимодействия с сухими агрессивными газами O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , H_2O (газовая коррозия) или с агрессивными компонентами в жидких неэлектролитах, например в нефтепродуктах (коррозия в неэлектролитах).

При контакте металла с водой, растворами электролитов, влажными газами наблюдается *электрохимическая коррозия* – наиболее распространенный вид коррозии металлов.

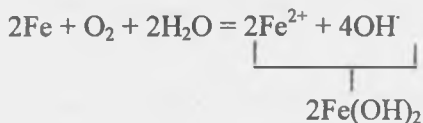
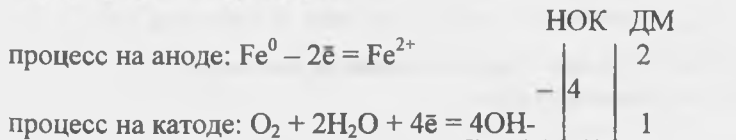
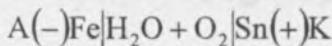
Процессы, протекающие при электрохимической коррозии:



} кислородная деполяризация.

Например, схема коррозионного ГЭ, составленного из железа ($\varphi^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$), частично покрытого оловом

($\varphi^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0,14V$) в атмосферных условиях, имеет вид



Вторичный процесс

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ – суммарная реакция процесса коррозии.

Количественно скорость коррозии характеризуется следующими показателями коррозии:

– *весовой показатель*

$$K_m = \frac{\Delta m_{\text{Me}}}{S \cdot \tau}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}, \quad (12.1)$$

где Δm_{Me} – масса металла, превратившегося в продукт коррозии, г;

S – площадь поверхности металла, м^2 ;

τ – продолжительность коррозии, ч;

– *объемный показатель*

$$K_V = \frac{V}{S \cdot \tau}, \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч},$$

где V – объем газа, выделяющегося (H_2) или поглощенного (O_2) при коррозии, см^3 .

Объемный и весовой показатели связаны уравнением

$$K_V = \frac{K_m}{M_{\text{эк}}(\text{Me})} \cdot V_{M_{\text{эк}}}(\text{газа}), \quad (12.2)$$

где $M_{\text{эк}}(\text{Me})$ – молярная масса эквивалента металла, который подвергается коррозии, г/моль;

$V_{M_{\text{эк}}}(\text{газа})$ – эквивалентный объем газа, выделяющегося (H_2) или поглощенного (O_2) при коррозии металла, $\text{см}^3/\text{моль}$;

– *глубинный показатель*

$$\Pi = \frac{\delta}{\tau}, \text{ мм/год},$$

где δ – глубина проникновения коррозии в металл, мм;

τ – продолжительность коррозии, год.

Весовой и глубинный показатели коррозии связаны уравнением

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8760}{1000 \cdot \rho_{Me}}, \text{ мм/год}, \quad (12.3)$$

где 8760 – среднее число часов в году;

ρ_{Me} – плотность металла, подвергающегося коррозии, г/см³.

Цель работы: определить скорость коррозии стали в растворе серной кислоты.

Порядок выполнения работы

Определить площадь выданного образца стали, зачистить его наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой и поместить в стакан. В этот же стакан налить 60 см³ 2н раствора серной кислоты. Через 10 минут образец извлечь из стакана, промыть под струей воды и отдать лаборанту.

Затем в три колбы отобрать с помощью цилиндра по 20 см³ данного раствора. Оттитровать пробы 0,01н раствором KMnO₄ до появления бледно-розовой окраски раствора, которая не исчезает при перемешивании в течение одной минуты. Определить $V_{\text{ср(KMnO}_4)}$.

Составить схему коррозионного гальванического элемента, образующегося при коррозии стали (сплав железа с углеродом) в растворе серной кислоты, исходя из того, что анодом элемента будет являться железо, катодом – карбид железа (Fe₃C):



Написать уравнения электродных процессов и суммарное уравнение процесса коррозии.

Уравнять реакцию окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой среде методом электронного баланса. Определить окислитель и восстановитель:



На основании полученных данных рассчитать титр раствора Fe²⁺:

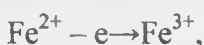
$$T_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})}{20000}, \text{ г/см}^3,$$

где $c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$ – молярная концентрация эквивалента раствора KMnO_4 равная 0,01 моль/л;

$V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4)$ – средний объем раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование, см^3 ;

$M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})$ – молярная масса эквивалента железа, г/моль.

При переходе



поэтому

$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}) = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль}.$$

Рассчитать массу железа, которое перешло в раствор кислоты:

$$\Delta m_{\text{Fe}} = T_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \text{ г},$$

где $T_{\text{Fe}^{2+}}$ – титр раствора Fe^{2+} , г/см³;

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – объем раствора H_2SO_4 , равный 60 см³.

Зная массу железа, перешедшего в раствор серной кислоты в результате коррозии, время и площадь поверхности корродирующего образца, рассчитать весовой показатель по формуле (12.1), объемный показатель по формуле (12.2), где $M_{\text{эк}}(\text{Fe}) = \frac{56}{2} = 28$ г/моль, а

$V_{M_{\text{эк}}(\text{H})} = 11200 \text{ см}^3/\text{моль}$ и глубинный показатель коррозии по формуле (12.3), учитывая, что плотность железа равна 7,9 г/см³.

По величине глубинного показателя коррозии, пользуясь табл. 12.1, определить группу коррозионной стойкости исследуемого образца стали.

Классификация металлов по коррозионной стойкости
(ГОСТ 13819-66)

№ п/п	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм /год	Балл
1	Совершенно стойкие	менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	от 0,001 до 0,005	2
3	Стойкие	от 0,005 до 0,01	3
		от 0,01 до 0,05	4
		от 0,05 до 0,1	5
4	Пониженно-стойкие	от 0,1 до 0,5	6
		от 0,5 до 1,0	7
5	Малостойкие	от 1,0 до 5,0	8
		от 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	свыше 10,0	10

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Электролизом называется совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через расплавы или растворы электролитов.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Ячейка для электролиза (электролизер) состоит из двух электродов, погруженных в расплав или раствор электролита. Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), подключен к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока.

При прохождении тока через расплав электролита катионы электролита под действием электрического поля движутся к катоду и восстанавливаются, анионы перемещаются к аноду и окисляются.

В водных растворах кроме ионов самого электролита находятся также молекулы воды, способные восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде, а также ионы H^+ и OH^- , относительная концентрация которых определяется средой. В этом случае при электролизе возможны конкурирующие реакции. Критерием, определяющим преимущество того или иного электрохимического процесса, служит величина стандартного электродного потенциала соответствующих равновесных систем. Чем выше потенциал, тем легче восстанавливается окисленная форма системы, а чем он ниже, тем легче окисляется восстановленная форма. Таким образом, характер катодного процесса (табл. 13.1) при электролизе водных растворов определяется прежде всего положением соответствующего металла в ряду стандартных электродных потенциалов. При рассмотрении анодных процессов (табл. 13.2) следует иметь в виду, что материал анода в процессе электролиза также может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным, растворимым анодом. Если анод инертный (C, Pt, Au), то на аноде в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот – Cl^- , Br^- и др., затем гидроксид-ионы OH^- и в последнюю оче-

редь -- молекулы воды. Анионы кислородосодержащих кислот (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- и др.) в водных растворах окисляться на аноде не могут, т.к. имеют более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода из воды.

Таблица 13.1

Схемы протекания катодных процессов

Электродный потенциал процесса восстановления	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < -1,4 \text{ В}$	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = -1,4 \dots 0,0 \text{ В}$	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > 0$
Группы катионов металлов	Li^+ , Rb^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Tl^{2+}	Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}	Sb^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+}
Катодный процесс	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $\text{pH} \geq 7$ $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$, $\text{pH} < 7$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}$
Описание процесса	Восстанавливаются только молекулы воды, а ионы металлов остаются в католите	Одновременно восстанавливаются и ионы металлов, и молекулы воды	Восстанавливаются только ионы металла Me^{n+}

Таблица 13.2

Схемы протекания анодных процессов

Вид анода	Инертный анод (C, Pt, Au)		Растворимый металлический анод	
	1	2		3
Электродный потенциал процесса окисления	$\varphi_{\text{A}/\text{A}^{n+}}^0 < +1,5 \text{ В}$		$\varphi_{\text{A}/\text{A}^{n+}}^0 > +1,5 \text{ В}$	
Вид анионов	Анионы бескислородных кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др., кроме F^-)		Анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.)	

1	2	3	4
Анодный процесс	$A^{n+} - n\bar{e} = A$	$2H_2O - 4e =$ $= O_2 + 4H^+, pH \leq 7$ $4OH^- - 4\bar{e} = O_2 + 2H_2O,$ $pH > 7$	$Me - n\bar{e} = Me^{n+}$
Описание процесса	Окисляются только анионы бескислородных кислот	Окисляются только молекулы воды или OH^- - ионы ($pH > 7$). Анионы кислородсодержащих кислот не окисляются и остаются в анолите	Окисляется только металл анода

Количественная характеристика электролиза выражается двумя законами Фарадея:

1. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества выделяют на электродах массы вещества, пропорциональные молярным массам их эквивалентов.

2. Масса вещества, выделяющегося на электродах или разлагающегося при электролизе, прямо пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества:

$$m_B = \frac{M_{\text{эк(В)}} \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где m_B – масса вещества, выделяющегося на электроде, г;

$M_{\text{эк(В)}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с (ч);

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль, если τ выражено в секундах, и 26,8 А·ч/моль, если τ выражено часами.

Отношение массы вещества, фактически выделившегося на электродах ($m_{(B)\text{факт}}$), к теоретически возможному ($m_{(B)}$) называется выходом по току (ВТ):

$$ВТ = \frac{m_{(B)\text{факт}}}{m_{(B)}} \cdot 100, \%$$

Медные покрытия широко применяются в электронной промышленности для получения печатных плат и других целей. Нанесение медных покрытий производится из водных растворов медьсодержащих электролитов путем проведения электролиза с растворимыми медными анодами.

Электролиз проводится в растворе простой или комплексной соли меди. В электролит вводится кислота для предотвращения гидролиза соли меди и уменьшения сопротивления электролита.

Цель работы: получить медное покрытие, рассчитать выход по току, толщину покрытия и скорость осаждения меди.

Порядок выполнения работы

В стакан электролизера залить раствор электролита, содержащий 200 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 50 г H_2SO_4 на 1 л воды.

Взять металлическую пластинку, измерить и записать ее размеры. Рассчитать площадь пластинки. Поверхность пластинки тщательно зачистить наждачной бумагой, промыть водой, обезжирить ацетоном и высушить. Высушенную пластинку взвесить и записать ее массу (m_1).

Закрепить пластинку на крышке электролизера. Собрать электролизер. Подключить пластинку к отрицательному полюсу источника постоянного тока (катод). Подключить медную пластинку к положительному полюсу источника тока (анод). После проверки преподавателем правильности сборки схемы включить источник питания и отрегулировать такую силу тока, чтобы плотность тока составила 100...200 мА/см². Проводить электролиз в течение 10 мин.

По окончании электролиза отключить источник питания, разобрать электролизер, промыть электроды водой, вынуть катод, высушить его и взвесить (m_2).

Составить схему электролиза. Написать уравнение анодного и катодного процессов. Рассчитать теоретическую величину массы выделившейся на катоде меди:

$$m_{(\text{Cu})} = \frac{M_{\text{экв}(\text{Cu})} \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где $m_{(\text{Cu})}$ – масса меди, г;

$M_{\text{экв}(\text{Cu})}$ – молярная масса эквивалента меди, г/моль;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль).

Вычислить фактическую величину массы выделившейся на катоде меди $m_{\text{факт}}$ как разность масс катода после проведения электролиза (m_2) и до (m_1):

$$m_{(\text{Cu})\text{факт}} = m_2 - m_1 .$$

Рассчитать процент выхода меди по току

$$\eta = \frac{m_{(\text{Cu})\text{факт}}}{m_{(\text{Cu})}} \cdot 100, \%$$

Рассчитать толщину покрытия

$$h = \frac{m_{(\text{Cu})\text{факт}}}{S \cdot \rho_{\text{Cu}}},$$

где h – толщина покрытия, см;

S – площадь поверхности образца, см²;

ρ_{Cu} – плотность меди (8,96 г/см³).

Рассчитать скорость осаждения меди

$$v = \frac{h \cdot 10^4}{\tau},$$

где v – скорость осаждения, мкм/мин;

h – толщина покрытия, см;

τ – время осаждения, мин.

Лабораторная работа №14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕДНОГО СПЛАВА ГАЗОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В настоящее время в качестве конструкционных материалов чаще всего используются сплавы, которые обладают более высокой прочностью, твердостью и коррозионной стойкостью, чем чистые металлы. Из сплавов цветных металлов широкое распространение получили сплавы на основе меди: латуни – сплавы меди с цинком, бронзы – сплавы меди с оловом (оловянистые бронзы), с алюминием (алюминиевые бронзы), со свинцом (свинцовистые бронзы).

В табл. 14.1 и 14.2 приведены составы промышленных латуней и алюминиевых бронз.

Таблица 14.1

Состав обыкновенных α -латуней (ГОСТ 15527-70)

Марка	Химический состав, %	
	медь	цинк
Л 96	95...97	2,5...4,5
Л 90	88...91	8,5...11,5
Л 85	84...86	13,5...15,5
Л 80	79...81	18,5...20,5
Л 70	69...72	27,5...30,5
Л 62	60,5...63,5	36,0...39,0

Таблица 14.2

Состав алюминиевых бронз (ГОСТ 1048-70)

Марка сплава	Химический состав, %		
	медь	алюминий	прочие
БрА5	94...96	4...5	-
БрА7	92...94	6...7	-
Бр А Му 9-2	88...90	8...10	1,5...2,56 Mn
БрА Му	87...89	9...11	1,5...2,0 Mn

Состав бинарного сплава, один из компонентов которого растворяется в кислотах или щелочах, а другой не растворяется, можно определить экспериментально газометрическим методом по объему выделяемого при растворении газа.

С водными растворами щелочей при обычных условиях способны взаимодействовать металлы, оксиды которых обладают амфотерными свойствами (Be, Zn, Al, Sn, Pb):



Характер взаимодействия металлов с кислотами зависит от температуры, концентрации, состава кислоты и восстановительных свойств металлов. Восстанавливать ионы водорода из разбавленных кислот способны металлы, электродный потенциал которых меньше потенциала водородного электрода ($\varphi_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0 < 0$):

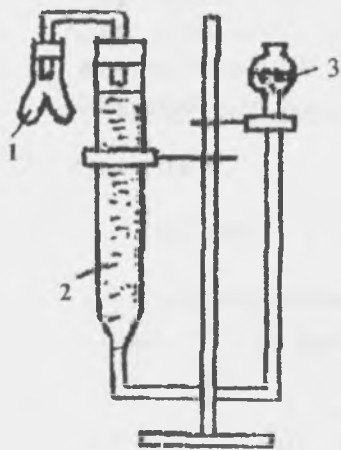
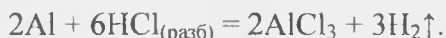
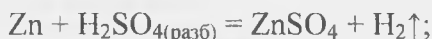


Рис. 14.1. Схема установки

Цель работы: определить состав бинарного медного сплава и его марку.

Порядок выполнения работы

Получить у лаборанта навеску тонкоизмельченного сплава и засыпать его через воронку в одно колено сухой двухколенной пробирки 1 (рис. 14.1). В другое колено по указанию преподавателя налить 2-3 мл раствора H_2SO_4 (1:1) или 20 %-го раствора NaOH .

Пробирку присоединить к прибору, состоящему из измерительной бюретки 2 и уравнительного сосуда 3. Проверить

прибор на герметичность. Для этого необходимо поднять уравни- тельный сосуд на 20...25 см выше верхнего края бюретки. Если уровень воды в бюретке остается постоянным, то прибор гермети- чен. Привести положение менисков воды в бюретке и уравни- тельном сосуде к одному уровню и записать уровень воды в бюретке по нижнему мениску с точностью до 0,1 мл (V_1). Осторожно перелить раствор кислоты или щелочи в колено пробирки с навеской сплава и поместить пробирку в стакан с водой, нагретой до температуры 80...90 °С. Когда реакция растворения закончится, поместить про- бирку в стакан с водой комнатной температуры и охладить её в те- чение 2...3 минут. При помощи уравни- тельного сосуда совместить положение менисков воды в бюретке и уравни- тельном сосуде и за- писать конечный уровень воды в бюретке (V_2).

Экспериментальные данные:

m - масса сплава, г;

V_1 - исходный уровень воды в бюретке, мл;

V_2 - конечный уровень воды в бюретке, мл;

$t^{(B)}$ - температура опыта, °С (по термометру);

p - атмосферное давление, мм рт. ст.(по барометру) ;

P_{H_2O} - давление паров воды при температуре опыта, мм рт. ст.

(см. табл. 2.1).

Составить уравнение растворения одного металла из сплава в растворе кислоты или щелочи.

Рассчитать объем выделившегося водорода

$$V_{H_2} = V_2 - V_1.$$

Привести объем водорода к нормальным условиям:

$$V_{0(H_2)} = \frac{V_{H_2} T_0 (P - P_{H_2O})}{T P_0} = \frac{V_{H_2} 273 (P - P_{H_2O})}{(273 + t) 760}, \text{ см}^3.$$

Используя закон эквивалентов, рассчитать массу растворенного металла

$$\frac{m_{\text{Me}}}{V_{0(\text{H}_2)}} = \frac{M_{\text{эк(Me)}}}{V_{M_{\text{эк}}(\text{H})}};$$

$$m_{\text{Me}} = \frac{V_{0(\text{H}_2)} \cdot M_{\text{эк(Me)}}}{V_{M_{\text{эк}}(\text{H})}};$$

где $M_{\text{эк(Me)}}$ – молярная масса эквивалента растворенного металла.

Рассчитать массовую долю растворенного металла в сплаве

$$\omega_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{(мет)}}}{m_{\text{(спл)}}} \cdot 100 \% .$$

Узнать у преподавателя содержание определяемого металла в сплаве и рассчитать абсолютную и относительную ошибку эксперимента.

По табл. 14.1 и 14.2 определить марку сплава.

Лабораторная работа №15

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Жесткость воды определяется содержанием в ней растворимых солей кальция, магния и железа (II).

Различают жесткость *временную* (карбонатную) $J_{вр}$, обусловленную содержанием в воде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, и *постоянную* (некарбонатную) жесткость $J_{п}$, которая определяется присутствием в природной воде сульфатов и хлоридов кальция, магния и железа (CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_2 и т.д.).

Общая жесткость воды $J_{общ}$ равна сумме временной и постоянной жесткости.

Жесткость воды определяется молярной концентрацией эквивалентов ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} в миллимолях на литр воды (ммоль/л):

$$J_{общ} = \frac{m_{B_1}}{M_{эк}(B_1) \cdot V} + \frac{m_{B_2}}{M_{эк}(B_2) \cdot V} + \frac{m_{B_3}}{M_{эк}(B_3) \cdot V}, \text{ ммоль/л,}$$

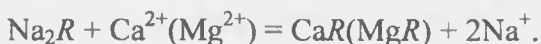
где m_{B_1} , m_{B_2} , m_{B_3} – массы катионов металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} (или соответствующих им солей) в воде, мг;

$M_{эк}(B_1)$, $M_{эк}(B_2)$ и $M_{эк}(B_3)$, – молярные массы эквивалентов катионов металлов (или соответствующих им солей), ммоль/л;

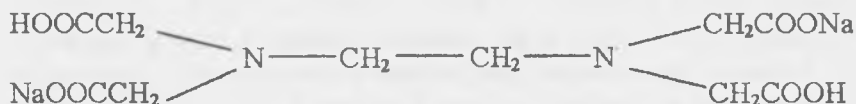
V – объем воды, л.

Воду, имеющую жесткость до 4 ммоль/л, считают мягкой, свыше 12 ммоль/л – очень жесткой. Жесткая вода не пригодна для многих технологических процессов. Для умягчения воды применяют на первом этапе методы осаждения, а на втором – методы ионного обмена. В этом случае для более глубокой очистки используют иониты (катиониты и аниониты), способные связывать содержащиеся в воде ионы, которые необходимо удалить.

В качестве катионитов используют алюмосиликаты типа $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или кратко – Na_2R). При пропускании жесткой воды через слой катионита ионы натрия катионита обмениваются на ионы кальция и магния жесткой воды:



Общую жесткость воды определяют титрованием воды раствором трилона Б (комплексон III), который представляет собой двузамещенную натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Метод основан на способности трилона Б образовывать с ионами магния и кальция малодиссоциированные комплексные соединения.

Временную жесткость определяют титрованием воды раствором соляной кислоты, при этом растворенные в воде гидрокарбонаты количественно реагируют с соляной кислотой:



Опыт 1

Цель работы

1. Определить общую, временную и постоянную жесткость водопроводной воды.
 2. Провести умягчение воды методом ионного обмена и определить общую остаточную жесткость.
- Работу выполняют два студента.

Порядок выполнения работы

а) Определение общей жесткости воды трилонометрическим методом. В две конические колбы для титрования с помощью мерного цилиндра отмерить по 20 см³ водопроводной воды, в каждую колбу добавить 3 см³ буферной смеси, 3 капли индикатора хромогена черного и титровать раствором трилона Б ($c_{\text{ж}}(\text{ЭДТА}) = 0,01$ моль/л) до перехода фиолетово-красной окраски в голубую. Определить средний из двух титрований объем трилона Б (V_2), пошедший на титрование, и рассчитать общую жесткость воды по формуле

$$Ж_{\text{общ}} = \frac{V_2 \cdot c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V_1},$$

где V_1 — объем воды, см^3 ;

V_2 — средний объем трилона Б, пошедший на титрование, см^3 ;

$c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА})$ — молярная концентрация эквивалента раствора трилона Б, моль/л.

б) Определение временной жесткости воды. В две конические колбы для титрования с помощью мерного цилиндра отмерить по 20 см^3 водопроводной воды, добавить 3 капли индикатора метилоранжа и титровать раствором HCl ($c_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 0,01$ моль/л) до перехода бледно-желтой окраски в оранжевую. Жесткость воды рассчитать по формуле

$$Ж_{\text{вр}} = \frac{V_3 \cdot c_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot 1000}{V_1},$$

где: V_1 — объем воды, см^3 ;

V_3 — средний объем HCl , пошедший на титрование, см^3 ;

$c_{\text{эк}}(\text{HCl})$ — молярная концентрация эквивалента раствора HCl , моль/л.

Постоянную жесткость рассчитать как разность между общей и временной жесткостью:

$$Ж_{\text{пост}} = Ж_{\text{общ}} - Ж_{\text{вр}}.$$

в) Умягчение воды методом ионного обмена. В стеклянную колонку с катионитом КУ-1 налить 50 см^3 водопроводной воды. Установить с помощью крана скорость вытекания воды из колонки не более двух капель в секунду. Умягченную катионитом воду собрать в сухую колбу.

г) Определить общую остаточную жесткость умягченной воды трилонометрическим методом (см. пункт а) опыта 1).

Опыт 2

Цель работы: определить содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в водопроводной воде методом связывания их в этилендиаминтетрауксусный комплекс в присутствии индикатора хромогена черного.

Порядок выполнения работы

В каждую из двух конических колб с помощью мерного цилиндра отобрать по 40 см^3 водопроводной воды, прилить по 60 см^3 дистиллированной воды и по 2 см^3 раствора NaOH и выдержать 5 мин. Затем добавить по 5 капель индикатора хромогена черного и титровать раствором трилона Б до изменения окраски в фиолетово-голубой цвет. Записать объемы трилона Б, пошедшие на титрование каждой из колб, рассчитать средний объем трилона Б, пошедший на титрование.

Рассчитать молярную концентрацию эквивалентов $c_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+})$, ммоль/л, и концентрацию $c_{\text{Ca}^{2+}}$, мг/л, в водопроводной воде по формулам

$$c_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}) \cdot c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V_1}, \text{ ммоль/л};$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}) \cdot c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot 1000}{V_1}, \text{ мг/л},$$

где $V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА})$ – средний объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, см^3 ;

$c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация эквивалентов раствора трилона Б, равная $0,1 \text{ моль/л}$;

V_1 – объем анализируемой воды, равный 40 см^3 ;

$M_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+})$ – молярная масса эквивалентов Mg^{2+} , равная $12,16 \text{ г/моль}$;

1000 – пересчет моль в ммоль или г в мг.

Затем раствор нейтрализовать 2 см³ раствора HCl. После нейтрализации проба приобретает красный цвет. В полученный раствор добавить 5 см³ буферной аммиачной смеси и титровать тем же раствором трилона Б до изменения цвета жидкости от красного до фиолетово-голубого. Записать объемы трилона Б, пошедшие на титрование каждой из проб после нейтрализации, и рассчитать средний объем трилона Б.

Рассчитать молярную концентрацию эквивалентов $c_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+})$ в ммоль/л и концентрацию $c_{\text{Mg}^{2+}}$ – мг/л в водопроводной воде по формулам

$$c_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}) \cdot c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V_1}, \text{ ммоль/л};$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}) \cdot c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot 1000}{V_1}, \text{ мг/л},$$

где $V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА})$ – средний объем раствора трилона Б, пошедший на титрование после нейтрализации, см³;

$c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация эквивалентов раствора трилона Б, равная 0,1 моль/л;

V_1 – объем анализируемой воды, равный 40 см³;

$M_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+})$ – молярная масса эквивалентов Mg^{2+} , равная 12,16 г/моль;

1000 – пересчет моль в ммоль или г в мг.

Лабораторная работа №16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Fe^{2+} и Fe^{3+} ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

При сравнительно небольших концентрациях железа в природных водах наблюдается многообразие форм его содержания. Оно может находиться в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии, входить в состав минеральных и органических соединений. В подземных водах преобладают соединения двухвалентного железа – $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, FeSO_4 , образующиеся при растворении железосодержащих пород. При выходе подземных вод на поверхность наблюдается окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} , сопровождающееся гидролизом солей трехвалентного железа до труднорастворимого основания $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Содержание железа в поверхностных водах незначительно (сотые или десятые доли миллиграмма на литр). Болотные воды также содержат органическую форму железа: соли железа гуминовых кислот – гуматы, обуславливающие его цветность.

Ярко окрашенные глины содержат много оксида железа, что обуславливает их цвет.

Железо входит в состав гемоглобина крови и поэтому является жизненно необходимым микроэлементом, который должен присутствовать в диете (питании) человека. В то же время избыток железа, как и многих *d*-металлов, вреден для здоровья. Его содержание в питьевой воде не должно превышать 0,3 мг/л, при большей концентрации появляется неприятный (железистый) вкус.

Нежелательно железо во многих производственных процессах. Строго регламентировано содержание железа в воде, используемой для питания паровых котлов (0,1 мг/л).

Концентрация железа выше 1 мг/л губительна для рыб. Выбирая метод обезжелезивания, следует предварительно определить форму нахождения железа в воде.

По одному из методов определение основано на измерении поглощения света окрашенными комплексами железа с сульфосали-

циловой кислотой или сульфосалициловокислым натрием. В слабо-кислой среде ($\text{pH} > 4$) сульфосалициловая кислота взаимодействует только с ионами Fe^{3+} , образуя комплекс красного цвета, устойчивый при $\text{pH} = 4 \dots 8$. В щелочной среде ($\text{pH} = 8 \dots 11$) сульфосалициловая кислота реагирует с Fe^{2+} и Fe^{3+} , образуя комплекс желтого цвета. При необходимости содержание Fe^{2+} находят по разности

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = c_{(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})} - c_{\text{Fe}^{3+}}$$

Комплексы железа с сульфосалициловой кислотой, образованные при разных pH среды, имеют разную химическую природу, и, как следствие, разные коэффициенты поглощения света, это приводит к тому, что для каждого соединения необходимо строить свою калибровочную кривую.

Цель работы: определить содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} фотометрическим методом в образцах воды, представленной для исследования.

Порядок выполнения работы

Работу выполняют два студента. Один студент определяет концентрацию иона Fe^{3+} , другой – сумму концентраций ионов $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$; результаты экспериментов заносятся в табл. 16.1.

Содержание ионов рассчитать независимо друг от друга.

а) Определение концентрации иона Fe^{3+} . Концентрацию иона Fe^{3+} в воде рассчитать как среднее арифметическое двух параллельных определений. Для этого в 2 мерные колбы на 50 см^3 отмерить мерным цилиндром по 25 см^3 исследуемой воды, прибавить по 5 см^3 соляной кислоты ($c_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1 \text{ н}$) и по 10 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты ($\omega = 1 \%$). Дистиллированной водой довести объем растворов в мерных колбах до метки. Колбу закрыть герметично. Раствор перемешать путем переворачивания мерной колбы 5-6 раз. Через 2-3 мин приступить к измерению оптической плотности на фотоэлектроколориметре КФК-2. Измерение оптической плотности растворов (светопоглощение) проводят путем сравнения поглощения света раствором анализируемого вещества по отношению к поглощению света дистиллированной водой.

В кювету сравнения налить дистиллированную воду на 90...95 % ее объема, открыть крышку фотоэлектроколориметра, кювету установить в «положение 1» кюветодержателя, соответствующее прохо-

ждению пучка света через дистиллированную воду. Исследуемый раствор налить в измерительную кювету (раствор имеет красную окраску, поэтому фотометрирование раствора проводят при $\lambda = 490$ нм с кюветой толщиной 1 см). Установить кювету в «положение 2» кюветодержателя, соответствующее прохождению пучка света через анализируемый раствор. Крышку закрыть, ручку переключения кювет в световом пучке установить «в положение 1», проверить правильность установки длины волны ($\lambda = 490$ нм при определении Fe^{3+} и $\lambda = 440$ нм при определении суммы $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) и ручками «грубо», «точно» стрелку прибора вывести на нулевое положение шкалы. Затем ручку переключения кювет в световом пучке установить в «положение 2» и по нижней шкале «Величина оптической плотности D » произвести отсчет. Концентрацию анализируемого раствора определить из калибровочного графика (рис. 16.1). Для этого найти точку на оси D , соответствующую найденному значению D , из нее провести горизонтальную линию до пересечения с калибровочной кривой и из точки пересечения опустить перпендикуляр на ось концентраций $c_{\text{Fe}^{2+}}$. Найденное значение соответствует концентрации анализируемого раствора.

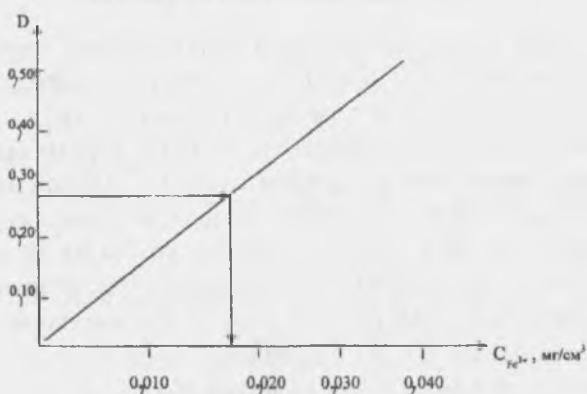


Рис. 16.1. Калибровочный график для определения концентрации иона Fe^{3+} при $\lambda = 490$ нм

Результаты измерений занести в таблицу (табл. 16.1). За содержание Fe^{3+} принять среднее арифметическое измерений в каждой из мерных колб.

б) Определение концентрации суммы ионов $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$. Концентрацию суммы ионов $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ в воде рассчитать как среднее

арифметическое двух параллельных измерений. Для этого в 2 мерные колбы на 50 см³ отмерить мерным цилиндром по 25 см³ исследуемой воды, по 10 см³ раствора сульфосалициловой кислоты ($\omega = 1\%$) и 5 см³ водного раствора аммиака (разбавленного в отношении 1:5). Дистиллированной водой довести объем раствора в мерной колбе до метки. Колбу закрыть герметично. Раствор перемешать путем переворачивания мерной колбы 5-6 раз. Через 2-3 мин приступить к измерению оптической плотности на фотоэлектрокалориметре КФК-2 (раствор имеет желтую окраску, поэтому фотометрирование раствора проводят при $\lambda = 440$ нм). Содержание суммы ионов $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ определить из калибровочного графика (рис. 16.2). Результаты измерений занести в табл. 16.1. За содержание суммы ионов $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ принять среднее арифметическое измерений в каждой из мерных колб.

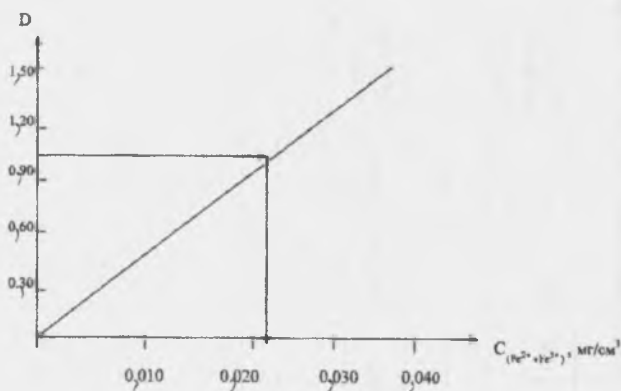


Рис. 16.2. Калибровочный график для определения концентрации суммы ионов $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

Вычислить содержание Fe^{2+} по разности

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}} - C_{\text{Fe}^{3+}}.$$

При допущении, что Fe^{2+} присутствует в природных водах как гидрокарбонат, а Fe^{3+} – как сульфат, рассчитать содержание этих солей железа в мг/л.

В выводах отметить среднее содержание ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , гидрокарбоната Fe^{2+} и сульфата Fe^{3+} (в мг/л).

Результаты определения концентрации ионов железа
в представленных образцах воды

№ п/п	Объем H_2O , cm^3	Объем сульфосалициловой кислоты, cm^3	Объем HCl , cm^3	Объем мерной колбы, cm^3	Оптическая плотность раствора D	$C_{Fe^{2+}}$, mg/cm^3	$C_{ср}(Fe^{2+})$, mg/cm^3
1а	25	10	5	50			
2а	25	10	5	50			
	Объем H_2O , cm^3	Объем сульфосалициловой кислоты, cm^3	Объем NH_4OH , cm^3	Объем мерной колбы, cm^3	Оптическая плотность раствора D	$C_{(Fe^{2+} + Fe^{3+})}$, mg/cm^3	$C_{ср}(Fe^{2+} + Fe^{3+})$, mg/cm^3
16	25	10	5	50			
26	25	10	5	50			

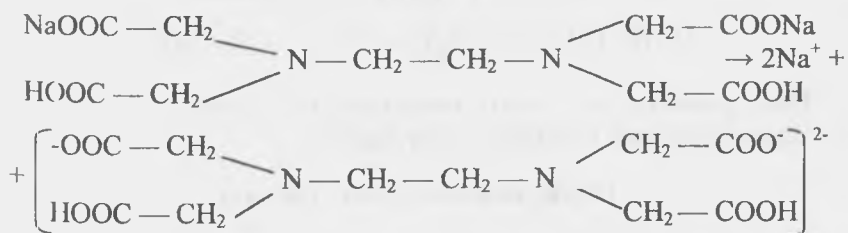
Лабораторная работа №17

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

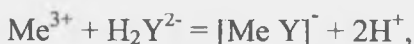
Комплексными соединениями называются химические соединения, образованные сочетанием отдельных компонентов и представляющие собой сложные ионы или молекулы, способные к существованию как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии.

В большинстве комплексных соединений различают *внутреннюю* и *внешнюю* сферы. Например, в комплексных соединениях $K_2[BeF_4]$ и $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ внутреннюю сферу составляют группировки атомов (комплексы) $[BeF_4]^{2-}$ и $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, а внешнюю сферу соответственно K^+ и Cl^- . Центральный атом или ион внутренней сферы называется *комплексобразователем*, координированные вокруг него молекулы или ионы противоположного знака – *лигандами*. Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т.е. соединяться с центральным атомом посредством одного или нескольких атомов. По этому признаку различают монодентатные, бидентатные, тридентатные и полидентатные лиганды. Примерами монодентатных лигандов являются ионы Cl^- , F^- , CN^- , OH^- , молекулы NH_3 , H_2O , CO и др. К бидентатным относятся, например, молекула этилендиамина, ионы SO_4^{2-} и $C_2O_4^{2-}$ к гексадентатным лигандам – этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА).

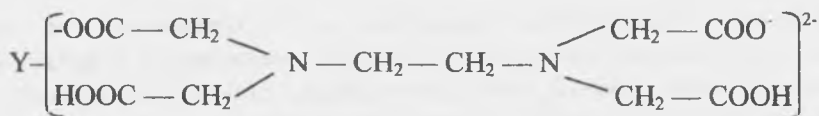
На реакция комплекссообразования основаны методы объемного анализа, называемые *комплексометрией*. В качестве лигандов (комплексон) для этих целей используют, например, комплексон III – двунариевая соль этилендиамин тетрауксусной кислоты (трилон Б), которая диссоциирует по схеме



Реакцию комплексобразования с участием комплексона III и трехзарядного иона металла можно записать в виде уравнения



где



Полнота протекания этой реакции увеличивается при повышении рН раствора (связывании ионов H^+). В некоторых случаях, в частности при определении ионов Fe^{3+} , при повышении рН может образовываться гидроксид железа (III). Поэтому при работе с комплексоном III требуется создание определенного значения рН с помощью ацетатного буферного раствора ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$). Так, для Fe^{3+} реакция комплексообразования может протекать при $\text{pH} \leq 3$.

В слабокислой среде ионы Fe^{3+} , взаимодействуя с комплексоном III, образуют прочный комплексонат железа (III).

При комнатной температуре комплексообразование протекает медленно, поэтому титруемый раствор нужно подогреть до 60...70 °С.

Для обнаружения точки эквивалентности чаще всего применяют салициловую кислоту, которая с ионами железа Fe^{3+} образует комплекс пурпурной окраски:



Для полного окисления железа к титруемому раствору добавляют также персульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). В конце титрования, когда свободные ионы железа Fe^{3+} уже связаны в комплексонат, комплексен III разрушает также менее прочный салицилатный комплекс железа, что сопровождается исчезновением пурпурного окрашивания:



Цель работы: определить концентрацию ионов Fe^{3+} в растворе, используя реакцию комплексообразования.

Порядок выполнения работы

В две чистые колбы для титрования отмерить мерным цилиндром по 20 см³ выданного преподавателем раствора хлорида железа (III). К раствору FeCl_3 в колбах прибавить по 5 см буферной смеси,

5 капель индикатора – салициловой кислоты ($\omega = 1\%$) и несколько кристаллов персульфата натрия. Нагреть содержимое обеих колб на плитке до $60 \dots 70$ °С. Титровать $0,05$ н раствором трилона Б до перехода окраски раствора из пурпурной в желтоватую. Титрование повторить еще один раз. Результаты титрования записать в таблицу.

Объем раствора железа (III), см ³	$c_{\text{эк}}$ (трилона Б), моль/л	Объем трилона Б, см ³

Написать уравнения реакции, протекающей при титровании. Определить концентрацию ионов Fe^{3+} из уравнения

$$c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{3+})V = c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА})V_{\text{ЭДТА}} \quad (17.1)$$

где $c_{\text{эк}}$ (ЭДТА) – молярная концентрация эквивалента раствора трилона Б, равная $0,05$ моль/л;

$V_{\text{Fe}^{3+}}$ – объем раствора железа (III), равный 20 см³;

$V_{\text{ЭДТА}}$ – средний объем трилона Б, израсходованный на титрование двух проб, см³.

Вычислить титр анализируемого раствора по железу (III). При расчете учесть, что молярная масса эквивалента железа (III) равна половине молярной массы атома железа, исходя из того, что согласно уравнению реакции ион Fe^{3+} замещает два иона H^+ в анионе комплексона III (трилона Б):

$$T_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{3+})M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{3+})}{1000}, \text{ г/см}^3,$$

где $c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{3+})$ – молярная концентрация эквивалента раствора ионов Fe^{3+} , вычисленная по формуле (17.1), моль/л;

$M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{3+})$ – молярная масса эквивалента Fe^{3+} .

Узнать у преподавателя значение молярной концентрации эквивалента выданного раствора Fe^{3+} и определить абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

Лабораторная работа №18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

При механической обработке материалов – резании, фрезеровании, шлифовании – широко применяются смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ).

Масляные и водосмешивающиеся СОЖ представляют собой эмульсию нефтяных масел в воде. Устойчивость эмульсий обуславливается наличием в СОЖ поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижающих поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Вода имеет высокое поверхностное натяжение ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$), равное 72,5 мДж/м², и поэтому плохо смачивает поверхность металлов. Снижение поверхностного натяжения воды при введении ПАВ приводит к улучшению процессов смачивания, растекания и моющего действия.

К ПАВ относятся органические вещества, состоящие из неполярной части – углеводородного радикала (R) и полярной части – полярных групп (–ОН, –СООН, –OSO₃H и др.).

Молекулы ПАВ самопроизвольно переходят из объема раствора на поверхность раздела фаз, ориентируясь полярными группами в водную фазу, неполярными – в воздушную (процесс адсорбции). *Адсорбция* характеризуется количеством адсорбированного вещества на единице площади поверхности. Она обозначается буквой Γ и выражается в моль/м². Зависимость адсорбции на поверхности раздела фаз от концентрации ПАВ описывается уравнением Гиббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (18.1)$$

где Γ – адсорбция, моль/м²;

c – равновесная концентрация ПАВ, моль/л;

$\frac{d\sigma}{dc}$ – поверхностная активность ПАВ (снижение поверхностно-

го натяжения на единицу концентрации раствора).

Чем больше поверхностная активность и адсорбция ПАВ, тем выше смачивающая и моющая способность СОЖ и эффективность ее действия.

Поверхностное натяжение жидких растворов можно определить сталагмометрическим методом, который основан на определении массы капли жидкости, вытекающей из капилляра в момент ее отрыва. Масса отрывающейся капли пропорциональна величине поверхностного натяжения. Чем меньше масса капли, тем меньше поверхностное натяжение раствора, и наоборот.

Цель работы: изучить влияние концентрации поверхностно-активного вещества на поверхностное натяжение растворов и адсорбцию ПАВ.

Порядок выполнения работы

Каждая пара студентов производит измерения поверхностного натяжения раствора с определенной концентрацией ПАВ.

Сталагмометр (рис. 18.1) закрепить вертикально в штативе. Нажав грушу, подсоединенную к верхнему капилляру сталагмометра, набрать в сталагмометр воду выше верхней отметки.



Рис. 18.1. Схема сталагмометра

Снять грушу и дать воде возможность свободно вытекать из капилляра. Когда уровень воды совпадет с верхней меткой сталагмометра, начать отсчет капель. Когда уровень жидкости достигнет нижней отметки, счет капель прекратить. Число капель воды (n_{H_2O}) записать в табл. 18.1. Опыт повторить три раза. Рассчитать среднее арифметическое значение числа капель воды. Аналогично определить число капель раствора поверхностно-активного вещества, вытекающего из сталагмометра (концентрация раствора и вид ПАВ задаются преподавателем). Опыт повторить три раза. Рассчитать среднее арифметическое значение числа капель раствора ПАВ $n_{cp}(ПАВ)$.

Таблица 18.1

Экспериментальные данные

№ п/п	Исследуемый раствор	$c_{ПАВ}$, моль/л	Число капель n	Среднее арифметическое число капель n_{cp}	Поверхностное натяжение раствора σ , мДж/м ²

Расчет поверхностного натяжения раствора ПАВ ($\sigma_{ПАВ}$) произвести по формуле

$$\sigma_{p-ра} = n_{H_2O} \frac{n_{cp}(H_2O)}{n_{cp}(ПАВ)}$$

Поверхностное натяжение воды (σ_{H_2O}) при 293 К принимается равным 72,5 мДж/м².

На основании результатов определения поверхностного натяжения при разных концентрациях ПАВ, полученных всеми парами студентов, построить график зависимости $\sigma_{ПАВ} = f(c_{ПАВ})$ – изотерму поверхностного натяжения (рис. 18.2).

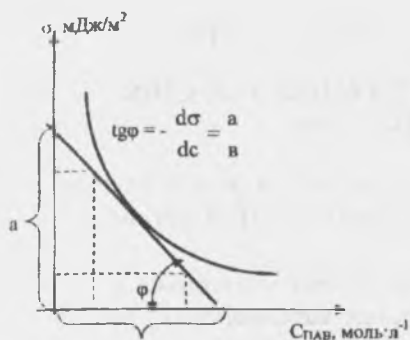


Рис. 18.2. Изотерма поверхностного натяжения

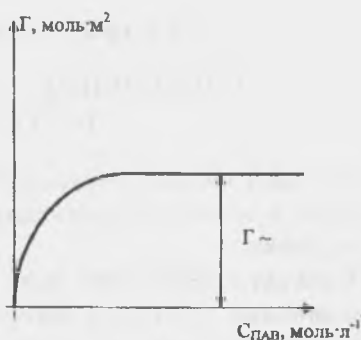


Рис. 18.3. Изотерма адсорбции

По изотерме поверхностного натяжения каждой паре студентов определить графическим путем поверхностную активность ПАВ $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)$ при заданной преподавателем концентрации. По уравнению (18.1) рассчитать величину адсорбции ПАВ при этой концентрации. По величинам адсорбции, полученным студентами всей подгруппы, построить график зависимости $\Gamma = f(c_{\text{ПАВ}})$ – изотерму адсорбции (см. рис. 18.3) и определить предельное насыщение поверхности молекулами ПАВ (Γ_{\sim}).

Лабораторная работа № 19

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ В КАТАЛИЗАТОРЕ

Ванадий широко используется в металлургии как легирующая добавка к стали, повышающая её пластичность и устойчивость к истиранию.

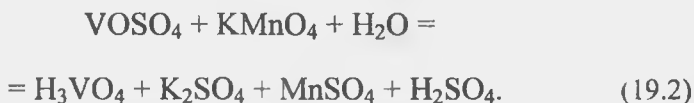
Ванадий в небольших количествах может находиться в шлаках, алюминиевых сплавах и промышленных катализаторах. Металлический ванадий довольно инертен, он растворяется лишь в кислотах-окислителях – азотной, концентрированной серной и в царской водке (смесь азотной и соляной кислот). При растворении ванадий окисляется сразу до четырехвалентного (пятивалентного) состояния:



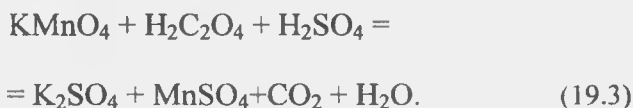
Ванадий (IV) в кислых водных растворах и в многочисленных твердых соединениях образует устойчивую группировку оксованадия (IV) или ванадила $(\text{VO})^{2+}$.

Содержание ванадия может быть определено как объемным, так и колориметрическим методом.

Объемный метод применяют при содержании ванадия в сплаве от 0,1 % и более. Для этого в испытуемом холодном серноокислом растворе окисляют ион ванадила $(\text{VO})^{2+}$ до VO_4^{3-} , добавляя к раствору небольшой избыток перманганата калия:

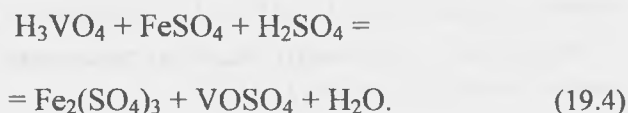


Избыток окислителя (KMnO_4) разрушают нитритом натрия в присутствии мочевины или щавелевой кислотой $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$. Восстановление перманганата протекает по уравнению



Определение ванадия заканчивают титрованием раствора, содержащем H_3VO_4 , сульфатом железа (II) в присутствии индикатора – дифениламина.

Реакция протекает по уравнению



Точность определения содержания ванадия $\pm 0,01\%$.

Цель работы: определить массовую долю ванадия (%) в отработанном промышленном катализаторе.

Порядок выполнения работы

Навеску (около 5 г) ванадийсодержащего промышленного катализатора (m_k) поместить в стакан и растворить в 50...60 см^3 соляной кислоты (1:1), после чего добавить 5 капель концентрированной азотной кислоты и 30 см^3 концентрированной серной кислоты, нагреть и выпарить до появления белых паров. Затем добавить 150 см^3 дистиллированной воды и повторить процесс нагревания и выпаривания, после чего раствор охладить, перенести в мерную колбу объемом 1 л. Стакан, в котором растворяли катализатор, тщательно промыть дистиллированной водой и полученную жидкость также перенести в мерную колбу. Дистиллированной водой довести объем раствора до метки и перемешать.

В три колбы для титрования мерным цилиндром отобрать из мерной колбы по 10 см^3 рабочего раствора. Рассчитать массу катализатора (m), содержащегося в 10 см^3 рабочего раствора, г.

Взятая навеска катализатора m_k , г – в 1 л раствора.

Масса катализатора m , г – в 0,01 л раствора.

В каждую колбу для титрования прилить раствор перманганата калия до слабозеленоватого окрашивания жидкости и оставить ее на 10 мин. При этом происходит окисление ванадия до ванадиевой кислоты по уравнению (19.2). Через 10 мин разрушить окраску (избыток окислителя), добавляя осторожно, по каплям раствор щавелевой кислоты до обесцвечивания раствора (уравнение (19.3)). К получен-

ному раствору прибавить 2 капли индикатора дифениламина и титровать раствором сульфата железа (II) до перехода цвета из синего в зеленый. Записать объемы раствора сульфата железа (II), ушедшего на титрование в каждой колбе (V_1, V_2, V_3), и определить средний объем раствора FeSO_4 ($V_{\text{cp}}(\text{FeSO}_4)$) (уравнение (19.4)).

Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнениях реакции (19.1) – (19.4).

Экспериментальные данные:

V_1, V_2, V_3 – объемы раствора FeSO_4 , ушедшего на титрование, см^3 ;

$V_{\text{cp}}(\text{FeSO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$ – средний объем раствора сульфата железа (II), ушедшего на титрование, см^3 .

Содержание ванадия определить по формуле

$$\omega_V = \frac{V_{\text{cp}}(\text{FeSO}_4)T}{m} 100 \%,$$

где $V_{\text{cp}}(\text{FeSO}_4)$ – средний объем раствора сульфата железа (II), ушедшего на титрование, см^3 ;

T – титр раствора сульфата железа (II) по ванадию, равный $0,00173 \text{ г/см}^3$;

m – масса катализатора в 10 мл рабочего раствора, г.

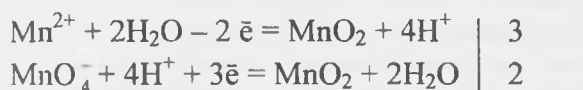
Лабораторная работа № 20

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В ШЛАКЕ

Данный метод используют для определения содержания марганца в сплавах, рудах и шлаках. Для растворения марганцесодержащих веществ исследуемый шлак обрабатывают соляной кислотой:



Содержание марганца в полученном растворе определяют методом титрования раствором перманганата калия (KMnO_4). При этом Mn^{2+} окисляется перманганатом до MnO_2 , причем перманганат калия также восстанавливается до MnO_2 :



Реакция между перманганатом калия и хлоридом марганца (II) протекает в нейтральной или слабокислой среде. Из уравнения (20.1) видно, что для более полного сдвига равновесия вправо необходимо понизить концентрацию ионов водорода. Поэтому титрование ведут при значениях $\text{pH} \sim 5 \dots 6$. Для этой цели в титруемый раствор вводят Na_2CO_3 или NH_4OH .

Достоинством данного метода является то, что содержание марганца можно определять в растворах с большим содержанием железа. Титрование обычно ведут не отфильтровывая осадок гидроксида железа (III).

Для осаждения ионов Fe^{3+} , а также для ускорения процесса окисления ионов Mn^{2+} в анализируемый раствор дополнительно вводят катионы цинка (в виде ZnO). В этом случае изменение окраски вблизи точки эквивалентности происходит более четко.

Цель работы: определить содержание марганца в шлаке.

Порядок выполнения работы

Навеску шлака массой около 1 г поместить в стакан объемом 250...300 см³. Отмерить мерным цилиндром 15 см³ концентрированной соляной кислоты и налить в стакан, в котором находится шлак. Закрыть стакан часовым стеклом и нагреть на плитке до полного разложения шлака и образования белого осадка. Нерастворимый остаток не должен быть окрашен в темный цвет, который является признаком того, что данный остаток может содержать еще некоторое количество марганца. Полученный раствор вместе с нерастворившимся белым остатком после охлаждения перенести в мерную колбу объемом 100 см³. Стакан, в котором растворяли шлак, тщательно промыть дистиллированной водой и полученную жидкость также перенести в мерную колбу. Раствор в колбе довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

В три колбы для титрования мерным цилиндром отобрать по 10 см³ приготовленного раствора. В каждую колбу осторожно прилить небольшими порциями раствор Na₂CO₃ (или NH₄OH) до появления мути, не исчезающей при взбалтывании. Это является признаком того, что вся свободная кислота нейтрализована. Муть растворить в нескольких каплях соляной кислоты. К прозрачному раствору добавлять предварительно взмученный в воде оксид цинка до тех пор, пока ZnO не перестанет растворяться и на дне колбы не появится небольшой белый осадок ZnO. Во все три колбы добавить по 100 см³ горячей дистиллированной воды и титровать раствором KMnO₄, перемешивая содержимое колбы и наблюдая за цветом раствора над образующимся осадком MnO₂ (для этого после добавления каждой порции KMnO₄ и перемешивания выдержать некоторое время).

Раствор над осадком по мере титрования становится более прозрачным, а незадолго до достижения точки эквивалентности станет совершенно прозрачным. Титрование считается законченным, когда прозрачный раствор над осадком окрасится в слабый фиолетово-розовый цвет.

Экспериментальные данные

m – масса навески шлака, г;

V_1, V_2, V_3 – объемы раствора KMnO_4 , ушедшего на титрование, см^3 ;

V – объем раствора MnCl_2 , взятый на титрование и равный 10 см^3 .

Массовую долю марганца в шлаке определить по формуле

$$\omega_{\text{Mn}} = \frac{c_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{CP}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{Mn}^{2+})}{g \cdot 1000} \cdot 100, \%$$

где ω_{Mn} – массовая доля марганца, %;

$c_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4)$ – молярная концентрация эквивалента раствора KMnO_4 , равная $0,05$ моль/л;

$V_{\text{CP}}(\text{KMnO}_4)$ – среднее значение объема раствора KMnO_4 , ушедшего на титрование;

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Mn}^{2+}) = M_{\text{Mn}^{2+}} / 2, \text{ г/моль};$$

$M_{\text{Mn}^{2+}}$ – молярная масса марганца, г/моль;

g – масса навески шлака в аликвотной части раствора, взятого для титрования:

$$g = m/10, \text{ г};$$

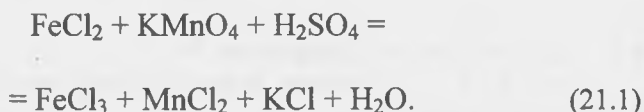
m – масса навески шлака, г.

Выяснить у преподавателя значение массовой доли марганца в шлаке и рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта.

Лабораторная работа № 21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖЕЛЕЗА В СТАЛИ

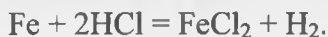
Для определения железа в стали навеску стали предварительно растворяют в соляной кислоте и определяют концентрацию ионов Fe^{2+} методом перманганатометрии. Данный метод основан на реакции взаимодействия перманганата калия с хлоридом железа (II) в кислой среде:



Цель работы: определить содержание железа в легированной стали.

Порядок выполнения работы

Полученный образец стали обезжирить ацетоном и взвесить на торсионных весах ($m_{\text{ст}}$). Налить в стакан 1 см^3 дистиллированной воды, а затем постепенно прибавить 5 см^3 соляной кислоты. Раствор нагреть на плитке под тягой (около 5 мин) для удаления водорода. Не выключая плитку, в стакан поместить образец стали и оставить его до полного растворения. За счет образования хлорида железа (II) раствор окрашивается в светло-зеленый цвет:



Полученный раствор охладить и перенести в мерную колбу на 250 см^3 . Стакан, в котором протекал процесс растворения стали, тщательно промыть дистиллированной водой и промывную жидкость также прилить в мерную колбу. Раствор довести дистиллированной водой до метки и перемешать. Содержание железа в полученном растворе определить методом перманганатометрии. Для этого с помощью мерного цилиндра отмерить в три колбы по 20 см^3 полученного раствора. Оттитровать эти пробы $0,01\text{n}$ раствором

KMnO_4 до появления желтого окрашивания, которое не исчезает при перемешивании в течение 1 мин. Уравнять реакцию (21.1) методом электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель.

По среднему значению объема перманганата калия, ушедшего на титрование ($V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4)$, см^3), рассчитать молярную концентрацию эквивалентов Fe^{2+} по формуле

$$c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4) = c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{cp}}(\text{Fe}^{2+}),$$

отсюда

$$c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{cp}}(\text{Fe}^{2+})}$$

Экспериментальные данные:

$m_{\text{ст}}$ – масса навески стали, г;

V_1, V_2, V_3 – объемы раствора KMnO_4 , ушедшие на титрование, см^3 ;

$$V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ – среднее значение объема раствора}$$

KMnO_4 , ушедшего на титрование, см^3 ;

$c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$ – молярная концентрация эквивалентов KMnO_4 , равная 0,01 моль/л;

$V_{\text{cp}}(\text{Fe}^{2+})$ – объем пробы раствора железа, равный 20 см^3 ;

$V_{\text{л-ра}}$ – объем мерной колбы, равный 0,25 л;

$M_{\text{ж}}(\text{Fe}^{2+})$ – молярная масса эквивалента железа, г/моль, при переходе



$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль.}$$

Рассчитать массу железа (m_{Fe}), которая содержится в навеске стали:

$$m_{\text{Fe}} = c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{р-ра}}$$

Зная исходную навеску стали, рассчитать массовую долю железа (ω_{Fe}), содержащегося в стали:

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{ст}}} \cdot 100\% .$$

Лабораторная работа № 22

БЕССТРУЖКОВЫЙ МЕТОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА СПЛАВОВ

Бесстружковый метод применяется в заводских лабораториях для маркировки металлов и сплавов, а также для установления качественного состава металлических деталей.

Для определения качественного состава сплава проводят характерные аналитические реакции.

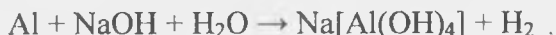
Цель работы: определить металлы, входящие в исследуемый сплав.

Порядок выполнения работы

По указанию преподавателя исследовать предложенные образцы сплавов. Поверхность исследуемого сплава зачистить наждачной бумагой и для обезжиривания протереть щелочным раствором, затем промыть водой и досуха вытереть.

Реакция на алюминий

На очищенную поверхность исследуемого образца поместить 1-2 капли 25 %-го раствора NaOH. Если через 1...3 мин наблюдается вскипание жидкости и обильное выделение пузырьков, то образец относится к алюминиевым сплавам. Расставить коэффициенты в уравнении



Реакция на магний

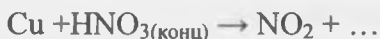
На очищенную поверхность образца нанести 2 капли 3 %-го раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. На магниевом сплаве через 2-3 мин появляется желто-бурый осадок основной соли железа. Закончить уравнение реакции и расставить коэффициенты:



Реакция на медь

На очищенную поверхность образца нанести одну каплю азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) и через минуту туда же нанести 2-3 капли раствора аммиака. В случае присутствия в сплаве меди появляется васильковая окраска, характерная для комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Закончить уравнение реакции и расставить коэффициенты:



Реакция на олово

На поверхность образца нанести 1-2 капли концентрированной HNO_3 . В присутствии олова образуется белый осадок метаоловянной кислоты.

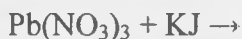
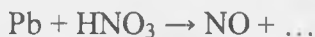
Закончить уравнение реакции и расставить коэффициенты:



Реакция на свинец

На поверхность образца нанести 1-2 капли HNO_3 , разбавленной в отношении 1:2. Через 2-3 мин добавить туда же 1-2 капли раствора HJ . В присутствии в сплаве свинца появляется желтый осадок PbJ_2 .

Закончить уравнения реакций и расставить коэффициенты:



Реакция на железо

На поверхность образца нанести 1-2 капли концентрированной HNO_3 . Через 1-2 мин добавить туда же 1-2 капли раствора KCNS . В присутствии в сплаве железа появляется кроваво-красное окрашивание.

Содержание

Введение.	3
Правила работы в химической лаборатории.	3
Лабораторная работа № 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ТЕХНИЧЕСКОМ МЕЛЕ.	6
Лабораторная работа № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА.	10
Лабораторная работа № 3 СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ.	15
Лабораторная работа № 4 ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.	21
Лабораторная работа № 5 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.	30
Лабораторная работа № 6 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.	37
Лабораторная работа № 7 ПРИГОТОВЛЕНИЕ АНТИФРИЗА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ.	42
Лабораторная работа № 8 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.	46
Лабораторная работа № 9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ.	52
Лабораторная работа № 10 ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.	57
Лабораторная работа № 11 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.	61
Лабораторная работа № 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.	65
Лабораторная работа № 13 ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.	70

Лабораторная работа № 14 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕДНОГО СПЛАВА ГАЗОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.	75
Лабораторная работа № 15 ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ.	79
Лабораторная работа № 16 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Fe^{2+} И Fe^{3+} ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.	84
Лабораторная работа № 17 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.	89
Лабораторная работа № 18 ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.	92
Лабораторная работа № 19 ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ В КАТАЛИЗАТОРЕ.	96
Лабораторная работа № 20 ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В ШЛАКЕ.	99
Лабораторная работа № 21 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖЕЛЕЗА В СТАЛИ.	102
Лабораторная работа № 22 БЕССТРУЖКОВЫЙ МЕТОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА СПЛАВОВ.	105

Учебное издание

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КУРСУ ХИМИИ**

Составители:

БЕЛЯЦКИЙ Владимир Николаевич

БУРАК Галина Адамовна

ЕВСЕЕВА Елена Анатольевна и др.

Редактор Т.Н. Микулик

Компьютерная верстка А.Г. Гармазы

Подписано в печать 04.07.2007.

Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная.

Отпечатано на ризографе. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 6,39. Уч.-изд. л. 5,0. Тираж 300. Заказ 221.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Белорусский национальный технический университет.

ЛИ № 02330/0131627 от 01.04.2004.

220013, Минск, проспект Независимости, 65.