

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук
Кафедра общей химии

ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЧАСТЬ I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Новосибирск
2009

Пособие предназначено для студентов 1-го курса ФЕН специальности «Химия».

Практикум полностью соответствует учебным программам курсов физической химии-1 и неорганической химии. Для выполнения работ предусмотрено использование современного оборудования и современных методов обработки результатов.

Составители:

проф. Л. Ф. Крылова, доц. Г. И. Шамовская,
доц. М. Ф. Могилёвкина, доц. Г. А. Костин, ст. преп. И. В. Ельцов,
ст. преп. Д. А. Баширов.

Издание подготовлено в рамках выполнения инновационно-образовательной программы *«Инновационные образовательные программы и технологии, реализуемые на принципах партнёрства классического университета, науки, бизнеса и государства»* национального проекта «Образование».

© Новосибирский государственный
университет, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

Раздел I. Техника лабораторных работ

Глава 1. Химическая лаборатория.....	5
1.1. Химическая посуда.....	5
1.2. Металлическое оборудование.....	10
1.3. Нагревательные приборы.....	11
1.4. Химические реактивы.....	13
1.5. Газовые баллоны, газометры, аппарат Киппа.....	12
1.6. Правила безопасности при работе в лаборатории. Оказание первой помощи.....	15
1.7. Оформление рабочего журнала.....	17
Глава 2. Основные приемы работы в химической лаборатории.....	18
2.1. Взвешивание.....	18
2.2. Перемешивание.....	19
2.3. Нагревание. Охлаждение.....	20
2.4. Фильтрование.....	21
2.5. Высушивание.....	24
2.6. Упаривание растворов.....	24
Глава 3. Идентификация неорганических соединений.....	26
3.1. Исследование химических свойств.....	26
3.2. Микроскопические исследования.....	26
3.3. Определение температур плавления.....	26
3.4. Спектроскопические исследования.....	28

Раздел II. Физико-химические основы неорганической химии

Глава 4. Методы очистки веществ.....	30
4.1. Очистка твердых веществ.....	30
4.2. Очистка жидких веществ.....	34
4.3. Получение и очистка газов.....	35
4.4. Разделение и очистка неорганических соединений методом ионообменной хроматографии.....	38
Глава 5. Приготовление растворов и определение их концентрации.....	41
5.1. Приготовление растворов кислот и оснований заданной концентрации.....	41
5.2. Определение концентрации растворов методом кислотно-основного титрования.....	42
Глава 6. Тепловой эффект реакции нейтрализации.....	45
Глава 7. Термодинамические свойства растворов. Криоскопия.....	48
7.1. Определение температуры замерзания воды.....	49
7.2. Определение температуры замерзания водного раствора неэлектролита.....	50

7.3. Определение температуры замерзания водного раствора сильного электролита.....	50
Глава 8. Ионные равновесия в растворах.....	52
8.1. Электропроводность растворов.....	52
8.2. Кислотно-основные равновесия.....	53
8.3. Гетерогенные равновесия.....	57
8.4. Окислительно-восстановительные равновесия.....	58
8.5. Реакции образования и некоторые свойства комплексных соединений.....	62
Глава 9. Кинетика реакции разложения тиосерной кислоты.....	65
9.1. Влияние концентрации реагентов на скорость реакции.....	65
9.2. Влияние температуры на скорость реакции.....	66
Приложения	
Приложение 1. Суммарные константы образования комплексов (β_n), произведения растворимости (K_L), константы ионизации кислот (K_a) и оснований (K_b).....	68
Приложение 2. Порядок работы на магнитной мешалке с подогревом Daihan Wister MSH-20D.....	69
Приложение 3. Инструкция к прибору «Анион».....	71
Приложение 4. Инструкция к рН-метру Mettler-Toledo SG2-FK.....	73
Приложение 5. Инструкция по обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов с использованием программного пакета “Origin 6.0”.....	75
Список литературы.....	83

РАЗДЕЛ I

ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Глава 1. Химическая лаборатория

Опыты и синтезы проводятся в химической лаборатории, оборудованной *вытяжными шкафами и лабораторными столами*. Студенту отводится постоянное *рабочее место* (рабочий стол), которое он должен поддерживать в чистоте и порядке. На рабочем столе во время занятий могут находиться только предметы, необходимые для работы в данное время.

1.1. Химическая посуда

При выполнении опытов и синтезов в практикуме используется стеклянная и фарфоровая (керамическая) химическая посуда разного назначения.

Стеклянная химическая посуда

Химическая посуда тонко- и толстостенная изготавливается из стекла разных марок. Посуда из толстого стекла не предназначена для нагревания, нагревать можно только термостойкую тонкостенную посуду. Для изготовления термостойкой и химически устойчивой посуды используют специальное стекло с повышенным содержанием диоксида кремния. (Из такого стекла делают химические стаканы, колбы, реторты, пробирки и другую посуду.) В этом случае на изделия ставится специальное клеймо.

Из тонкого стекла изготавливают как относительно простые изделия (пробирки, химические стаканы, колбы, воронки и т. д.), так и приборы сложной конфигурации (колбы и пробирки Вюрца, реторты, водяные холодильники, промывалки, осушительные колонки, U-образные трубки, хлоркальцевые трубки т. д.) (рис. 1).

Пробирки химические 1 обычно используют для проведения в них качественных реакций.

Стаканы химические 2 используют, например, для проведения химических реакций как при комнатной температуре, так и при нагревании, для приготовления растворов и т.д.

Колбы плоскодонные 3 применяют для приготовления и хранения растворов. Конические плоскодонные (колбы Эрленмейера) используются, например, при титровании растворов.

Колбы круглодонные 4 наиболее часто используют при проведении синтезов. Колбы могут изготавливаться одно-, двух-, трехгорлыми.

Колбы Вюрца 5 используются в качестве перегонной или реакционной колбы с одновременным отводом газообразных продуктов реакции.

Пробирки Вюрца 6 используются для микроперегонки или для фильтрования под вакуумом небольших объёмов реакционных смесей.

Переходники 7 и тройники 8 служат для соединения резиновых шлангов.

Бюксы 9 применяются для взвешивания и хранения небольших количеств веществ.

Часовые стекла 10 универсальны. Ими накрывают химические стаканы при проведении синтезов, на них высыпают полученное при синтезе вещество для высушивания на воздухе, используют в качестве тары при взвешивании небольших количеств неагрессивных веществ.

Чашка Петри 11 может быть использована для высушивания на воздухе или в эксикаторе веществ и фильтров с осадками.

Воронки химические 12 предназначены для переливания жидкостей.

Воронки с широким горлом 13 используются для загрузки сыпучих веществ.

Воронки со стеклянным фильтрующим дном (фильтры Шотта) 14 предназначены для фильтрования под пониженным давлением. Для краткости их еще называют «стеклянным пористым фильтром», или просто «стеклянным фильтром».

Капельные воронки 15, 16 служат для дозируемой по каплям подачи реагентов в реакционную смесь. Для выравнивания давлений в реакционной колбе и в капельной воронке *16* пространство над краном воронки соединяется трубкой с пространством под краном. Воронка в этом случае закрывается сверху пробкой.

Холодильник Либиха 17 с прямой внутренней трубкой в зависимости от расположения в приборе может выполнять функции как прямого, так и обратного холодильника.

Аллонжи 18 – переходник между холодильником и приемником, к которому может присоединяться хлоркальциевая трубка.

Хлоркальциевая трубка 19 служит для изоляции реакционной смеси от воздействия атмосферной влаги и углекислого газа и заполняется твердым поглотителем, как и осушительные колонки и U-образные трубки.

U-образные трубки 20 и *осушительная колонка 21* предназначены для осушки газов и очистки от примесей с помощью твердого реагента.

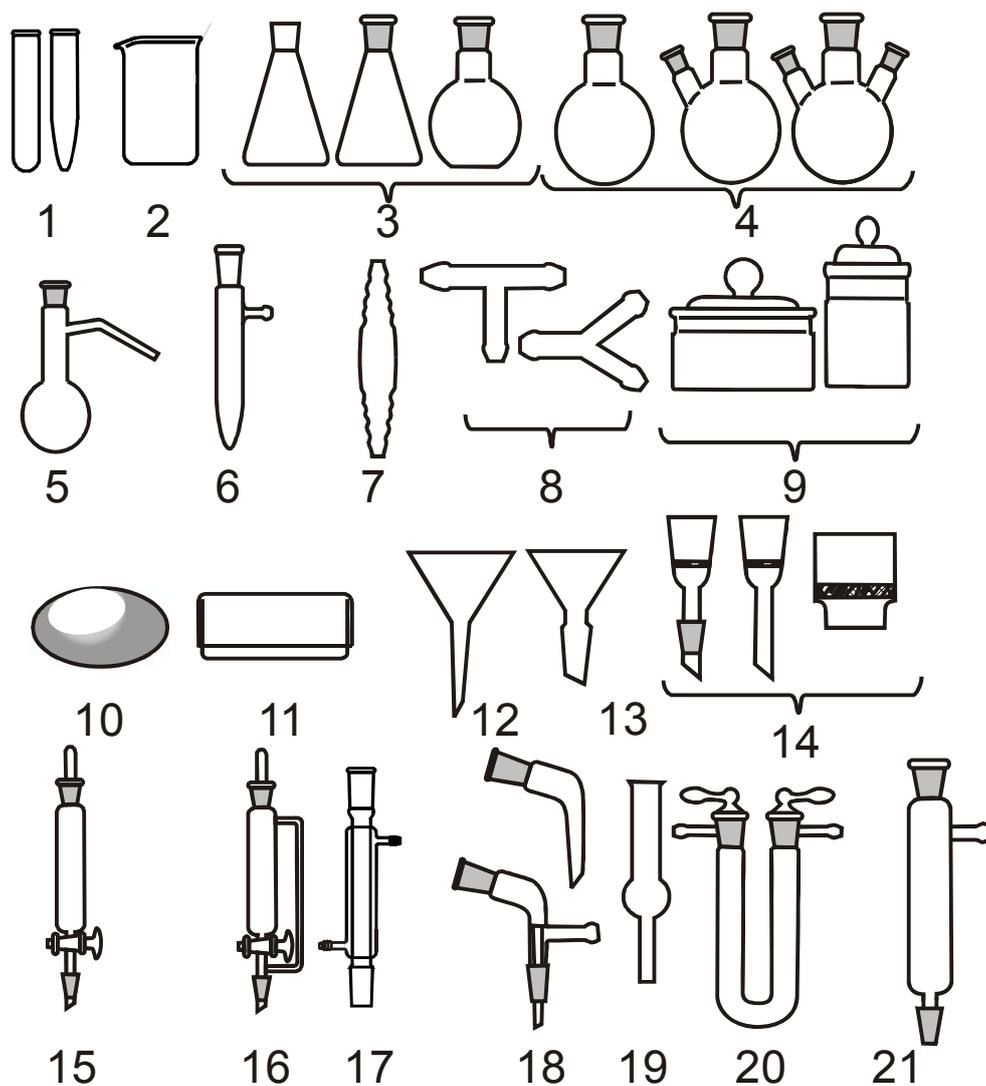


Рис. 1. Стекло́нная химическая посуда из тонкого стекла:

- 1 – пробирки, 2 – стакан, 3 – колбы плоскодонные, 4 – колбы круглодонные,
 5 – колба Вюрца, 6 – пробирка Вюрца, 7 – переходник, 8 – тройники,
 9 – боксы, 10 – часовое стекло, 11 – чашка Петри, 12 – воронка химическая, 13 –
 воронка для сыпучих веществ, 14 – воронки со стеклянным фильтрующим дном,
 15, 16 – капельные воронки, 17 – холодильник,
 18 – аллонжи, 19 – хлоркальциевая трубка, 20 – U-образная трубка,
 21 – осушительная колонка

Толстое стекло используют для изготовления массивных и прочных изделий (рис. 2).

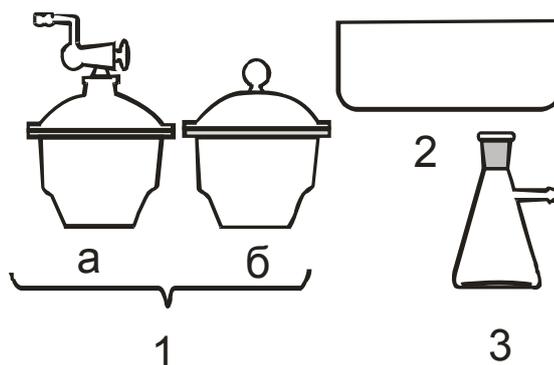


Рис. 2. Стеклоянная химическая посуда из толстого стекла:
1 – эксикаторы, 2 – кристаллизатор, 3 – колба Бунзена

Эксикаторы 1 предназначены для высушивания веществ при комнатной температуре с использованием различных осушительных средств: *а* – вакуумный эксикатор; *б* – обычный эксикатор.

Кристаллизатор 2 применяют для охлаждения растворов и при сборе газов под водой.

Колба Бунзена 3 используется в качестве приемной колбы для фильтрования под пониженным давлением.

Фарфоровая (керамическая) посуда

В химической лаборатории используются керамические изделия ввиду их относительно высокой механической прочности и низкой химической активности. Из керамики (в частности, фарфора) делают массивные кружки и стаканы, воронки Бюхнера, шпатели, ложечки, ступки, треугольники, чашки для упаривания, тигли, лодочки и т. д. (рис. 3).

Кружки 1 и стаканы 2 применяются для приготовления и хранения моющих средств.

Ступка с пестиком 3 служит для растирания твердых веществ.

Тигли 4 применяются для прокаливания веществ.

Выпарительную чашку 5 применяют для упаривания растворов на водяной, песчаной банях или под ИК-излучателем.

Воронка Бюхнера 6 используется для фильтрования через бумажный фильтр при пониженном давлении.

Лодочки 7 – для проведения синтезов в электрических печах.

Ложкой 8 и шпателем 9 берут реактивы.

Треугольник 10 необходим для установки тиглей на кольце штатива.

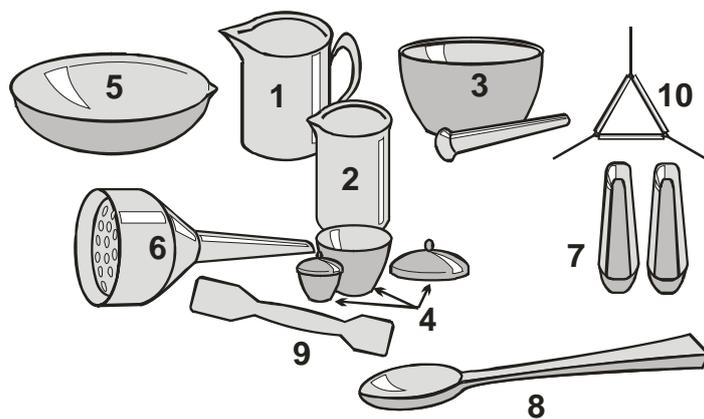


Рис. 3. Фарфоровая химическая посуда:

1 – кружка, 2 – стакан, 3 – ступка с пестиком, 4 – тигли с крышками, 5 – выпарительная чашка, 6 – воронка Бюхнера, 7 – лодочки, 8 – ложка, 9 – шпатель, 10 – треугольник

Мерная посуда

Для измерения объема жидкости и для приготовления растворов заданной концентрации используется мерная посуда различного назначения: мерный цилиндр, мерная пипетка, мерная колба (рис. 4). Мерная посуда откалибрована для 20 °С, и ее нельзя нагревать.

Мерный цилиндр 1 используется для измерения относительно больших объемов жидкости. Точность измерения при этом не очень велика.

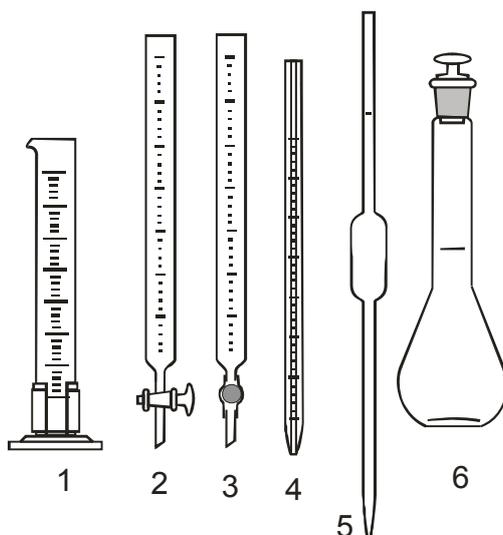


Рис. 4. Мерная посуда:

1 – цилиндр, 2 – бюретка с краном, 3 – бюретка с шариком, 4 – пипетка градуированная, 5 – пипетка Мора, 6 – мерная колба

Бюретка со стеклянным краном 2 или шариком 3 позволяют выливать строго заданное количество жидкости с высокой точностью (0,1–0,01 мл).

Пипетка градуированная 4 служит для отбора точного объема небольшого количества жидкости (0,1–20 мл).

Мерная пипетка (пипетка Мора) 5 с кольцевой меткой предназначена для отбора строго заданного объема жидкости.

Мерная колба 6 с кольцевой меткой используется для приготовления растворов заданной концентрации.

1.2. Металлическое оборудование

В химической лаборатории широко применяется разнообразное металлическое оборудование (рис. 5).

Штатив (рис. 5, а) служит для закрепления на нём приборов и представляет собой железный стержень, укрепленный на тяжелой железной подставке.

Держатели (лапки) служат для закрепления колб, холодильников, бюреток и т. д.

Кольца используются в качестве держателей химических воронок, фарфоровых треугольников для тиглей и др.

Муфты предназначены для закрепления лапок и колец на штативе.

Подъемный столик (рис. 5, б) используется по назначению.

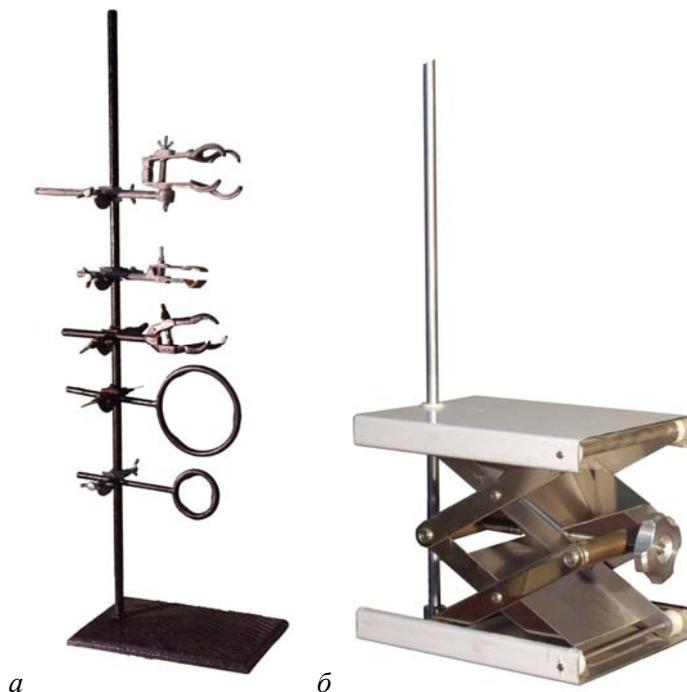


Рис. 5. Штатив с набором зажимов и колец (а) и подъемный столик (б)

1.3. Нагревательные приборы

Кроме электроплиток с закрытой спиралью в лаборатории используются бани, колбагреватели, электрические печи и сушильные шкафы (рис. 6).



Рис. 6. Лабораторные электронагревательные приборы:
а – трубчатая печь, *б* – муфельная печь, *в* – сушильный шкаф, *г* – устройства для сушки посуды, *д* – электроплитка с химически стойким покрытием

Водяная баня представляет собой металлический сосуд, закрытый рядом колец разного диаметра. Такие бани удобны, например, для упаривания растворов. Чашка с упариваемым раствором не касается поверхности воды и обогревается водяным паром.

Песчаную баню применяют для нагревания веществ до 200–300 °С и упаривания растворов. Она представляет собой металлический сосуд (противень), заполненный чистым прокаленным песком.

Колбонагреватели применяются чаще всего для нагревания горючих и легковоспламеняющихся жидкостей в колбах.

Электрические печи с терморегуляторами используют для нагревания или прокаливания при высокой температуре. *Трубчатые печи* (см. рис. 6, а) применяют для проведения реакций в токе газа. Вещества в фарфоровой, кварцевой или металлической лодочке вносят в кварцевую или фарфоровую трубку, помещенную в трубчатую электрическую печь. *Муфельные печи* (рис. 6, б) используют для прокаливания при высокой температуре.

Электрические сушильные шкафы с регулятором температуры (рис. 6, в) используют для высушивания посуды (но не мерной!), а также веществ, устойчивых на воздухе и не разлагающихся при нагревании.

1.4. Химические реактивы

В лаборатории используются твердые и жидкие химические реактивы. Химические реактивы выпускаются и хранятся в стеклянных или пластмассовых банках с плотно закрывающимися крышками. Каждая банка снабжается этикеткой с названием вещества, его химической формулой и информацией о классе чистоты реактива. На этикетке указывается также содержание основного вещества и основных примесей. Существуют следующие градации чистоты реактивов по повышению степени очистки: «техн.» – технический; «ч» – чистый; «ч.д.а.» – чистый для анализа; «х.ч.» – химически чистый и «ос.ч.» – особо чистый. Реактивы «ч» и «ч.д.а.» используются при проведении большинства опытов и синтезов. Для технических целей, например для приготовления охлаждающих смесей или мытья посуды, рекомендуется брать реактивы «техн.».

В практикуме твердые реактивы фасуют в маленькие склянки емкостью 100–150 мл. Растворы солей разливают по склянкам емкостью 250–300 мл. Концентрированные и сильно пахнущие растворы кислот, оснований и других реагентов помещают в вытяжном шкафу. Горючие и легко воспламеняющиеся жидкости хранят в металлических шкафах.

1.5. Газовые баллоны, газометры, аппарат Киппа

Газовые баллоны и работа с ними

Газ в баллонах (рис. 7) находится под высоким (150 атм) давлением в сжатом или сжиженном состоянии, поэтому баллоны являются источником

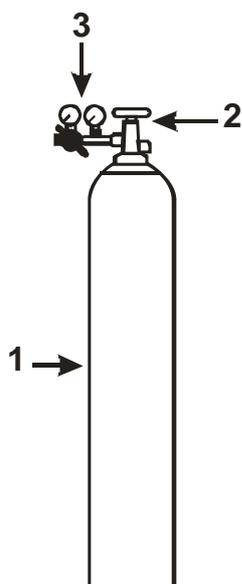


Рис. 7. Баллон для хранения газов:
1 – баллон, 2 – вентиль,
3 – редуктор

повышенной опасности и их нельзя подвергать тепловому воздействию или удару. Баллоны должны быть надежно закреплены и находиться на достаточном расстоянии от источников тепла.

Студентам не разрешается самостоятельно открывать и перемещать газовые баллоны!

Для снижения давления газа на выходе из баллона устанавливают газовый редуктор 3. Не рекомендуется напрямую подсоединять баллон к прибору, лучше вначале заполнить из баллона газометр, который потом можно присоединить к прибору.

Газометры

Для сбора и хранения газов в практикуме используют стеклянные газометры (рис. 8). Газометр состоит из двух частей: воронки 1, снабженной краном 2, и толстостенной склянки 3 (газовый резервуар) с трубкой для выхода газа 4 с краном 5 и сливным патрубком 6 внизу для воды.

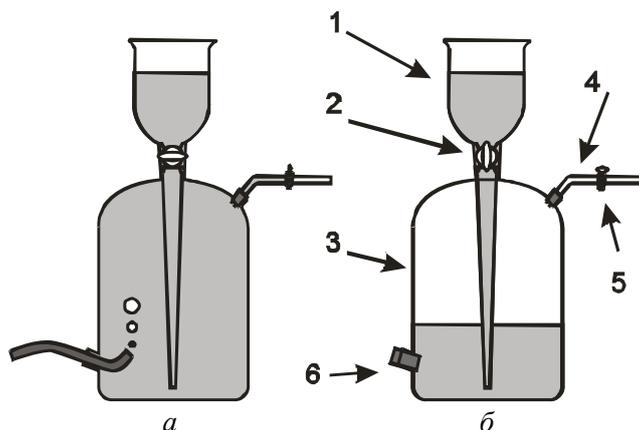


Рис. 8. Газометр:
a – перед заполнением газом, *б* – после заполнения газом:
1 – воронка, 2 – кран регулировки подачи воды, 3 – склянка,
4 – газоотводная трубка, 5 – кран регулировки выхода газа,
6 – сливной патрубок

Заполнение газометра газом проводится в два этапа: вначале его полностью заполняют водой, затем воду вытесняют собираемым газом.

Заполнение газометра водой проводят в следующем порядке: снимается воронка 1 и заполняется склянка 3 доверху водой; открывается кран 2 на воронке 1 и медленно погружается в склянку 3. При этом воронка 1 должна наполниться водой примерно на 2/3. Если в газометре остались пузырьки воздуха, нужно удалить их через открытый кран 2, слегка приподнимая и опуская воронку 1. Остатки воздуха из газоотводной трубки 4 нужно удалить через кран 5, затем кран закрывается.

Заполнение газометра газом из баллона проводят в следующем порядке: нужно поставить заполненный водой газометр на край стола около водопроводной раковины; закрыть все краны газометра (краны 2 и 5) и открыть сливной патрубок 6 газометра; при поступлении газа вытекающая вода должна выливаться в раковину; заполнив газометр газом примерно на 2/3, нужно вынуть газоподводящую трубку, закрыть патрубок 6 пробкой и открыть кран 2, который необходимо держать всё время открытым.

Получение тока газа из газометра: необходимо подсоединить газометр к прибору. С помощью крана 5 при открытом кране 2 установить требуемый ток газа, при этом нужно следить за тем, чтобы воронка 1 была заполнена водой.

Аппарат Киппа

С использованием аппарата Киппа в практикуме, как правило, получают водород, углекислый газ и сероводород. Аппарат Киппа (рис. 9) состоит из

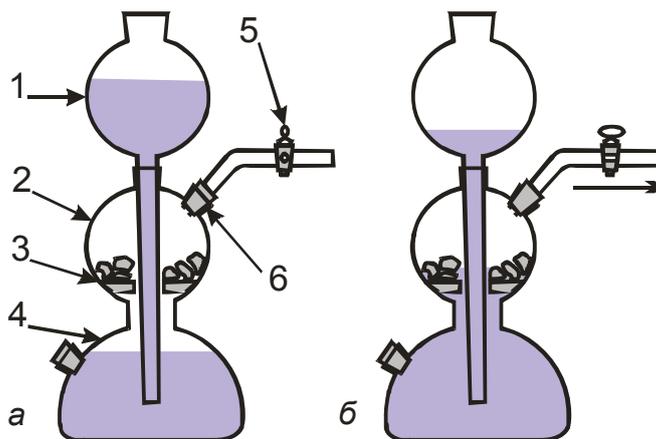


Рис. 9. Аппарат Киппа:

a – перед началом работы: 1, 2, 4 – резервуары, 3 – вкладыш, 5 – кран регулировки подачи газа, 6 – тубус для загрузки центрального резервуара;
б – в процессе получения газа

трех сообщающихся резервуаров 1, 2 и 4. Твердый реагент помещают в средний шарообразный резервуар 2 на пластмассовый кольцевой или фарфоровый вкладыш 3, предохраняющий от попадания твердого реагента в резервуар 4.

Для загрузки аппарата Киппа вынимают боковую трубку с краном 5 и через тубус 6 помещают куски реагента на кольцо 3 вокруг центрального отверстия.

При включении аппарата Киппа (кран 5 открыт) жидкость из верхнего резервуара перетекает в нижний и поднимается до уровня твердого реагента (см. рис. 9, б). В результате реакции начинает выделяться газ. Аппарат Киппа способен автоматически длительно поддерживать заданный ток газа и прекращать получение газа при перекрытии выхода, так как за счет генерации газа уровень жидкости опускается ниже твердого реагента и реакция прекращается. Жидкость при этом перетекает из нижнего резервуара в верхний.

1.6. Правила безопасности при работе в лаборатории. Оказание первой помощи

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать все правила безопасности.

1. Лабораторная работа должна быть тщательно спланирована студентом.
2. В лаборатории можно находиться только в рабочем халате из хлопчатобумажной ткани (но не из синтетики).
3. Категорически запрещается прием пищи в лаборатории. Перед выходом из лаборатории необходимо тщательно вымыть руки с мылом.
4. Все опыты с ядовитыми, едкими, пахучими и т. п. веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов производить только в вытяжном шкафу.
5. Опыты с легко воспламеняющимися веществами необходимо проводить вдали от огня.
6. С едкими веществами необходимо работать в очках (маске) и защитных перчатках.
7. Химические реактивы брать шпателем, ложечкой или пинцетом.
8. При отборе жидкостей пипетками необходимо пользоваться специальными грушами (пипетаторами или дозаторами).
9. При необходимости идентифицировать выделяющийся газ по запаху следует лёгким движением руки направить струю воздуха от отверстия сосуда к себе и осторожно понюхать.
10. При нагревании пробирок не направлять отверстие пробирки на себя или соседа.
11. Не наклоняться над приборами, в которых идет синтез, упаривание, сплавление, фильтрование под пониженным давлением и т. п.
12. При проведении синтеза не оставлять прибор без присмотра.

13. Не рекомендуется без необходимости покидать своё рабочее место.
Если несчастный случай все же произошел, то необходимо **уметь оказать первую помощь**.

Химический ожог кожи

При попадании на кожу кислот (серной, азотной, уксусной и т. д.) обожжённое место следует немедленно промыть сильной струёй воды, а затем 3 %-м раствором гидрокарбоната натрия.

При ожогах щелочами повреждённый участок кожи нужно также промыть сильной струёй воды, затем 3 %-м раствором борной кислоты.

При сильных ожогах после оказания первой помощи необходимо немедленно обратиться к врачу.

Термический ожог

При получении небольшого ожога можно смазать поражённый участок специальной мазью от ожога. Если поражён значительный участок кожи, нужно закрыть его стерильным бинтом и обратиться к врачу.

Ожог глаз

Необходимо многократно промыть глаза струёй воды комнатной температуры! После этого нужно завязать поражённый глаз чистой салфеткой и сразу обратиться к врачу. Не применяйте никаких нейтрализующих жидкостей!

Ожог рта, желудка

Необходимо сразу выпить большое количество воды. Если обожжена только ротовая полость, нужно прополоскать рот большим количеством воды. При попадании кислот нужно пить или полоскать ротовую полость взвесью мела. При попадании щелочей применяется разбавленный раствор пищевого уксуса (не эссенции!) или лимонной кислоты.

Отравление ядами

Необходимо сразу выпить насыщенный раствор поваренной соли и вызвать рвоту для удаления яда из желудка.

Отравление газами и парами

Пострадавшего нужно немедленно вывести на свежий воздух и при необходимости обратиться к врачу.

Порез

Края раны нужно обработать антисептиком (3 %-м раствором пероксида водорода и 5 %-й настойкой йода), затем закрыть стерильным бинтом или пластырем. Нельзя промывать рану водой и накладывать вату! При попадании инородных тел или тяжёлых ранениях необходимо вызвать врача. При повреждении артерии нужно наложить жгут на конечность и тотчас вызвать врача.

Травма глаз и век

Пострадавшего нужно положить, накрыть глаза чистой салфеткой и зафиксировать её лёгкой повязкой. Необходимо немедленно вызвать врача!

1.7. Оформление рабочего журнала

При работе в лаборатории необходимо вести рабочий журнал, в котором полностью отражается подготовительная и экспериментальная работа студента.

При оформлении работы необходимо занести в журнал дату и название темы лабораторной работы. Подготовка к лабораторной работе должна отражаться в предварительных записях и содержать, как правило:

- план работы – перечень последовательных операций с указанием условий и количеств реагирующих веществ,
- уравнения всех химических реакций,
- расчеты исходных количеств веществ и теоретического выхода,
- физико-химические свойства исходных и синтезируемых веществ и т. д.

При выполнении лабораторной работы необходимо все свои наблюдения (изменение окраски, выделение газа, выпадение осадка и т. д.) сразу записывать в рабочий журнал. Предварительные записи в черновики не допускаются. Полный отчет о проделанной работе должен содержать:

- результаты взвешивания и/или измерения объемов;
- краткое описание последовательных операций и наблюдаемых явлений;
- реальные режимы синтеза (температура, время, скорость смешивания (прибавления) реагентов, скорость пропускания газа и т. д.);
- расчет практического выхода (для синтезов);
- результаты идентификации получаемых веществ: характерные химические реакции, форма и цвет кристаллов и т. д.
- спектроскопические данные (если необходимы): электронные, ИК- и ЯМР-спектры;
- краткие выводы, объяснение наблюдаемых явлений и ответы на вопросы заданий.

Глава 2. Основные приемы работы в химической лаборатории

Проведение химического эксперимента может включать следующие процедуры:

- взвешивание химических реактивов;
- перемешивание;
- нагревание, охлаждение;
- фильтрование осадков;
- высушивание твердых веществ и жидкостей;
- упаривание растворов.

Прежде чем приступать к работе с *химическими реактивами*, необходимо ознакомиться с *правилами работы* с ними:

1) твердые химические реактивы отбирают из банок специальными шпателями (фарфоровыми, металлическими, стеклянными, пластмассовыми) или фарфоровыми ложечками;

2) для измельчения и смешивания химических реактивов используются ступки. Совместное перетирание веществ позволяет получать достаточно тонкие смеси реагентов. **Запрещается совместно перетирать окислители и восстановители во избежание взрыва!**

3) для загрузки твердых веществ в реакционные колбы применяют специальные воронки с широким горлом (см. рис. 1, 13);

4) жидкости переливают через химические воронки (см. рис. 1, 12). Слянку, из которой наливают жидкость, держат этикеткой в руке во избежание её загрязнения и порчи;

5) крышки и пробки от банок с реактивами кладут на стол в перевернутом виде;

6) неизрасходованные реактивы ни в коем случае не высыпают (не выливают) обратно в банки;

7) для проведения качественных опытов сухое вещество берут в количестве, закрывающем дно пробирки, а раствор – около 1–2 мл.

2.1. Взвешивание

Взвешивание неагрессивных веществ. Взвешивание на весах всегда проводят с использованием тары. Химические вещества никогда не помещают прямо на чашку весов. В качестве тары используют стаканчики для взвешивания или бюксы. Допускается взвешивание на часовом стекле или кальке. Не допускается взвешивание нагретых или горячих предметов.

Взвешивание агрессивных веществ. Агрессивные вещества взвешивают только в закрытых бюксах. Ампулы, пробирки и приёмники с полученным веществом взвешивают в стеклянном стакане.

Взятие навесок сыпучих веществ. Стаканчик для взвешивания поместите на чашку весов (рис. 10) и запишите его массу или обнулите показания весов, нажатием соответствующей клавиши. Снимите стаканчик с чашки весов, поставьте на чистый лист бумаги, перенесите в него взвешиваемое вещество и снова поместите на чашу весов. Если масса вещества не соответствует заданной, то стаканчик с веществом снимите с чашки весов и добавьте (или отберите) необходимое количество вещества. Для взятия точной навески допускается добавлять на весах небольшое количество вещества. При взвешивании не помещайте вещество в тару над весами, так как вещество может попасть на весы и загрязнить их. В этом случае необходимо тотчас же выключить весы, протереть их и лишь затем повторить взвешивание.



Рис. 10. Лабораторные весы Ohaus Adventurer RV 313

2.2. Перемешивание

Кроме перемешивания вручную (встряхивание или перемешивание с помощью стеклянной палочки), в препаративной химии используются *механические* и *магнитные мешалки* (рис. 11) с регулируемой скоростью вращения. Перемешивание с помощью механической мешалки обеспечивается за счет вращения электромотора. Работу мешалки проверяют, постепенно увеличивая его скорость. Перемешивание реакционной смеси с помощью магнитной мешалки обеспечивается вращением «якорька» (сердечника) (небольшой стальной стержень в стеклянной, полиэтиленовой или тефлоновой оболочке), приводимого в движение постоянным магнитом, который вращается в корпусе, выполненном в виде столика. Некоторые типы магнитных мешалок предусматривают нагревание реакционной смеси.



Рис. 11. Лабораторные мешалки: *а* – механическая; *б, в* – магнитные

2.3. Нагревание. Охлаждение

Нагревание пробирок. При нагревании в пробирке небольших количеств раствора необходимо закрепить ее в держателе или лапке штатива в слегка наклоненном положении (отверстие пробирки должно быть направлено от себя и от соседей). Осторожно прогреть всю пробирку пламенем спиртовки, затем довести до кипения сначала верхний слой жидкости и, опуская пламя, всё содержимое пробирки.

Нагревание плоскодонной посуды. Нагревание растворов в химическом стакане или плоскодонной колбе проводят на электрической плитке или банях различного типа.

Нагревание раствора в круглодонной колбе. При нагревании раствора в круглодонной колбе ее необходимо закрепить в лапке штатива. Для нагревания также используют электроплитки, колбонагреватели, бани.

Нагревание твердых веществ. Для нагревания используют керамические тигли, выдерживающие температуру выше 1000 °С. Для нагревания до температур порядка 300 °С можно использовать электроплитку. Нагревание в тиглях при более высоких температурах ведется в *муфельных* или *трубчатых* печах. При использовании последних применяются горизонтальные

реакционные трубки, в которые помещают кварцевые или фарфоровые лодочки.

Охлаждение. Для охлаждения реакционного сосуда его помещают в баню (кристаллизатор) или химический стакан с охлаждающей смесью. В качестве охлаждающих смесей используют лед с водой или лед с солью (табл. 1), обычно хлоридом натрия. Присутствие воды в смеси необходимо для более эффективного охлаждения реакционного сосуда, так как воздух является плохим проводником тепла.

Для приготовления охлаждающей смеси льда с водой заверните кусок льда в полотенце и разбейте молотком на мелкие куски. Измельченный лед поместите в кристаллизатор (стакан) и добавьте воды. Вместо льда можно использовать снег.

Таблица 1

Состав и минимальная температура некоторых охлаждающих смесей

Соль	NH_4NO_3	NaNO_3	NaCl	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Количество соли (г) на 100 г льда	45	59	33	143
$t_{\text{min}}, ^\circ\text{C}$	-17,3	-18,5	-21,2	-40

2.4. Фильтрация

Для отделения осадков используются фильтры. В практикуме применяются бумажные и стеклянные пористые фильтры.

Бумажный фильтр готовят из фильтровальной бумаги разной плотности и используют при фильтрации на химической воронке или воронке Бюхнера. Выпускаются и готовые фильтры, нарезанные кругами разного диаметра из фильтровальной бумаги разной плотности, которую можно определить по цвету ленты, скрепляющей пачку.

Принята следующая маркировка бумаги по её плотности:

Черная лента – быстрофильтрующие фильтры;

Белая лента – бумага средней проницаемости;

Синяя лента – плотные фильтры для отделения мелкозернистых осадков.

Недостаток бумажных фильтров – низкая химическая стойкость к агрессивным реагентам.

Стеклянный пористый фильтр с вплавленной фильтрующей пластиной из прессованного (пористого) стекла устойчив к действию агрессивных реагентов и пригоден для фильтрации кислот и щелочей.

Выпускаются фильтры четырех типов с порами разной величины, что обозначается соответствующими номерами фильтра (табл. 2).

Типы стеклянных пористых фильтров

Маркировка	Пористость	Дисперсность осадка
S1	Пор 160	Крупнокристаллический
S2	Пор 100	Кристаллический
S3	Пор 40	Мелкокристаллический
S4	Пор 16	Очень мелкий кристаллический

Фильтрация через химическую воронку

Для фильтрации через химическую воронку используют *гладкий* или *складчатый* бумажный фильтр. В зависимости от задач практикума проводится фильтрация через воронку как при комнатной, так и при повышенной температуре («горячее фильтрация»).

Гладкий фильтр готовят из круглого фильтра, соответствующего размеру воронки, или вырезают из квадратного листа фильтровальной бумаги. Для этого фильтровальную бумагу складывают пополам и еще раз пополам и обрезают по дуге по размеру воронки. Полученный конус вставляют в воронку и смачивают дистиллированной водой. Фильтр всей поверхностью должен плотно прилегать к стенкам воронки. Стеклянную воронку с бумажным фильтром помещают в кольцо штатива так, чтобы нижний конец её соприкасался со стенкой стакана, в который фильтруют раствор. Фильтруемый раствор с взмученным осадком переносят на фильтр по стеклянной палочке (рис. 12, а).

Складчатый фильтр используют для ускорения фильтрации, особенно горячего, когда недопустимо охлаждение фильтруемого раствора. Складчатый фильтр можно приготовить из гладкого (рис. 12, б). Рекомендуемый размер складок по краю фильтра около 5–8 мм.

Горячее фильтрация проводят через складчатый фильтр в стеклянной воронке с коротко обрезанной трубкой, помещенной в электрический обогреватель.

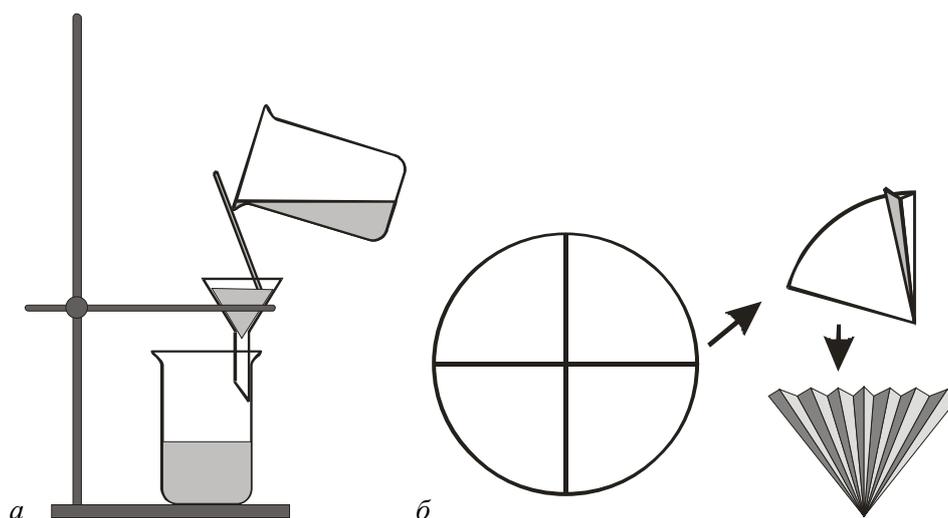


Рис. 12. Фильтрация:
a – фильтрация через химическую воронку,
б – изготовление складчатого фильтра

Фильтрация под уменьшенным давлением

Для ускорения фильтрации его проводят под уменьшенным давлением на воронке Бюхнера или воронке со стеклянным фильтрующим дном. В качестве приёмника фильтрата обычно применяют толстостенную колбу Бунзена (рис. 13). Для создания разрежения используют водоструйный или масляный насос. Между колбой Бунзена и водоструйным насосом помещают пустую предохранительную склянку для предотвращения перебрасывания воды из водоструйного насоса в колбу Бунзена. Колба должна быть закрыта защитным кожухом или сеткой.

Для проведения фильтрации необходимо поместить на дно воронки Бюхнера два бумажных фильтра: нижний – по размеру дна воронки, диаметр верхнего должен быть на 0,5–1,0 см больше диаметра дна воронки. Оба фильтра нужно смочить водой, а края верхнего расправить по стенкам воронки с помощью оплавленной стеклянной палочки. После этого нужно включить насос, чтобы фильтры плотно прижались ко дну воронки.

Процедура фильтрации проводится следующим образом. При выключенном водоструйном насосе переносят на воронку Бюхнера по стеклянной палочке раствор со взмученным осадком таким образом, чтобы осадок равномерно распределился по всей поверхности фильтра, а затем включают насос. Фильтрация считается законченной, если на конце воронки не появляются новые капли.

Для промывания осадка на фильтре вначале выключают насос, добавляют к осадку промывную жидкость и проводят повторное фильтрацию.

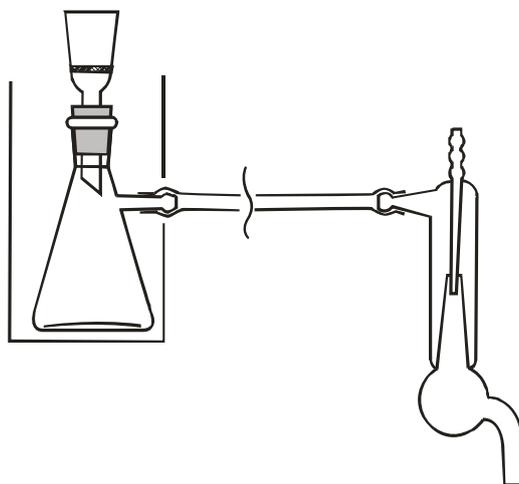


Рис. 13. Фильтрация под уменьшенным давлением

2.5. Высушивание

После отделения твердого вещества от раствора следует стадия высушивания.

Высушивание в сушильном шкафу. Вещества, устойчивые на воздухе и не разлагающиеся при нагревании, можно сушить в сушильном шкафу до постоянной массы. Сухое вещество не должно прилипать к стеклянной палочке и стенкам сосуда.

Кристаллогидраты и другие вещества, не выдерживающие нагревания, сушат на воздухе или в эксикаторе.

Высушивание на воздухе небольшого количества вещества осуществляют на часовом стекле или в чашке Петри. Вещества насыпают тонким слоем.

Высушивание в эксикаторе проводят над водоотнимающим реагентом. При высушивании кристаллогидратов подбирают такой реагент, который при высушивании не отнимает кристаллизационную воду.

2.6. Упаривание растворов

Упаривание растворов – операция удаления растворителя путём испарения с целью повышения концентрации раствора или выделения вещества, содержащегося в нём.

Скорость испарения жидкости зависит от ряда факторов: температуры, давления, площади поверхности испарения.

Упаривание раствора можно проводить при атмосферном давлении на водяной бане (рис. 14, а). Выпарительная чашка с раствором помещается на водяную баню таким образом, чтобы дно чашки не касалось поверхности воды и только обогревалось водяным паром.

В настоящее время для упаривания растворов используют вакуумный ротационный испаритель (рис. 14, б), который позволяет проводить эту операцию при: 1) пониженном давлении; 2) повышении температуры; 3) вращении колбы с раствором (для увеличения поверхности испарения).



Рис. 14. Приборы для упаривания растворов:
а – водяная баня, б – ротационный испаритель

Глава 3. Идентификация неорганических соединений

Идентификация неорганических соединений может включать в себя следующие процедуры:

- исследование химических свойств;
- микроскопическое исследование;
- определение температуры плавления;
- спектроскопическое исследование:
 - 1) электронная спектроскопия;
 - 2) ИК-спектроскопия;
 - 3) ЯМР-спектроскопия.

3.1. Исследование химических свойств

Получаемые соединения идентифицируют на основе совокупности химических реакций, характеризующих свойства исследуемых веществ.

Для изучения химических свойств берется небольшая проба вещества или его раствора в количестве не более 0,1 г сухого вещества или 1–2 мл раствора. Сухое вещество, если требуется, растворяется в 1–2 мл воды. К раствору пипеткой добавляется несколько капель раствора реагента. При этом необходимо внимательно следить за происходящими изменениями. При необходимости реакционную смесь в пробирке нагревают с помощью электрического нагревателя или спиртовки.

3.2. Микроскопические исследования

Кристаллические вещества характеризуются своей формой кристаллов, что может помочь при идентификации полученных соединений. Обычно форму кристаллов определяют с помощью микроскопов. Вещество помещается на предметный столик микроскопа и рассматривается в отраженном или проходящем свете.

В практикуме используются современные стереомикроскопы с различной кратностью увеличения (рис. 15). Кроме того, некоторые из них позволяют выводить изображения кристаллов на монитор компьютера.

3.3. Определение температур плавления

Температура плавления ($T_{пл.}$) – постоянная величина для каждого кристаллического вещества, не содержащего примесей. Наличие примесей обычно понижает величину $T_{пл.}$. Таким образом, значение температуры плавления является показателем чистоты вещества.

Определение температуры плавления с помощью нагревательного столика «Бозциус» (рис. 16). Визуальное устройство нагревательного столика позволяет наблюдать вещество и термометр в окуляре в отдельном поле.

Нагревательный столик такого типа снабжен двумя термометрами в диапазоне 20–360 °С и 70–360 °С. Небольшое количество тонко растертого вещества насыпают на предметное стекло и помещают на нагревательный столик. В окуляре в раздельном визуальном поле одновременно наблюдают температуру и картину плавления кристаллов. При плавлении вещество становится прозрачным.



Рис. 15. Лабораторные стереомикроскопы:
а – Carl Zeiss Stemi DV 4,
б – Carl Zeiss Stemi 2000 C с блоком документирования светооптических исследований



Рис. 16. Столик «Бозциус» – прибор для измерения температуры плавления

3.4. Спектроскопические исследования

В современной неорганической химии для исследования и идентификации полученных соединений применяется достаточно много различных физических методов: ЯМР-, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, ЭПР и др.

В данном лабораторном практикуме для идентификации полученных соединений применяются следующие спектроскопические методы: электронная, ИК- и ЯМР-спектроскопия.

Электронные (УФ/видимые), колебательные (ИК), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) спектры поглощения регистрируют проходящие через вещество непоглощённые фотоны. При этом:

- 1) *электронные спектры* регистрируют переходы между электронными энергетическими уровнями (интервал между уровнями 1–10 эВ; длина волны электромагнитного излучения 10^3 – 10^2 нм).
- 2) *ИК-спектры* регистрируют переходы между колебательными уровнями (интервал между уровнями 10^{-2} –1 эВ, длина волны электромагнитного излучения 10^5 – 10^3 нм).
- 3) *ЯМР-спектры* регистрируют переходы между спиновыми состояниями ядра (интервал между энергетическими уровнями порядка 10^{-8} эВ, длина волны электромагнитного излучения около 10^{10} нм).

Если интенсивность падающего на образец излучения I^0 , а интенсивность выходящего излучения I , то величина $T = (I/I^0) \cdot 100$ %, называемая *пропусканием*, является характеристикой поглощающего вещества. Величина $D = \lg(I^0/I)$ называется *оптической плотностью*. D прямопропорциональна концентрации исследуемого вещества (C , моль/л) и толщине поглощающего слоя (l , см): $D = \epsilon \cdot C \cdot l$. Коэффициент пропорциональности ϵ называется *молярным коэффициентом экстинкции*, выражается в л/моль·см. Эта зависимость известна как закон Ламберта – Бугера – Бера. Молярный коэффициент экстинкции ϵ является индивидуальной характеристикой вещества и зависит, так же как и D , от длины волны электромагнитного излучения.

Спектры поглощения записываются в виде кривой, отражающей зависимость D от λ (нм) (для электронных спектров) или T от волнового числа (ω , см $^{-1}$) (для ИК-спектров).

При анализе электронных спектров определяют положение максимумов полос поглощения, соответствующие этим максимумам оптические плотности D , рассчитывают ϵ или $\lg \epsilon$ и сравнивают полученные значения с соответствующими данными для того же соединения, приведённого в атласе электронных спектров или оригинальной литературе.

При анализе ИК-спектров определяют волновые числа (ω , см $^{-1}$) минимумов пропускания (соответствующие максимумам поглощения) и сравнивают с

соответствующими данными, приведёнными в атласе ИК-спектров или оригинальной литературе, где приведены и отнесения линий к определённым группам атомов и типам колебаний (валентные, ν ; деформационные, δ).

ЯМР-спектроскопия позволяет получить наиболее полную информацию о строении молекул. Эта возможность ЯМР-спектроскопии обусловлена прежде всего явлением химического сдвига, связанного с влиянием электронного окружения. Электронная плотность в молекуле обычно распределена неравномерно вследствие полярности связей и других причин, и величина экранирования одинаковых ядер (например, водорода) будет разной для разных атомов водорода в молекуле в зависимости от конкретного окружения данного атома. Следовательно, и резонансное поглощение будет наблюдаться на разных частотах. Интенсивность каждого из сигналов пропорциональна числу ядер, участвующих в поглощении энергии магнитного поля, т. е. ЯМР-спектр показывает не только число групп химически различных ядер, но и относительное количество ядер в каждой из этих групп.

РАЗДЕЛ II ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава 4. Методы очистки веществ

4.1. Очистка твердых веществ

Очистка растворимых солей методом перекристаллизации

Твердые вещества могут содержать как растворимые, так и нерастворимые примеси. Нерастворимые примеси удаляются при фильтровании горячего насыщенного раствора очищаемой соли. Растворимые примеси (хлориды и/или сульфаты) при кристаллизации вещества остаются в маточном растворе, так как из-за более низкого содержания их по сравнению с основным веществом раствор не является насыщенным по отношению к ним.

Если растворимость очищаемого вещества сильно зависит от температуры, то после отделения нерастворимых примесей раствор сначала охлаждают до комнатной температуры, а затем в бане со льдом почти до 0 °С.

Для очистки солей, растворимость которых слабо зависит от температуры, после отделения нерастворимых примесей часть растворителя удаляется путем упаривания раствора.

Для всех очищаемых солей: после перекристаллизации, высушивания и определения массы рассчитать практический выход от исходной навески и от теоретического выхода с использованием справочных данных по растворимости при разных значениях температуры.

Очистка KCl. Используя справочные данные по растворимости, рассчитать количества соли и воды для приготовления 80 г насыщенного при 60 °С раствора. Приготовленный раствор нагреть почти до кипения и профильтровать через складчатый фильтр, используя воронку для горячего фильтрования. Фильтрат перелить в фарфоровую чашку, поставить на водяную баню и упарить до половины начального объема.

Затем раствор охладить до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отфильтровать под уменьшенным давлением на воронке Бюхнера, промыть минимальным количеством охлажденной дистиллированной воды. Перекристаллизованную соль высушить в сушильном шкафу при 60 °С до постоянной массы.

Проверить очищенную соль и фильтрат на присутствие в них примеси сульфатов. Для этого растворить в пробирке с 1–2 мл дистиллированной воды несколько кристалликов очищенного KCl и добавить одну-две капли раствора BaCl₂. Аналогично проанализировать фильтрат.

Очищенную соль сохраните для определения её растворимости в воде.

Определение растворимости KCl в воде весовым методом.

Рассчитать количество соли, необходимое для приготовления 20 г насыщенного при комнатной температуре водного раствора. Взять небольшой избыток соли. При нехватке перекристаллизованной соли количество раствора можно пропорционально уменьшить.

Навеску соли поместить в плоскодонную колбу и прилить дистиллированную воду. Закрыть колбу пробкой и перемешивать содержимое 10–15 мин. Затем колбу выдержать около 10 мин для отстаивания.

В две сухие, взвешенные с точностью $\pm 0,01$ г фарфоровые чашки отобрать мерной пипеткой 5–10 мл исследуемого раствора (**без кристаллов!**). Пипетку предварительно промыть небольшим количеством исследуемого раствора. Взвесить чашки с растворами и упарить растворы досуха на водяной бане. Затем чашки с веществом поместить в сушильный шкаф и сушить при $60\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Результаты взвешиваний занести в табл. 3. Рассчитать концентрацию полученного раствора в:

- г/100 г воды;
- г/100 г раствора;
- г/л раствора;
- моль/л раствора;
- моль/кг воды;
- молярных долях.

Учсть, что насыщенный раствор KCl при комнатной температуре имеет плотность $\rho = 1,162\text{ г/см}^3$. Результаты расчетов также занести в табл.3. Сравнить полученные данные по растворимости со справочной величиной.

Таблица 3

Определение растворимости KCl в воде

Результаты измерений и расчётов	№ 1	№ 2
Объём раствора, мл		
Масса чашки для упаривания, г		
Масса раствора, г		
Масса растворённого вещества, г		
Концентрация раствора:		
• г/100 г воды;		
• масс.%, г/100 г раствора;		
• г/л раствора;		
• моль/л раствора (молярность);		
• моль/кг воды (моляльность);		
• молярная доля		
Справочные данные, г/100 г воды		
Расхождение со справочными данными, %		

Очистка $K_2Cr_2O_7$. Используя справочные данные по растворимости, рассчитать количества соли и воды для приготовления 40 г насыщенного при 60 °С раствора. Взвесить рассчитанное количество предварительно растёртой в ступке соли и перенести в стакан на 100 мл. Добавить отмеренную мерным цилиндром воду и нагреть раствор почти до кипения при помешивании стеклянной палочкой. Полученный раствор быстро профильтровать через складчатый фильтр, используя воронку для горячего фильтрования. Маточный раствор охладить сначала до комнатной температуры, затем в бане со льдом до ~ 0 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера, промыть небольшим количеством ледяной воды, перенести во взвешенный бюкс и высушить в сушильном шкафу при 100 °С до постоянной массы.

Проверить, содержится ли примесь K_2SO_4 в фильтрате и в очищенных кристаллах. Для этого к 1–2 мл фильтрата добавить по 1–2 капли концентрированной HCl и раствора $BaCl_2$. Аналогично проверить, присутствует ли примесь K_2SO_4 в выделенном твёрдом $K_2Cr_2O_7$. Отметить и объяснить наблюдаемые результаты.

Очистка $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Используя справочные данные по растворимости, рассчитать количества кристаллогидрата тиосульфата и воды, необходимые для приготовления 40 г насыщенного при 40 °С раствора. В стакан ёмкостью 50 мл поместить очищаемую соль и воду. Поставить стакан на водяную баню и нагреть содержимое до ~ 50 °С при перемешивании стеклянной палочкой до полного растворения соли. Горячий раствор профильтровать через складчатый фильтр на воронке для горячего фильтрования. Фильтрат охладить, периодически помешивая, сначала до комнатной температуры, затем в бане со льдом. Выпавшие прозрачные бесцветные кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера, промыть на фильтре минимальным объёмом охлаждённой воды. Кристаллы перенести на лист фильтровальной бумаги, отжать между листами и высушить окончательно при комнатной температуре.

Очищенную соль оставить в герметичном бюксе для опытов по кинетике.

Очистка твердых летучих веществ методом сублимации

Сублимация (возгонка) – переход твёрдого вещества в газообразное состояние, минуя жидкую фазу.

Сублимация может быть использована для веществ, обладающих значительным давлением насыщенного пара при температуре ниже температуры его плавления (например, йода, иодида сурьмы(III), иодида олова(IV) и др.). Для малолетучих веществ возгонку лучше проводить в вакууме. Для этого используют специальные сублиматоры, которые подключают к вакуумному насосу для снижения давления. Затем нагревают очищаемое вещество.

Очистка йода методом сублимации

Используя способность ряда веществ (йода, иодида сурьмы(III), иодида олова(IV) и др.) возгоняться, легко получить их в чистом виде, если примесь не возгоняется.

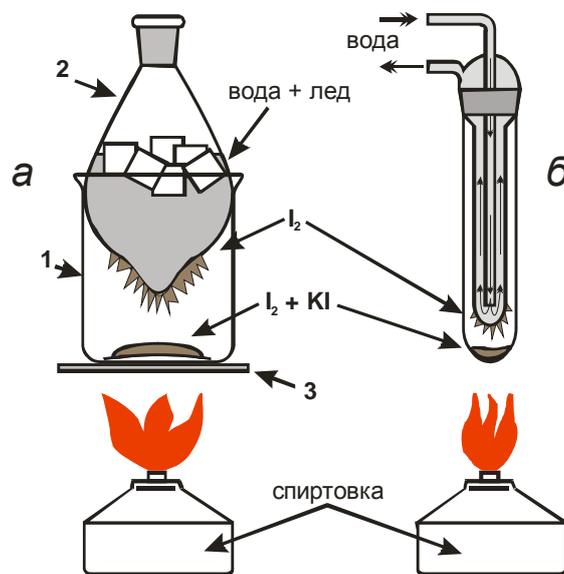


Рис. 17. Приборы для сублимации йода;
а: 1 – стакан, 2 – колба с отростком, 3 – асбестовая сетка;
б – сублиматор

На дно низкого стакана (или сублиматора) (рис. 17) поместить 1,0 г кристаллического йода и 0,2 г иодида калия. Закрывать стакан маленькой колбой с отростком, заполненной холодной водой со льдом. Поместить стакан на асбестовую сетку и **осторожно** нагревать пламенем спиртовки. Если возгонка проводится в сублиматоре, то к нему подводится холодная вода и дно сублиматора нагревается пламенем спиртовки. Нагревание проводится до полной возгонки йода. Кристаллы очищенного йода поместить в бюкс и взвесить. Рассчитать выход продукта в процентах от исходной навески йода.

Вопросы

1. Почему при очистке хлорида калия раствор перед охлаждением упаривается?
2. Почему при очистке $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ горячий раствор охлаждается без удаления части растворителя?
3. Почему при проверке очищенных солей и фильтратов на присутствие в них примеси сульфатов в случае $K_2Cr_2O_7$ добавляют концентрированную HCl , а в случае KCl – нет?

4. Какие вещества и от каких примесей можно очистить методом сублимации?

5. Зачем при очистке I_2 добавляют KI?

4.2. Очистка жидких веществ

Очистка воды от растворённых в ней солей методом перегонки

Собрать прибор для перегонки (рис. 18).

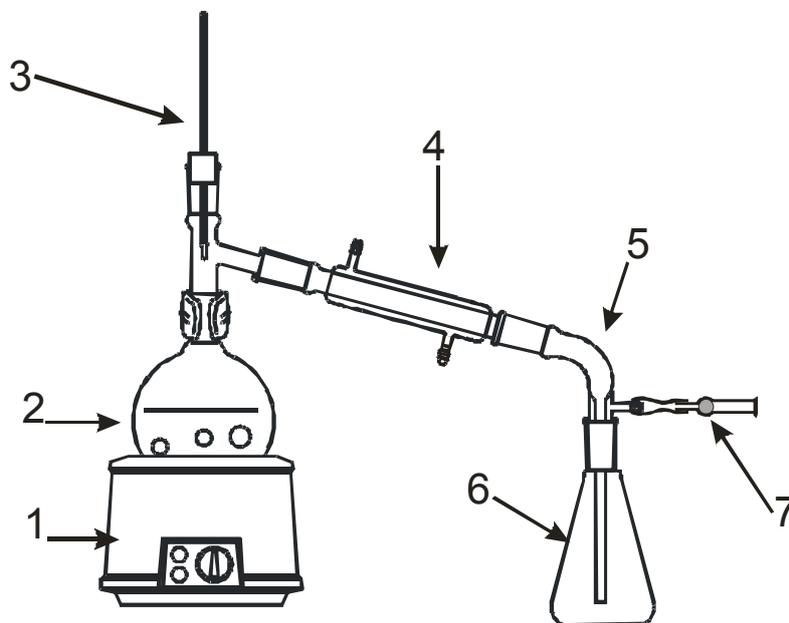


Рис. 18. Установка для перегонки воды:

1 – колбонагреватель, 2 – круглодонная колба, закрепленная в штативе,

3 – термометр, 4 – холодильник, 5 – аллонж,

6 – колба-приемник, 7 – хлоркальциевая трубка

Установить термометр таким образом, чтобы ртутный шарик термометра находился на одном уровне с отводной трубкой из колбы. Хлоркальциевая трубка должна быть заполнена натронной известью (смесь оксида кальция и гидроксида натрия).

Определить электропроводность исходной очищаемой воды, содержащей примеси сульфата меди.

На дно колбы Вюрца поместить кусочки пористой керамики. Очищаемую воду налить в перегонную колбу примерно до половины её объёма. Заполнить холодильник проточной водой, которая должна поступать снизу вверх.

Нагреть раствор в колбе до кипения. Отметить температуру, при которой начинает перегоняться жидкость. После того, как в колбе-приемнике

соберется около 5 мл воды, нужно поменять приемник. Перегонку можно закончить, когда в приемнике соберется жидкость в количестве, достаточном для измерения электропроводности. Записать в рабочем журнале температуру, при которой шла перегонка основной порции воды, величину атмосферного давления и соответствующую этому давлению температуру кипения чистой воды ($T_{\text{кип}}$).

Определить электропроводность очищенной воды. (Информация об электропроводности и её измерении изложена в работе «Ионные равновесия в растворах».) Что и как изменилось по сравнению с исходным раствором? Сделать вывод о степени очистки воды таким методом.

Вопросы

1. Для чего хлоркальциевая трубка заполняется натронной известью?
2. Зачем используется пористая керамика?
3. Является ли температура конденсации характеристикой чистоты вещества? От какого параметра зависит температура кипения чистой жидкости?

4.3. Получение и очистка газов

Полученные химическим путем газы часто содержат пары воды, летучие компоненты некоторых реагирующих веществ, продукты побочных реакций и аэрозольные загрязнения. При использовании газометров газы увлажняются парами воды. Газы из баллонов также иногда требуют очистки.

Для очистки газов используются промывалки, U-образные трубки или осушительные колонки, заполненные жидкими или твердыми реагентами или поглотителями.

Получение, очистка и определение молярной массы Cl_2

Хлор, получаемый действием соляной кислоты на окислитель (перманганат калия или хлорная известь), содержит газообразные примеси хлороводорода и воды, а также мелкие капли раствора окислителя (аэрозоля), увлекаемые из зоны реакции током газа.

Собрать установку для получения газа (рис. 19). Сухую газовую пипетку с кранами предварительно взвесить на весах с точностью до 0,01 г. Краны должны быть открытыми. В колбу Вюрца поместить 10–15 г тщательно растертого в фарфоровой ступке перманганата калия или хлорной извести и смочить небольшим количеством воды (1–2 мл). В капельную воронку налить концентрированную соляную кислоту не более 2/3 объема. В первую склянку Дрекселя налить такое количество воды, чтобы трубка погрузилась в жидкость, а во вторую – такой же объем концентрированной серной кислоты.

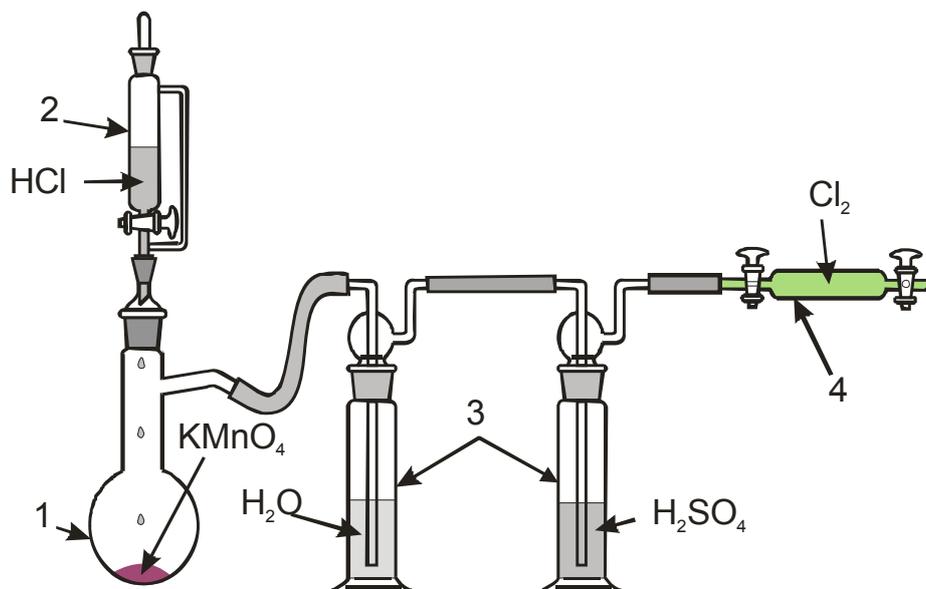


Рис. 19. Установка для получения хлора:
 1 – колба Вюрца, 2 – капельная воронка, 3 – склянки Дрекселя, 4 – газовая пипетка

Для получения равномерного тока хлора медленно приоткрыть кран капельной воронки и добавлять по каплям концентрированную соляную кислоту к реагенту – окислителю. Скорость выделения хлора установить по скорости выделения пузырьков газа через склянки Дрекселя (обычно рекомендуется 3–4 пузырька в секунду).

Пропускать хлор в течение примерно 10–15 минут, пока все ёмкости прибора не заполнятся зеленоватым газом. После этого закрыть кран капельной воронки и краны газовой пипетки, отсоединить пипетку с хлором и взвесить её. Продолжить пропускание хлора до постоянной массы газовой пипетки с хлором.

Определить объём пипетки-приёмника по объёму воды, необходимой для её полного заполнения. Отметить температуру и давление воздуха. Все данные занести в табл. 4.

Таблица 4

Определение молярной массы Cl_2

Масса пипетки с воздухом, г	Масса пипетки с хлором, г	Объём пипетки, л	Температура воздуха, К	Давление воздуха, атм.	Молярная масса Cl_2 , г/моль

Считая собранный газ идеальным, рассчитать молярную массу хлора и сравнить её с теоретической.

Получение, очистка и определение молярной массы CO_2

В лабораторных условиях диоксид углерода обычно получают действием 20 %-го раствора соляной кислоты на мрамор ($CaCO_3$) в аппарате Киппа (рис. 20).

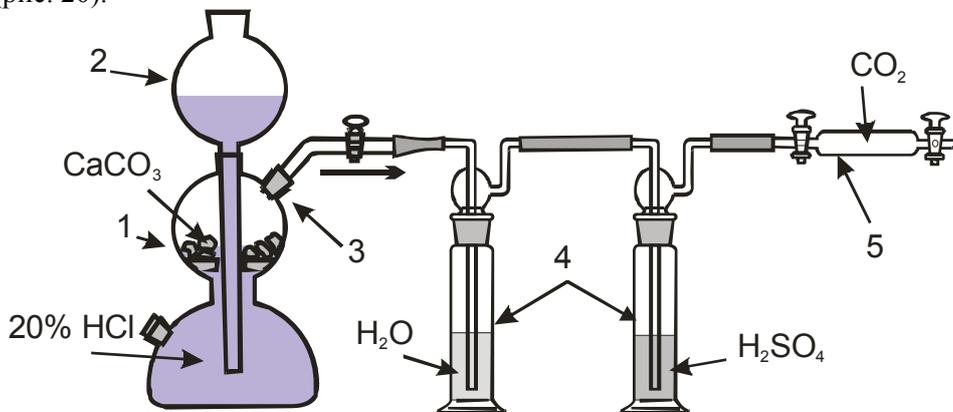


Рис. 20. Получение CO_2 :

1 – средний резервуар аппарата Киппа, 2 – верхний резервуар,
3 – тубус, 4 – склянки Дрекселя, 5 – газовая пипетка

В средний резервуар через тубус 3 поместить кусочки мрамора. Затем в тубус вставить пробку с газоотводной трубкой, снабженной краном. Через верхний резервуар налить раствор соляной кислоты, заполнив тем самым резервуар. При этом кран должен быть открыт для выхода воздуха. После этого закрыть кран и долить ещё столько кислоты, чтобы она заполнила верхний резервуар не больше, чем на $1/3$. Трубку с краном соединить последовательно со склянками Дрекселя, заполненными водой, концентрированной серной кислотой и газовой пипеткой для сбора CO_2 . Газовую пипетку предварительно взвесить с точностью до 0,01 г. Для вытеснения воздуха из всех склянок вначале через них пропускается сильный ток газа (10 мин), после чего его можно уменьшить. Ток образующегося диоксида углерода регулируется краном аппарата Киппа.

Продолжить пропускание газа до постоянной массы газовой пипетки с CO_2 .

Определить объём пипетки-приёмника по объёму воды, необходимой для её полного заполнения. Отметить температуру и давление воздуха. Все данные занести в табл. 5.

Определение молярной массы CO_2

Масса пипетки с воздухом, г	Масса пипетки с CO_2 , г	Объём пипетки, л	Температура воздуха, К	Давление воздуха, атм	Молярная масса CO_2 , г/моль

Считая собранный газ идеальным, рассчитать молярную массу диоксида углерода и сравнить её с теоретической.

Вопросы

1. От каких примесей происходит очистка хлора при пропускании через склянки с водой и концентрированной серной кислотой?

2. От каких примесей происходит очистка диоксида углерода при пропускании через склянки с водой и концентрированной серной кислотой?

4.4. Разделение и очистка неорганических соединений методом ионообменной хроматографии

Ионообменная хроматография на катионообменных смолах (катионитах) основана на обратимом обмене подвижных ионов смолы и катионов металлов. Для разделения катионов металлов в качестве ионообменной колонки используют бюретку ёмкостью 20–25 мл с катионообменной смолой КУ-2-8 в H^+ -форме (рис. 21).

При хроматографическом разделении смеси с использованием ионообменной смолы необходимо следить, чтобы над смолой находился слой жидкости 1–2 см. Это необходимо для того, чтобы катионит не содержал пузырьков воздуха, препятствующих контакту раствора со смолой.

Разделение солей железа (III) и меди (II)

Разделение солей железа и меди основано на переводе катионов этих металлов в комплексные ионы, имеющие противоположные заряды: железа – в анионный, меди – в катионный.

Медь связывают в аммиачный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, железо – в цитратный комплекс $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{3-}$, в котором лигандами являются ионы трехосновной лимонной кислоты $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COO})_3^{3-}$.

В качестве ионообменной смолы используют катионообменную смолу КУ-2-8 в NH_4^+ -форме. Катионы NH_4^+ ионообменной смолы замещаются на комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а анионный комплекс железа не взаимодействует с катионитом.

Таким образом, при пропускании через катионит раствора, содержащего смесь комплексных соединений железа(III) и меди(II), соединение железа будет проходить через колонку, а соединение меди останется в ней. Затем соединение меди выделяют (элюируют), пропуская раствор соляной кислоты

через колонку. Этот метод успешно применяется как для разделения сравнимых количеств меди и железа, так и для разделения этих элементов при соотношении 1:100.

Приготовление исследуемой смеси. Предварительно приготовить по 50 мл исходных растворов: 0,02 М FeCl₃ и 0,03 М CuSO₄. В стакан ёмкостью 100 мл налить 10-12 мл 0,02 М раствора FeCl₃, 20 мл 0,03 М раствора CuSO₄, смесь перемешать, добавить 2,5 мл 20 %-го раствора лимонной кислоты, 5 мл 10 %-го раствора аммиака и всё перемешать.

Перевод катионита в NH₄⁺-форму. Колонку, содержащую катионообменную смолу в H⁺-форме, промыть 20 мл воды, пропуская воду через смолу со скоростью 5 мл/мин. Затем через смолу пропустить 10 %-й раствор аммиака со скоростью 5 мл/мин до тех пор, пока pH раствора на выходе из колонки будет равен pH 10 %-го аммиака по универсальной индикаторной бумаге.

Ход работы. Через колонку, содержащую катионит в NH₄⁺-форме, пропустить исследуемую смесь со скоростью 2 мл/мин. После пропускания почти всего раствора оставить над смолой слой жидкости 1–2 см. Затем

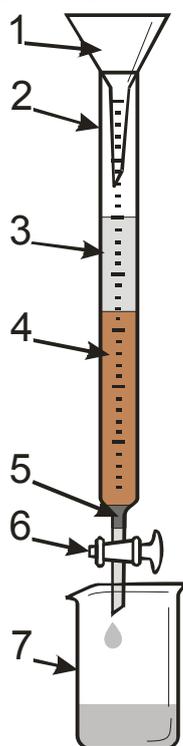


Рис. 21. Хроматографическая колонка:
1 – воронка, 2 – бюретка, 3 – раствор,
4 – ионообменная смола,
5 – стекловата, 6 – кран, 7 – стакан

колонку промыть 3 %-м раствором аммиака до отрицательной качественной реакции на Fe³⁺. Выходящий раствор и промывные воды собрать в один стакан. Качественную реакцию провести с роданидом натрия, предварительно подкислив порцию элюата 3–4 каплями

15 %-го раствора соляной кислоты для разрушения цитратного комплекса железа.

Для выделения ионов меди сначала пропустить через колонку 15–20 мл воды со скоростью 5 мл/мин, а затем

15 %-й раствор соляной кислоты до отрицательной качественной реакции на Cu²⁺ с K₄[Fe(CN)₆].

После окончания работы колонку промыть несколько раз водой, оставив в конце промывания слой жидкости 1–2 см над смолой.

Разделение солей цинка и железа

Приготовление исходного раствора, содержащего смесь солей.

Предварительно приготовить по 50 мл исходных растворов: 0,05 М $ZnCl_2$ и 0,1 М $FeCl_3$. В стакан емкостью 50 мл налить 10 мл 0,05 М раствора $ZnCl_2$ и 10 мл 0,1 М раствора $FeCl_3$. Раствор тщательно перемешать.

Ход работы. Пропустить этот раствор через ионообменную колонку с катионитом в H^+ -форме со скоростью 2 мл/мин. Затем промыть смолу 20 мл воды.

Для извлечения ионов цинка пропустить через колонку 50 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия.

Для проверки полноты извлечения ионов цинка из катионита к капле раствора, вытекающего из колонки, добавить две капли 4 М раствора соляной кислоты и каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. В присутствии ионов цинка выпадает белый осадок гексацианоферрата(II) цинка. После извлечения всего цинка смолу промыть 20 мл воды.

Для извлечения ионов железа(III) пропустить через катионит 10 мл горячего раствора 2 М раствора соляной кислоты. Полнота извлечения железа(III) проверяется качественной реакцией с роданидом аммония.

После окончания работы колонку промыть водой до нейтральной реакции среды по индикаторной бумаге.

Вопросы

1. В чём заключается принцип хроматографического разделения солей металлов?
2. Для чего соль железа(III) при разделении из смеси с солью меди(II) переводится в комплекс с лимонной кислотой?
3. Какие качественные реакции используются для определения полноты хроматографического извлечения ионов металлов? Напишите соответствующие реакции.

Глава 5. Приготовление растворов и определение их концентрации

5.1. Приготовление растворов кислот и оснований заданной концентрации

Растворы определенной концентрации можно приготовить следующими методами:

- из фиксаналов;
- растворением известной навески твёрдого вещества в определённой массе или объёме растворителя или раствора;
- разбавлением концентрированных растворов.

Фиксанал (стандарт-титр) – точно отмеренное количество реактива, содержащееся в запаянной ампуле и предназначенное для быстрого приготовления раствора с заранее известной концентрацией.

Растворы, приготовленные из фиксаналов, можно использовать в качестве стандартных. Растворы, приготовленные другими способами, не дают такой точности, так как многие вещества, из которых готовят растворы, не являются химически чистыми. Например, серная кислота всегда содержит воду, гидроксид натрия – гигроскопическую воду и карбонат натрия вследствие поглощения CO_2 из воздуха и т. д.

Приготовление 0,1 М раствора HCl из фиксанала

В мерную колбу 1 ёмкостью 1 л (рис. 22) вставить химическую воронку 2 и поместить в нее боёк 3. Ампула 4 имеет углубления с двух сторон. Сухую,

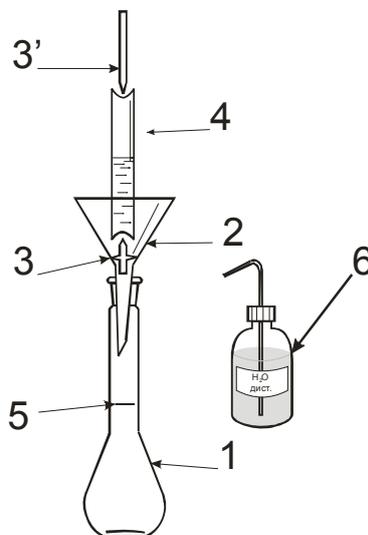


Рис. 22. Приготовление раствора из фиксанала

тщательно вымытую ампулу слегка ударить углублением об остриё бойка, а вторым бойком 3' пробить верхнее отверстие и дать содержимому ампулы полностью вылиться. Затем, не изменяя положения ампулы, тщательно промыть её изнутри дистиллированной водой из промывалки 6. Для промывания рекомендуется не менее чем пятикратный (по отношению к объёму ампулы) объём воды. Затем довести объём раствора дистиллированной водой до метки 5 и тщательно перемешать, закрыв колбу пробкой и переверачивая её вверх дном и обратно несколько раз. Приготовленный раствор используется в следующих работах.

Приготовление 0,1 М раствора NaOH из твёрдого вещества

Рассчитать массу твёрдого NaOH, которая необходима для приготовления 250 мл 0,1 М раствора щёлочи. Взвесить рассчитанную навеску с точностью до 0,01 г.

В мерную колбу налить дистиллированную воду, примерно третью часть её объёма. Перенести в колбу через воронку навеску щелочи. Остатки вещества в стаканчике для взвешивания и в воронке смыть водой в колбу. Перемешивая содержимое колбы, добиться полного растворения щелочи. Довести объём раствора в колбе до метки дистиллированной водой и ещё раз тщательно перемешать. Приготовленный раствор использовать в следующих работах.

Приготовление 0,1 М раствора H₂SO₄ разбавлением

Рассчитать объём 20 % раствора H₂SO₄ ($\rho = 1,14$ г/мл), который необходим для приготовления 250 мл 0,1 М раствора H₂SO₄.

В мерную колбу налить примерно третью часть объёма дистиллированной воды и отмеренный цилиндром рассчитанный объём 20 % H₂SO₄. Перемешать раствор и довести объём дистиллированной водой до метки. Снова перемешать.

Использовать приготовленный раствор в следующих работах.

5.2. Определение концентрации растворов методом кислотно-основного титрования

В настоящей работе предлагается методом титрования определить точные концентрации приготовленных в предыдущей работе 0,1 М растворов NaOH и H₂SO₄.

В качестве первичного стандарта для определения концентрации NaOH следует использовать раствор HCl, приготовленный из фиксаля в предыдущей работе. Концентрацию H₂SO₄ можно определить, оттитровав её раствором NaOH известной концентрации.

К аликвоте исследуемого раствора, взятой пипеткой Мора, добавить из бюретки стандартный раствор, по которому определяется концентрация

исследуемого раствора. Момент нейтрализации устанавливают по изменению окраски индикатора (фенолфталеин, метилоранж).

Для увеличения точности определения концентрации растворов титрование необходимо провести не менее трёх раз и взять средний результат.

Определение концентрации раствора NaOH

Взять приготовленный в предыдущей работе 0,1 М раствор NaOH.

Отобрать пипеткой Мора три пробы по 10 мл в три конические колбы 4 (рис. 23), добавить в каждую из них по две капли фенолфталеина. Заполнить бюретку 1 раствором 0,1 М HCl, приготовленным из фиксанала. Вначале бюретку заполняют немного выше деления, принятого за начало отсчёта, а затем избыток раствора сливают в стаканчик 3. Для этого большим и указательным пальцами сжимают эластичную трубку на клапане-бусинке 2. При этом необходимо следить, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха, влияющих на точность измерения. При наличии пузырьков воздуха в носике бюретки их необходимо предварительно удалить и лишь затем приступить к титрованию. Провести титрование раствора NaOH соляной кислотой, добавляя её по каплям и непрерывно перемешивая раствор. Для этого колбу нужно держать пальцами одной руки, а клапан-бусинку

открывать другой рукой. Окончание титрования определяется по исчезновению окраски фенолфталеина от последней добавленной капли раствора HCl.

Отметить показания бюретки по нижнему мениску жидкости (см. рис. 23), который должен касаться метки. Снова заполнить бюретку раствором 0,1 М HCl и повторить титрование щёлочи, находящейся во второй, а затем в третьей колбах.

Результаты титрования занести в табл. 6.

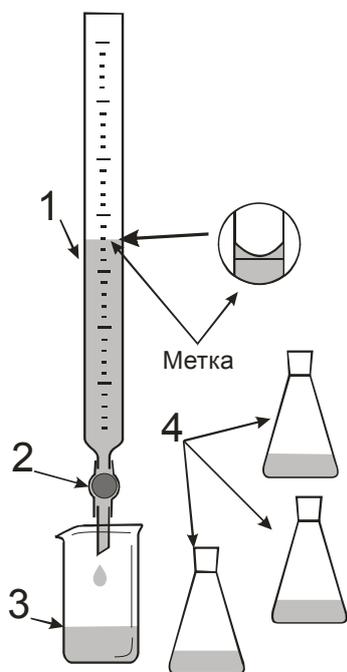


Рис. 23. Бюретка для титрования:
1 – бюретка, 2 – клапан-бусинка,
3 – стаканчик, 4 – конические колбы

Таблица 6

Определение концентрации NaOH методом титрования соляной кислотой

№ опыта	Объём раствора NaOH, мл	Объём стандартного 0,1 М р-ра HCl, мл	C(NaOH), моль/л
1	10		
2	10		
3	10		
Среднее значение C(NaOH), моль/л:			

Из экспериментальных данных рассчитать точную молярную концентрацию раствора NaOH.

Этот раствор NaOH необходимо использовать для следующего опыта.

Определение концентрации раствора H_2SO_4

Взять приготовленный в предыдущей работе 0,1 М раствор H_2SO_4 .

Отобрать пипеткой Мора три пробы по 5 мл H_2SO_4 в три конические колбы, добавить по 25 мл воды и по 2 капли индикатора метилоранжа, который в растворе кислоты имеет розовую окраску.

Бюретку заполнить раствором NaOH, точная концентрация которого была определена в предыдущем опыте.

Провести титрование раствора H_2SO_4 раствором NaOH так же, как описано выше.

Результаты титрования занести в табл. 7.

Таблица 7

Определение концентрации H_2SO_4 методом титрования щёлочью

№ опыта	Объём раствора H_2SO_4 , мл	Объём стандартного раствора NaOH, мл	C(H_2SO_4), моль/л
1	5		
2	5		
3	5		
Среднее значение C(H_2SO_4), моль/л:			

Из экспериментальных данных рассчитать точную молярную концентрацию раствора H_2SO_4 .

Все приготовленные растворы с определённой концентрацией сохранить для лабораторной работы по измерению рН растворов кислот и оснований.

Глава 6. Тепловой эффект реакции нейтрализации

Приготовить в мерных колбах на 250 мл 1 М раствор NaOH и 0,5 М раствор H_2SO_4 . Точные концентрации полученных растворов определить методом титрования их контрольными растворами (см. разд. «Приготовление растворов и определение их концентрации методом титрования»). Перед титрованием разбавить исходные растворы в 10 раз.

Работа выполняется в простейшем калориметре (рис. 24.)

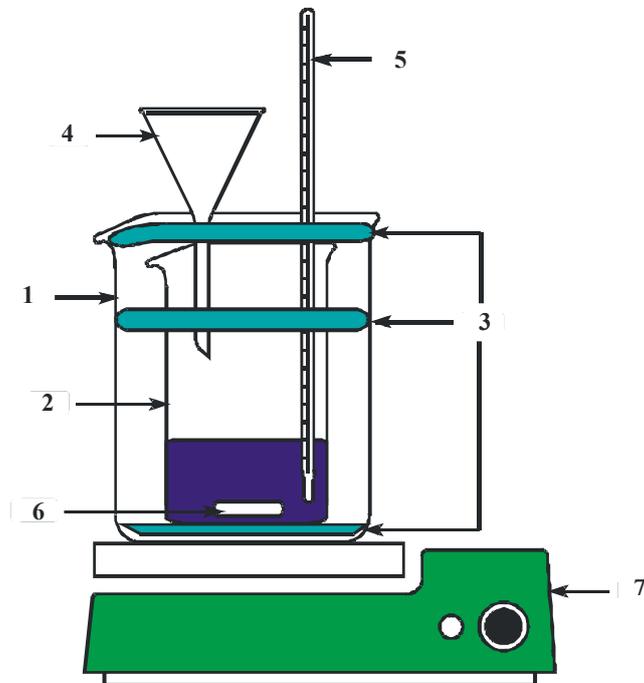


Рис. 24. Калориметр:

1 – внешний стакан, 2 – внутренний стакан,
3 – пенополиэтиленовые прокладки, 4 – воронка, 5 – термометр, 6 – сердечник магнитной мешалки, 7 – магнитная мешалка

Реакция нейтрализации является экзотермической реакцией. За счет выделяющейся теплоты нагреваются реакционная смесь и стенки стакана. Если скачок температуры измерить достаточно быстро, то можно пренебречь нагреванием стенок стакана.

Для измерения температуры реагентов и реакционной смеси использовать термометр с ценой деления $0,1\text{ }^\circ\text{C}$ или внешний контактный термометр (сенсор). Порядок работы с использованием сенсора приведен в прил. 2.

Калориметрический эксперимент

Провести два опыта, отличающихся порядком смешивания реагентов.

Первый опыт.

Приготовить два сухих взвешенных стакана объемом 250 мл. В один из них налить 50 мл ~ 1 М раствора NaOH (уточнённой титрованием концентрации) и взвесить стакан с раствором на весах с точностью 0,1 г.

В другой стакан налить $\sim 0,5$ М раствора H_2SO_4 (также определённой титрованием точной концентрации). Количество добавляемой кислоты должно содержать 25–30 %-й избыток по сравнению с количеством щелочи, необходимым для полной нейтрализации взятой щелочи. Второй стакан также взвесить.

Растворы щелочи и кислоты выдержать 10–15 мин при комнатной температуре, после чего измерить температуру каждого из них термометром.

На стакан с раствором щелочи 2 (рис. 24) надеть центральное кольцо из пенополиэтилена 3, поместить стакан 2 в наружный стакан 1 на пенополиэтиленовую прокладку 3, опустить в раствор сердечник 6 для перемешивания и закрыть стакан 1 верхней крышкой 3. В крышку вставить воронку 4 и контактный термометр 5. Поставить калориметр на магнитную мешалку 7. Порядок работы с магнитной мешалкой Daihan Wister MSH-20D см. в прил. 2.

После того как был откалиброван контактный термометр относительно ртутного термометра и задана определенная скорость перемешивания раствора, через воронку 4 **быстро** влить раствор кислоты в раствор щелочи и внимательно следить за температурой реакционной смеси. Отметить максимальный скачок температуры (Δt).

Второй опыт.

Повторить эксперимент, изменив порядок смешивания реагентов.

В два сухих взвешенных стакана поместить соответственно 50 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 и рассчитанное с 25 %-м избытком по отношению к теоретическому количеству 1 М раствора NaOH. Взвесить каждый из них и далее все операции выполнить, как в первом опыте. В калориметре должен находиться **стакан с раствором кислоты**.

Оценить тепловой эффект реакции нейтрализации в предположении, что удельная теплоемкость водного раствора с массой m равна $c_p = 4,18$ Дж/г. Тогда количество выделившейся теплоты $Q = c_p \times m \times \Delta t$. Измерить плотность (ρ) конечного раствора. Из данных теплового эффекта реакции нейтрализации вычислить энтальпию реакции $\Delta_r H^\circ$. Полученные результаты внести в табл. 8.

Определение энтальпии реакции нейтрализации

№ опыта	р-р NaOH		р-р H ₂ SO ₄		Δt , °C	Q, Дж	Плотность конечного р-ра (ρ , г/мл)	ΔH^0 , кДж/моль
	m, г	C, моль/л	m, г	C, моль/л				
1								
2								
Среднее значение								

Рассчитать среднее значение энтальпии реакции нейтрализации.

Используя справочные данные, рассчитать теоретическую величину энтальпии реакции нейтрализации и сравнить с экспериментальным значением.

Вопросы

1. Какой закон термодинамики позволяет рассчитывать энтальпии реакций? Сформулируйте этот закон.
2. Отличаются ли энтальпии реакций нейтрализации сильной и слабой кислот? Если да, то почему?

Глава 7. Термодинамические свойства растворов. Криоскопия

Свойства растворов, которые зависят только от количества частиц в растворе и не зависят от их природы, называют *коллигативными*. Одним из таких свойств является понижение точки замерзания раствора нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем.

Понижение точки замерзания раствора пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества C (моль/1000 г растворителя):

$$\Delta T = K \cdot C. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности K в уравнении (1) называется криоскопической постоянной растворителя. Эта константа зависит от природы растворителя и соответствует понижению точки замерзания одномоляльных растворов (для водных растворов $K = 1,86$ град/моль).

Измерение точки замерзания раствора (метод криоскопии) можно использовать для определения молярных масс неэлектролитов, так как моляльность раствора связана с массой растворенного вещества m_2 и массой растворителя m_1 следующим образом:

$$C = 1000m_2/M_2 \cdot m_1, \quad (2)$$

где M_2 – молярная масса растворенного вещества.

Подставив уравнение (2) в уравнение (1), получим:

$$\Delta T = K \cdot 1000m_2/M_2 \cdot m_1, \quad (3)$$

$$M_2 = K \cdot 1000m_2/\Delta T \cdot m_1. \quad (4)$$

Для электролитов изменение температуры замерзания раствора (и других коллигативных свойств) в результате увеличения числа частиц в растворе за счет диссоциации оказывается больше вычисленного по формуле (3).

Для криоскопических измерений используют прибор, схема которого изображена на рис. 25. Основной частью прибора является широкая пробирка 1, предназначенная для раствора. В эту пробирку помещается термометр 2 (цена деления 0,1 °С) и мешалка 3. Можно использовать механическую или магнитную мешалку. Для перемешивания растворов с помощью магнитных мешалок в сосудах с неплоским дном существуют специальные сердечники со смещенным центром. При помощи прокладки 4 пробирка 1 помещается в наружную пробирку 5, которая, в свою очередь, помещается в криостат 6, представляющий собой толстостенный стакан с охлаждающей смесью, в который вставлена механическая мешалка 7.

Сначала определяют температуру замерзания растворителя, затем – температуру замерзания бинарного раствора. Процесс кристаллизации чистого растворителя, начиная с первых кристаллов до полного затвердевания всей жидкости, протекает при определенной постоянной температуре.

При охлаждении раствора сперва выпадают кристаллы чистого растворителя. При этом раствор становится более концентрированным, а температура кристаллизации – все более низкой. Поэтому для определения температуры замерзания раствора следует определять *температуру начала кристаллизации*.

Следует учесть, что жидкость может переохлаждаться. Учитывая это обстоятельство, для более точного определения температуры начала кристаллизации нельзя допускать большого переохлаждения раствора. Переохлаждение допустимо на $0,5-1,0$ °С .

Кроме того, при кристаллизации растворителя выделяется теплота, и температура начинает заметно повышаться. Истинной температурой замерзания жидкости будет точка максимального подъема температуры при переходе из переохлажденного состояния.

7.1. Определение температуры замерзания воды

Налить в пробирку *1* (рис. 25) 15 мл воды и поместить ее без наружной пробирки *5* в криостат *6* с охлаждающей смесью (измельченный лед и NaCl в соотношении 3:1). Температура охлаждающей смеси должна быть на $10-12^{\circ}$ ниже температуры замерзания воды.

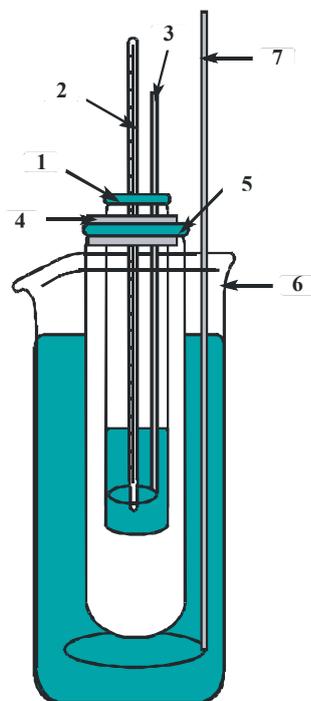


Рис. 25. Прибор для криоскопических измерений:

1, 5 – внутренняя и внешняя пробирки соответственно, *2* – термометр, *3, 7* – ручные механические мешалки, *4* – прокладка, *6* – стакан с охлаждающей смесью

Следить за изменением температуры воды, отмечая показания термометра каждые 30 с. Когда температуры воды в пробирке достигнет ~ -1 °С, начать перемешивание воды мешалкой 3, при этом выпадут первые кристаллы льда, и температура начнет подниматься. Продолжать измерение температуры каждые 20 с. Отметить точку максимального повышения температуры. Продолжить измерение температуры через каждые 30 с в течение 2–3 мин.

Более точные результаты можно получить с использованием наружной пробирки 5, которая за счет воздушной прослойки позволяет осуществлять более равномерное охлаждение воды.

Поместить пробирку 5 с пробиркой 1 в криостат 6 и провести измерение температуры замерзания воды по описанной выше методике.

Повторить измерение температуры замерзания воды еще дважды. Начертить график изменения температуры со временем. *Чем объясняется понижение, повышение, постоянство и вновь понижение температуры при охлаждении воды?*

7.2. Определение температуры замерзания водного раствора неэлектролита

Приготовить 15 мл одномолярного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Для этого рассчитанную навеску вещества растворить в 15 мл воды.

Определить температуру замерзания раствора, используя методику, описанную выше. Повторить опыт еще дважды.

По результатам измерения температуры во времени построить кривые охлаждения раствора.

Определить температуру замерзания раствора. Рассчитать молярную массу растворенного вещества $C_6H_{12}O_6$.

7.3. Определение температуры замерзания водного раствора сильного электролита

Приготовить 15 мл одномолярного раствора KCl. Для этого рассчитанную навеску вещества растворить в 15 мл воды.

Определить температуру замерзания раствора, используя методику, описанную выше. Повторить опыт еще дважды.

По результатам измерения температуры во времени построить кривые охлаждения раствора.

Найти температуру замерзания раствора. Вычислить среднее значение из трех опытов.

Сравнить полученные данные с предыдущим опытом.

Рассчитать значение изотонического коэффициента (i).

Вопросы

1. Какое число фаз и степеней свободы имеется в системе при температуре замерзания: а) воды; б) водного раствора глюкозы; в) водного раствора KCl?

2. Во сколько раз увеличивается температура замерзания раствора электролита по сравнению с раствором неэлектролита такой же молярной концентрации? Что такое изотонический коэффициент?

3. В каком из следующих 0,1 М водных растворов изменение температуры замерзания будет наибольшим и наименьшим: а) HOAc;

б) Na₂SO₄; в) HCN; в) NH₃; д) NaOH? Ответ обоснуйте.

Глава 8. Ионные равновесия в растворах

8.1. Электропроводность растворов

Электропроводность растворов зависит как от свойств растворителя, так и от свойств растворенного вещества.

Удельная электропроводность (κ) представляет собой электропроводность единичного объёма раствора (1 см^3), помещённого между параллельными электродами единичной площади (1 см^2), находящимися на расстоянии, равном 1 см , и измеряется в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, или $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Зависимость электропроводности раствора электролитов от свойств растворителя

В сухие стаканы емкостью 100 мл налить по $30\text{--}50 \text{ мл}$ $0,1 \text{ М}$ водного и этанольного растворов гидроксида калия. Используя кондуктометр прибора «Анион» (рис. 26), определить электропроводность растворов (инструкцию по работе на приборе «Анион» см. в прил. 3). Измерение удобнее начинать со спиртового раствора, используя сухой датчик кондуктометра. Перед измерением электропроводности водного раствора погружаемую часть датчика многократно промыть водой и осушить фильтровальной бумагой.



Рис. 26. Многофункциональный прибор «Анион» для электрохимических измерений с датчиком кондуктометра

Зависимость электропроводности раствора от свойств растворенного вещества

В стаканы емкостью 100 мл налить по $30\text{--}50 \text{ мл}$ $0,1 \text{ М}$ водных растворов HCl , CH_3COOH , NaOH , NH_3 . Измерить значение электропроводности этих растворов. После каждого измерения тщательно промывать и осушать погружаемую часть датчика кондуктометра.

Вопросы

1. Почему отличаются значения электропроводности водного и спиртового растворов одинаковой концентрации одного и того же вещества?
2. Почему растворы электролитов одинаковой концентрации проводят электрический ток по-разному?
3. Что такое сильные и слабые электролиты?
4. Что такое степень диссоциации?

8.2. Кисотно-основные равновесия

Определение pH водных растворов электролитов

Сильные электролиты

Зависимость pH водных растворов HCl от концентрации

Приготовить 100 мл 0,1 М раствор HCl и определить его концентрацию методом титрования (или взять раствор, полученный ранее в работе «Приготовление растворов»). Методом последовательного разбавления приготовить 10^{-2} М, 10^{-3} М, 10^{-4} М растворы HCl. Для этого пробу 10 мл 0,1 М



Рис. 27. pH-метр Mettler Toledo SG2-FK

раствора, взятую мерной пипеткой, перенести в мерную колбу на 100 мл, довести объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешать раствор. Полученный 10^{-2} М раствор HCl, в свою очередь, разбавить в 10 раз и т. д.

Растворы перенести в пронумерованные стаканы и измерить pH, начиная с минимальной концентрации. Инструкцию по работе с pH-метром Mettler Toledo SG2-FK (рис. 27) см. в прил. 4. Промывать электроды водой перед измерением более концентрированного раствора не нужно. Сравнить полученные значения pH с рассчитанными. Полученные данные занести в табл. 9.

Таблица 9

Зависимость pH от концентрации раствора HCl

С, моль/л	pH эксп.	pH теорет.
10^{-1}		
10^{-2}		
10^{-3}		
10^{-4}		

Вопросы

1. Для каких концентраций HCl наблюдается совпадение рассчитанных и экспериментальных данных?
2. В чем причина различия экспериментальных и расчетных данных для некоторых растворов?

Влияние ионной силы раствора на pH раствора HCl

В стакан объемом 100 мл налить 30 мл 0,01 М раствора HCl, измерить pH. Затем добавить 1 мл насыщенного раствора Na₂SO₄ и снова измерить pH. Результаты измерений занести в табл. 10.

Таблица 10

Влияние ионной силы раствора на pH раствора HCl

	Экспериментальное значение pH	Ионная сила раствора (I)	Коэффициент активности (γ) H ⁺	Рассчитанное значение pH
До добавления соли				
После добавления соли				

Вопросы и задания

1. Рассчитать ионную силу 0,01 М раствора HCl до и после добавления к нему насыщенного раствора Na₂SO₄.
2. Рассчитать коэффициент активности ионов H⁺ в растворах HCl до и после добавления соли.
3. Рассчитать pH раствора до и после добавления соли.
4. Соответствует ли экспериментальное значение pH раствора до и после добавления соли рассчитанному? Объяснить результат.

Зависимость pH водных растворов NaOH от концентрации

Приготовить 0,1 М раствор NaOH и определить его концентрацию методом титрования (или взять раствор, полученный ранее в работе «Приготовление растворов»). Методом последовательного разбавления приготовить 10⁻² М, 10⁻³ М, 10⁻⁴ М растворы NaOH. Измерить значения pH этих растворов и сравнить их с рассчитанными значениями. Полученные данные занести в табл. 11.

Таблица 11

Зависимость pH растворов NaOH от концентрации

С, моль/л	pH эксп.	pH теор.
10^{-1}		
10^{-2}		
10^{-3}		
10^{-4}		

Слабые электролиты

Зависимость pH водных растворов НОАс от концентрации

Приготовить 0,1 М раствор уксусной кислоты и определить его концентрацию методом титрования. Методом последовательного разбавления приготовить $2 \cdot 10^{-2}$ М, $4 \cdot 10^{-3}$ М, растворы НОАс. Для этого пробу 10 мл 0,1 М раствора мерной пипеткой перенести в мерную колбу на 50 мл, довести объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешать. Полученный таким образом $2 \cdot 10^{-2}$ М раствор разбавить еще в 5 раз и т. д.

Растворы перенести в пронумерованные сухие стаканы и измерить их pH, начиная с минимальной концентрации.

Из полученных значений pH рассчитать степень диссоциации (α) и константу диссоциации (K_a) уксусной кислоты. Полученные данные внести в табл. 12. Сравнить полученное значение K_a со справочной величиной (см. прил. 1).

Таблица 12

Зависимость pH и степени диссоциации (α) НОАс от её концентрации

С, моль/л	pH эксп.	α эксп.	K_a эксп.	pH теор.
10^{-1}				
$2 \cdot 10^{-2}$				
$4 \cdot 10^{-3}$				

Как зависит степень диссоциации слабых электролитов от концентрации раствора?

Гидролиз солей

Измерение pH растворов солей слабых кислот или слабых оснований

Приготовить 0,1 М растворы $AlCl_3$ и Na_3PO_4 . Методом разбавления приготовить 0,01 М растворы этих солей. С помощью pH-метра измерить pH этих растворов. Результаты измерений и расчетов занести в табл. 13 и 14.

Таблица 13

Зависимость pH и степени гидролиза (h) AlCl_3 от концентрации соли

Концентрация AlCl_3	pH эксп.	$[\text{H}^+]$ эксп.	h эксп.	K_h эксп.	K_{b3} ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	pH теор.
0,1 М						
0,01 М						

Таблица 14

Зависимость pH и степени гидролиза (h) Na_3PO_4 от концентрации соли

Концентрация Na_3PO_4	pH эксп.	$[\text{OH}^-]$ эксп.	$[\text{H}^+]$ эксп.	h эксп.	K_h эксп.	K_{a3} (H_3PO_4)	pH теор.
0,1 М							
0,01 М							

Вопросы и задания

1. Написать ионные уравнения реакций гидролиза солей.
2. На основании экспериментальных данных рассчитать степень гидролиза (h), константу гидролиза (K_h) AlCl_3 и Na_3PO_4 .
3. Рассчитать значения константы диссоциации $\text{Al}(\text{OH})_3$ по третьей ступени (K_{b3}) и константы диссоциации H_3PO_4 по третьей ступени (K_{a3}). Сравнить их со справочными данными (см. прил. 1).

Влияние температуры на степень гидролиза ацетата натрия

В пробирку налить четверть объема 1 М раствора ацетата натрия и добавить 2 капли индикатора фенолфталеина. Нагреть пробирку в кипящей водяной бане. Отметить изменение цвета индикатора при нагревании. Охладить пробирку с раствором до комнатной температуры и снова отметить изменение цвета. *Почему цвет индикатора меняется при нагревании и охлаждении?*

Необратимый гидролиз

В пробирку налить приблизительно по 1 мл 0,1 М растворов солей:

- а) FeCl_3 и Na_2CO_3 ; б) CrCl_3 и Na_2CO_3 ; в) AlCl_3 и Na_2S . Описать наблюдаемые явления.

Задания

1. Написать ионные уравнения реакций.
2. Оценить константы равновесия, сделать вывод о практической необратимости этих реакций.

Приготовление и изучение свойств фосфатного буфера

Приготовить 0,1 М растворы солей NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . В стакан объемом 250 мл налить по 50 мл 0,1 М растворов солей NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Измерить pH полученного раствора.

Взять 10 мл полученного раствора, разбавить его в 10 раз и измерить pH.

К 30 мл исходного буферного раствора добавить 1 мл 0,1 М раствора HCl и измерить pH.

К 30 мл исходного буферного раствора добавить 1 мл 0,1 М раствора NaOH и измерить pH.

Полученные данные внести в табл. 15.

Таблица 15

Свойства буферных растворов

Исследуемый раствор	pH эксп.	pH теор.
0,1 М NaH_2PO_4		
0,1 М Na_2HPO_4		
Буферный раствор		
Разбавленный в 10 раз буферный раствор		
Буферный раствор + HCl		
Буферный раствор + NaOH		

Вопросы и задания

1. Написать ионные уравнения всех кислотно-основных равновесий в растворах солей Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 .

2. Что такое буферный раствор и каковы его свойства?

3. Из экспериментальных данных рассчитать константу диссоциации H_3PO_4 по второй ступени $K_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ и сравнить со справочной величиной (см. прил. 1).

4. Как влияет разбавление на значение pH фосфатного буферного раствора?

5. Как влияет добавление HCl или NaOH на значение pH фосфатного буферного раствора?

8.3. Гетерогенные равновесия

Осаждение труднорастворимых солей

Налить в три пробирки по 2–3 мл растворов BaCl_2 , SrCl_2 и CaCl_2 .

В первую пробирку прилить раствор сульфата натрия, во вторую – насыщенный раствор сульфата кальция, в третью – насыщенный раствор сульфата стронция.

Задания

1. Написать ионные уравнения реакций.

2. Объяснить наблюдаемые экспериментальные результаты, используя для расчёта констант равновесия величины произведений растворимости.

Растворение труднорастворимых солей

Получить в пробирках осадки карбоната кальция CaCO_3 и оксалата кальция CaC_2O_4 . Декантировать растворы и прилить к осадкам раствор уксусной кислоты. Что при этом происходит? Повторить опыт, заменив уксусную кислоту на соляную.

Задания

1. Написать уравнения реакций.
2. Объяснить наблюдаемые экспериментальные результаты, используя величины произведений растворимости и констант диссоциации кислот для расчёта констант равновесия (см. прил. 1).

Осаждение и растворение трудно растворимых оснований

В пробирку налить раствор MgCl_2 и добавить к нему раствор NH_3 .

К реакционной смеси, содержащей осадок, прилить концентрированный раствор NH_4Cl . Что происходит с осадком?

Вопросы и задания

1. Написать ионные уравнения всех происходящих реакций.
2. Объяснить наблюдаемые экспериментальные результаты, используя необходимые термодинамические величины ($K_L(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, $K_b(\text{NH}_3)$ (см. прил. 1)).

Что такое «магнезиальная смесь» и для чего она используется?

8.4. Окислительно-восстановительные равновесия

Зависимость потенциала медного электрода от концентрации $\text{Cu}(\text{II})$

Определение электродного потенциала сопряжённой пары металл – гидратированный ион основано на измерении электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки с активным металлическим электродом (рис. 28).

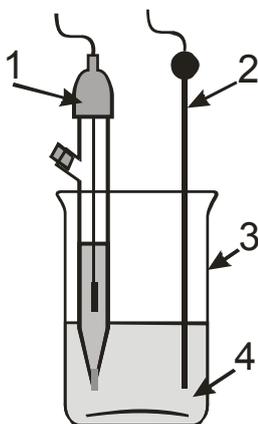
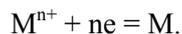


Рис. 28. Электрохимическая ячейка с активным металлическим электродом:
1 – электрод сравнения,
2 – активный электрод,
3 – стакан, 4 – исследуемый раствор

На металлическом электроде протекает полуреакция



В данной работе гальванический элемент состоит из медного электрода (медной проволоки, погруженной в раствор $CuSO_4$) и хлорсеребряного электрода сравнения.

Разность потенциалов измеряется прибором «Анион» (инструкция к прибору «Анион» см. в прил. 3). В соответствии с паспортными данными потенциал хлорсеребряного электрода составляет $E = 0,208$ В.

Выполнение работы.

Приготовить в мерной колбе на 100 мл 1 М раствор $CuSO_4$. Для этого рассчитанную навеску $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ перенести в мерную колбу, добавить 5 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 и довести до метки водой.

Зачем добавляется H_2SO_4 ?

Далее последовательным разбавлением приготовить по 100 мл 0,1 М;

0,01 М; 0,001 М растворов $CuSO_4$, добавляя в каждую колбу по 5 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 .

Собрать электрохимическую установку (см. рис. 28), состоящую из стакана 3 с исследуемым раствором 4, хлорсеребряного электрода 1 и медного электрода 2.

Измерить ЭДС гальванического элемента. Перед измерениями зачистить медный электрод тонкой шлифовальной бумагой. Оба электрода должны быть погружены в раствор примерно на 1 см. Желательно, чтобы уровень погружения электродов был примерно одинаков для всех измеряемых растворов.

Экспериментальные данные занести в табл. 16.

Таблица 16

Зависимость потенциала медного электрода от концентрации $Cu(II)$

Концентрация $CuSO_4$		Электродный потенциал, E (В) относительно электрода		Теоретическое значение потенциала E
C, моль/л	lnC	хлорсеребряного	водородного	
1,0				
0,1				
0,01				
0,001				

Задания

1. Пересчитать значения ЭДС, измеренные относительно хлорсеребряного электрода, на значения относительно водородного.

2. Рассчитать по уравнению Нернста значения электродного потенциала (E) сопряженной пары Cu(II)/Cu для всех растворов

3. Сравнить экспериментальные значения электродных потенциалов, пересчитанные относительно водородного электрода, с рассчитанными по уравнению Нернста.

4. Построить график зависимости экспериментальных значений электродного потенциала, рассчитанных относительно водородного электрода, от логарифма концентрации растворов $\ln C$. (Можно использовать компьютерную обработку данных (см. прил. 5.)

5. Определить из графика стандартный электродный потенциал и тангенс угла наклона линейной зависимости E от $\ln C$. Сравнить их с теоретическими значениями.

Зависимость электродного потенциала сопряжённой пары Fe(III)/Fe(II) от концентрации окисленной и восстановленной форм

Определение электродного потенциала сопряжённой пары Fe(III)/Fe(II), когда и окисленная, и восстановленная формы находятся в растворе, основано на измерении ЭДС гальванического элемента, содержащего в качестве измерительного электрода инертный платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. На инертном платиновом электроде протекает полуреакция $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$.

Разность потенциалов (ЭДС) измеряют, как и в предыдущей работе, с помощью прибора «Анион».

Выполнение работы.

Приготовить следующие растворы:

- 0,1 М FeSO₄. Рассчитанную навеску кристаллогидрата FeSO₄·7H₂O перенести в мерную колбу на 100 мл, добавить 5 мл 0,5 М раствора H₂SO₄ и довести до метки водой;
- 0,01 М FeSO₄. Пипеткой Мора отобрать 10 мл 0,1 М FeSO₄, перенести в мерную колбу на 100 мл, добавить 5 мл 0,5 М раствора H₂SO₄ и довести до метки водой;
- 0,1 М FeCl₃. Рассчитанную навеску кристаллогидрата FeCl₃·6H₂O перенести в мерную колбу на 100 мл, добавить 5 мл 0,5 М раствора H₂SO₄ и довести до метки водой;
- 0,01 М FeCl₃. Разбавить 0,1 М FeCl₃ в 10 раз;
- 0,1 М K₄[Fe(CN)₆] и 0,1 М K₃[Fe(CN)₆]. Рассчитанные навески комплексных солей перенести в мерные колбы на 100 мл и довести до метки водой.

Взять 5 стаканов объёмом 50 мл. В четырёх из них приготовить смеси солей Fe(II) и Fe(III) в соотношениях, указанных в табл. 2. В пятом стакане приготовить смесь K₄[Fe(CN)₆] и K₃[Fe(CN)₆].

Для измерения ЭДС платиновый и хлорсеребряный электроды присоединить к прибору «Анион» и поместить их в исследуемый раствор.

После измерения электроды промыть дистиллированной водой и «мягко» промокнуть фильтровальной бумагой.

Результаты измерений занести в табл. 17.

Таблица 17

Зависимость электродного потенциала сопряжённой пары Fe(III)/Fe(II) от концентрации окисленной и восстановленной форм

Раствор FeSO ₄	Раствор FeCl ₃	[Fe ³⁺]/[Fe ²⁺]	Экспериментальное значение ЭДС		Теоретический электродный потенциал (E)
			показание прибора	относительно водородного электрода	
10мл 0,1M	10 мл 0,1 M				
10 мл 0,1 M	10 мл 0,01 M				
10 мл 0,01 M	10 мл 0,1 M				
10 мл 0,01 M	10 мл 0,01 M				
10 мл 0,1 M K ₄ [Fe(CN) ₆]	10 мл 0,1 M K ₃ [Fe(CN) ₆]				

Задания

1. Рассчитать отношение $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ в растворах комплексов, учитывая их константы образования: $\beta_6([Fe(CN)_6]^{3-})$; $\beta_6([Fe(CN)_6]^{4-})$ (см. прил. 1).

2. Пересчитать ЭДС, измеренную относительно хлорсеребряного электрода, на ЭДС относительно водородного электрода.

3. Рассчитать по уравнению Нернста значение электродного потенциала (E) сопряжённой пары Fe(III)/Fe(II) для всех растворов.

4. Сравнить экспериментальные значения электродных потенциалов, пересчитанные относительно водородного электрода, с рассчитанными по уравнению Нернста.

5. Построить графическую зависимость экспериментального электродного потенциала от логарифма отношения концентраций окисленной и восстановленной форм сопряжённой пары $\ln([Fe(III)]/[Fe(II)])$. (Использовать компьютерную обработку данных (см. прил. 5).)

6. Определить из графика величину стандартного электродного потенциала и тангенс угла наклона прямой и сравнить с теоретическими значениями.

8.5. Реакции образования и некоторые свойства комплексных соединений

Реакции образования комплексов

Аквакомплексы (с монодентатным лигандом H_2O)

В три фарфоровых тигля поместить небольшие количества $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (голубой), $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (зеленый), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (розовый) и нагреть их на песчаной бане до прекращения изменения окраски веществ. Какова окраска безводных солей? После охлаждения в каждый из тиглей добавить воду. Какова окраска полученных растворов? Написать координационные формулы аквакомплексов $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$.

В какой форме находятся катионы переходных металлов в водных растворах их солей?

Гидрокомплексы (с монодентатным лигандом OH)

В четыре пробирки, содержащие по 1–2 мл растворов солей $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $SbCl_3$ прилить маленькими порциями раствор $NaOH$ до прекращения выделения осадков гидроксидов, а затем прилить избыток раствора $NaOH$ до полного растворения осадков.

Написать ионные уравнения реакций образования гидроксидов и их последующего растворения. Какие свойства гидроксидов способствуют их растворению в избытке раствора щелочи?

Аммиачные комплексы (с монодентатным лигандом NH_3)

В три пробирки, содержащие по 1–2 мл растворов солей $CuCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, добавить по каплям раствор NH_3 до прекращения выделения осадков гидроксидов. Отметить цвет осадков. Затем к осадкам прилить раствор NH_3 до полного их растворения. Каков цвет каждого из растворов? Написать координационные формулы аммиачных комплексов $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$. Аммиачный комплекс $Ni(II)$ сохранить для следующего опыта.

Написать ионное уравнение реакции получения аммиачного комплекса $Ni(II)$ из гидроксида, оценить константу этого равновесия, используя β_6 комплекса и K_L гидроксида $Ni(II)$ (см. прил 1). Рассчитать, при какой равновесной концентрации NH_3 образуется 0,1 М раствор аммиачного комплекса $Ni(II)$.

Диметилглиоксиматные комплексы (с бидентатным лигандом диметилглиоксимом (ДМГН₂) $CH_3C(=NOH)C(=NOH)CH_3$)

В пробирку, содержащую 1–2 мл соли $NiCl_2$ добавить по каплям 1 %-й спиртовой раствор ДМГН₂ до прекращения выделения осадка $Ni(ДМГ)_2$. Отметить цвет осадка. Затем добавить к осадку по каплям раствор HCl . Что происходит с осадком? Объяснить наблюдаемые явления.

В пробирку, содержащую аммиачный комплекс Ni(II), добавить по каплям 1 %-й спиртовой раствор ДМГН₂ до прекращения выделения осадка Ni(ДМГ)₂.

Написать реакции образования Ni(ДМГ)₂. Являются ли они реакциями замещения лигандов? Изобразить структурную формулу Ni(ДМГ)₂. Оценить константы равновесия обеих реакций образования Ni(ДМГ)₂, используя данные $K_L(\text{Ni}(\text{ДМГ})_2)$, $\beta_6([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$, $K_{a1}(\text{ДМГН}_2)$, $K_b(\text{NH}_3)$ (см. прил. 1).

Этилендиаминовые комплексы (с бидентатным лигандом En)

В две пробирки, содержащие по 1–2 мл растворов солей CuCl₂, NiCl₂, добавить водный раствор этилендиамина. Отметить, как изменился цвет раствора. Написать координационные формулы этилендиаминовых комплексов Cu(II) и Ni(II).

Сравнить суммарные константы образования аммиачных и этилендиаминовых комплексов Ni(II) (см. прил. 1) Объяснить резкое различие этих констант.

Является ли реакция образования этилендиаминовых комплексов реакцией замещения лигандов?

Оксалатные комплексы (с бидентатным лигандом C₂O₄²⁻)

В две пробирки, содержащие по 1–2 мл растворов солей CoCl₂, NiCl₂, добавить по каплям раствор оксалата натрия (Na₂C₂O₄) до прекращения выделения осадков. Отметить цвет образовавшихся осадков оксалатов и прилить к каждому из них избыток раствора Na₂C₂O₄ до растворения осадка. Каков цвет образовавшихся растворов? Написать координационные формулы оксалатных комплексов Co(II) и Ni(II), учитывая, что координационное число центрального атома равно 6.

Глициновые комплексы (с бидентатным лигандом глицином GlyH = NH₂CH₂COOH или NH₃⁺CH₂COO⁻)

В пробирку поместить 0,2 г основного карбоната меди(II) CuCO₃·Cu(OH)₂ и 0,6 г GlyH, добавить 3 мл H₂O и нагреть на водяной бане до растворения реагентов. Отметить цвет образовавшегося раствора. Написать координационную и структурную формулы глицинового комплекса Cu(II). (К.Ч. = 4).

Возможно ли существование изомеров этого комплекса, если известно, что он имеет квадратное окружение центрального атома? Назвать вид изомерии.

Некоторые свойства комплексов на примере отношения комплексов Ag(I) (нитритных, аммиачных, тиосульфатных) к галогенид-ионам

Опыт 1

В пробирку налить 1 мл раствора AgNO_3 и добавить к нему по каплям раствор нитрита натрия до прекращения выделения осадка AgNO_2 . Затем к осадку прилить избыток раствора нитрита натрия до растворения осадка.

К полученному нитритному комплексу Ag(I) добавить раствор NaCl . Написать уравнения всех реакций. Рассчитать константу равновесия взаимодействия нитритного комплекса с хлорид-ионом и объяснить наблюдаемые экспериментальные результаты.

Опыт 2

В пробирку налить 1 мл раствора нитрата серебра и добавить к нему раствор аммиака сначала по каплям до получения осадка Ag_2O (коричневого), а затем избыток раствора аммиака до растворения осадка. Полученный раствор аммиачного комплекса Ag(I) разлить поровну в две пробирки. В одну из них добавить раствор NaCl , а в другую – раствор NaI . Написать уравнения всех реакций. Рассчитать константы равновесия взаимодействия аммиачного комплекса с хлорид- и иодид-ионами и объяснить наблюдаемые экспериментальные результаты.

Опыт 3

В пробирку налить 1 мл раствора нитрата серебра и добавить к нему раствор тиосульфата натрия. Отметить образование осадка тиосульфата серебра, который растворится в избытке $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. К полученному раствору тиосульфатного комплекса Ag(I) добавить раствор иодида натрия. Написать уравнения всех реакций. Рассчитать константу равновесия взаимодействия тиосульфатного комплекса Ag(I) с иодид-ионом и объяснить наблюдаемые экспериментальные результаты.

Глава 9. Кинетика реакции разложения тиосерной кислоты

Тиосерная кислота ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) неустойчива в водном растворе и моментально начинает разлагаться согласно уравнению:



Поэтому $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ получают непосредственно в эксперименте при взаимодействии тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) с серной кислотой.

Начальная концентрация $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствует исходной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с учетом увеличения объема реакционной смеси за счет добавления воды и серной кислоты (см. дальше).

Средняя скорость реакции (1) рассчитывается по уравнению

$$v_{\text{ср}} = \Delta C(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \Delta t.$$

За ходом реакции наблюдают визуально по плотности суспензии серы, образующейся в реакции (1). Достижимая во всех опытах одинаковая плотность суспензии соответствует одинаковому количеству разложившейся $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Следовательно, $\Delta C(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \text{const}$. Поэтому при графическом определении порядка и энергии активации реакции вместо средней скорости реакции можно воспользоваться пропорциональной ей величиной $1/\Delta t$.

9.1. Влияние концентрации реагентов на скорость реакции

Приготовить в мерных колбах на 250 мл два раствора:

0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ из твердого $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,1 М H_2SO_4 из более концентрированного раствора.

Провести опыты с разными концентрациями $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (табл. 18).

Выполнение эксперимента.

В табл. 18 приведены необходимые объёмы растворов реагентов, которые измеряют пипетками Мора или пипетками с делениями. Для выполнения опыта 1 в стакан ёмкостью 100 мл налить 25 мл 0,1 М серной кислоты, а в другой (ёмкостью 100 мл, на дне которого нарисован крестик) – 10 мл 0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 15 мл H_2O .

Поставить растворы в термостат (25 °С) и выдержать приблизительно

5–10 мин. Затем **быстро** прилить раствор серной кислоты к раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (стакан с крестиком) и в момент сливания растворов включить секундомер. Следить за появлением суспензии серы в реакционной смеси необходимо сверху, фиксируя каждый раз одно и то же направление слежения.

В момент, когда крестик на дне стакана перестанет быть видимым, остановить секундомер. Опыты 2–4 проводят аналогично. Полученные результаты занести в табл. 18.

Зависимость скорости реакции (1) от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Опыт	Объем, мл				$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, моль/л	lnC	τ , с	$1/\tau$, с^{-1}
	0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,1 М H_2SO_4	H_2O	Общий				
1	10	25	15	50				
2	15	25	10	50				
3	20	25	5	50				
4	25	25	0	50				

Вопросы и задания

1. Чем вызвано помутнение раствора?
2. Как зависит скорость реакции от концентрации реагентов?
3. Напишите кинетическое уравнение.
4. Что такое порядок реакции?
5. Построить график зависимости $\ln(1/\Delta\tau)$ от $\ln(C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3))$.
6. Определить из графика порядок реакции по тиосульфат-иону.

График в координатах $\ln(1/\Delta\tau)$ от $\ln(C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3))$ можно построить вручную на миллиметровой бумаге, а можно использовать компьютерную обработку данных с помощью программы "Origin" (см. прил. 5).

9.2. Влияние температуры на скорость реакции

Экспериментальное определение энергии активации реакции обычно проводят путем исследования зависимости константы скорости реакции от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT).$$

Логарифмированием его преобразуем к виду

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT.$$

Последнее уравнение в координатах $\ln k - 1/T$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен $-E_a/R$. Если начальные концентрации реагентов одинаковы, то из кинетического уравнения следует, что константа скорости и скорость реакции прямо пропорциональны друг другу. Это означает, что энергию активации можно определить графически из зависимости $\ln(1/\Delta\tau)$ от $1/T$.

Температурную зависимость скорости реакции (1) следует изучать для раствора, концентрация которого соответствует опыту № 1 табл. 18, при значениях температуры 25 °С, 30 °С, 35 °С, 40 °С.

Все полученные экспериментальные данные занести в табл. 19.

Таблица 19

Зависимость скорости реакции (1) от температуры

Температура растворов		$10^3/T, K^{-1}$	τ, c	$1/\tau, c^{-1}$	$\ln(1/\tau)$
$t, ^\circ C$	T, K				
25	298				
30	303				
35	308				
40	313				

Вопросы и задания

1. Как влияет изменение температуры на скорость химической реакции?
2. Как зависит константа скорости от температуры?
3. Дайте определение энергии активации.
4. Построить график зависимости $\ln(1/\Delta\tau)$ от $1/T$ и из графика определить энергию активации.
5. Для определения энергии активации также можно использовать компьютерную обработку данных (см. прил. 5).

Суммарные константы образования (β_n) комплексов

Соединение	Константа комплексообразования β_n
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$	$\beta_2 = 6,8 \cdot 10^2$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$	$\beta_2 = 1,1 \cdot 10^7$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$\beta_2 = 2,9 \cdot 10^{13}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\beta_4 = 4,7 \cdot 10^{12}$
$[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$	$\beta_2 = 4,0 \cdot 10^{19}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\beta_6 = 5,4 \cdot 10^8$
$[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$	$\beta_3 = 3,9 \cdot 10^{18}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\beta_6 = 5,4 \cdot 10^8$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\beta_6 = 1,0 \cdot 10^{35}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\beta_6 = 1,0 \cdot 10^{42}$

Произведения растворимости (K_L) малорастворимых электролитов в воде при 25 °С

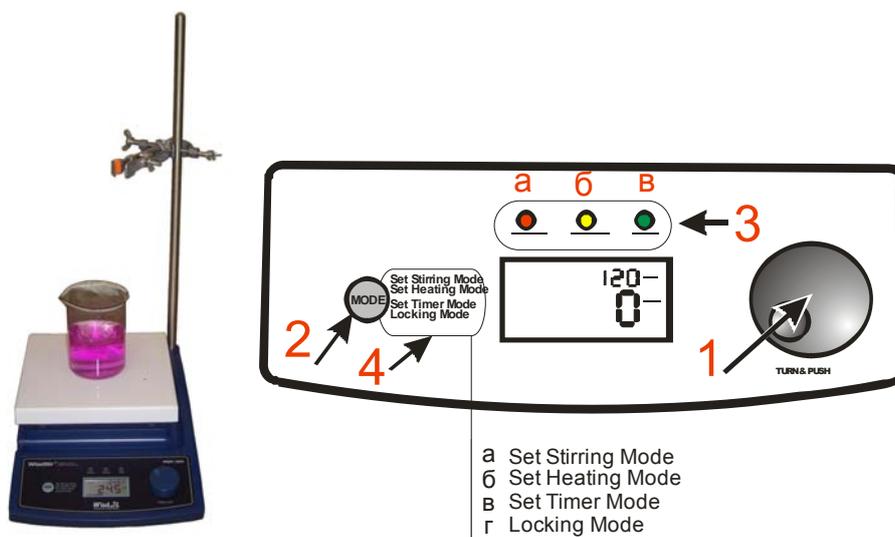
Соединение	Произведение растворимости K_L
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$
Al(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-34}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$
Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Ni(ДМГ) ₂	$2,3 \cdot 10^{-25}$

Константы ионизации кислот K_a и оснований K_b в водных растворах при 25 °С

Кислота	K_a		Кислота	K_a	
	CH ₃ COOH	K_a		$1,7 \cdot 10^{-5}$	Диметилглиоксим (ДМГН ₂)
CO ₂ ·H ₂ O	K_{a1}	$4,5 \cdot 10^{-7}$	H ₂ S	K_{a1}	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	K_{a2}	$4,8 \cdot 10^{-11}$		K_{a2}	$2,5 \cdot 10^{-13}$
H ₂ C ₂ O ₄	K_{a1}	$5,6 \cdot 10^{-2}$	Основание	K_b	
	K_{a2}	$5,4 \cdot 10^{-5}$	NH ₃ ·H ₂ O	K_b	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H ₃ PO ₄	K_{a1}	$7,1 \cdot 10^{-3}$	Al(OH) ₃	K_{b1}	$7,4 \cdot 10^{-9}$
	K_{a2}	$6,2 \cdot 10^{-8}$		K_{b2}	$2,1 \cdot 10^{-9}$
	K_{a3}	$5,0 \cdot 10^{-13}$		K_{b3}	$1,1 \cdot 10^{-9}$

Порядок работы на магнитной мешалке с подогревом Daihan Wister MSH-20D

Внешний вид:



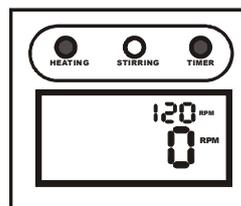
1. Ручка «**Turn & Push**», используемая для выставления значений.
2. Кнопка «**Mode**», используемая для выбора режимов.
3. Светодиодные индикаторы:
 - а) индикатор нагрева,
 - б) индикатор перемешивания,
 - в) индикатор работы таймера.
4. Список режимов
 - а) установка режима перемешивания,
 - б) установка режима нагрева,
 - в) установка таймера,
 - г) режим блокировки.

Порядок работы

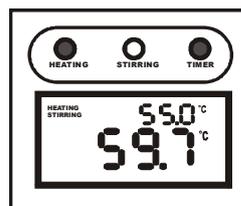
Работа при комнатной температуре с использованием внешнего контактного термометра (сенсора):

1. Включить мешалку (тумблер на задней панели).

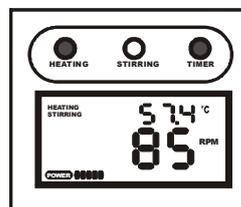
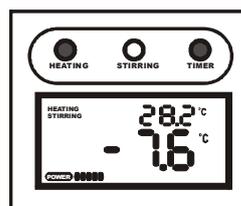
2. Изначально мешалка находится в режиме перемешивания «**Stirring mode**». Об этом свидетельствует мигающая лампочка «**stirring**». При этом в верхней части дисплея должна показываться требуемая скорость перемешивания, а в нижней – текущая. Вращая ручку «**Turn & Push**», выставляем верхнее значение на нужную величину (обычно достаточно 150 оборотов в минуту). После этого нажимаем ручку «**Turn & Push**», подтверждая выбранную величину (аналог клавиши «Enter» на компьютере). Дожидаемся, когда скорость перемешивания достигнет выставленного нами значения (следим по нижней строке дисплея).



3. Для того, чтобы исключить возможность автоматического включения нагрева во время эксперимента, необходима следующая операция: переходим в режим установки температуры «**Heating mode**». Для этого один раз нажимаем кнопку «**Mode**». При этом в верхней части дисплея показывается требуемая температура, а в нижней – текущая. Лампочка «**stirring**» горит постоянно. Для того, чтобы отключить нагрев, выставляем верхнее значение температуры на 0, вращая ручку «**Turn & Push**». Подтверждаем установленное значение, нажав ручку «**Turn & Push**».



4. Для того, чтобы откалибровать контактный термометр относительно ртутного термометра или другого стандарта, входим в режим калибровки. Для этого нажимаем кнопку «**Mode**», не отпуская ее, нажимаем и отпускаем «**Turn & Push**», после этого отпускаем «**Mode**». При этом на дисплее в верхней части показывается измеряемая температура, а в нижней части – температурная поправка. Вращая «**Turn & Push**», выставляем такое значение поправки, чтобы верхнее значение температуры, измеряемой сенсором, соответствовало температуре, показываемой ртутным термометром (стандартом). Нажимаем кнопку «**Mode**». Калибровка выполнена.



5. Для наблюдения за ходом эксперимента переходим в режим «**Locking mode**». Для этого 2 раза нажимаем кнопку «**Mode**». При этом на верхней части дисплея показывается текущая температура, а в нижней – текущая скорость перемешивания.

Инструкция к прибору «Анион»

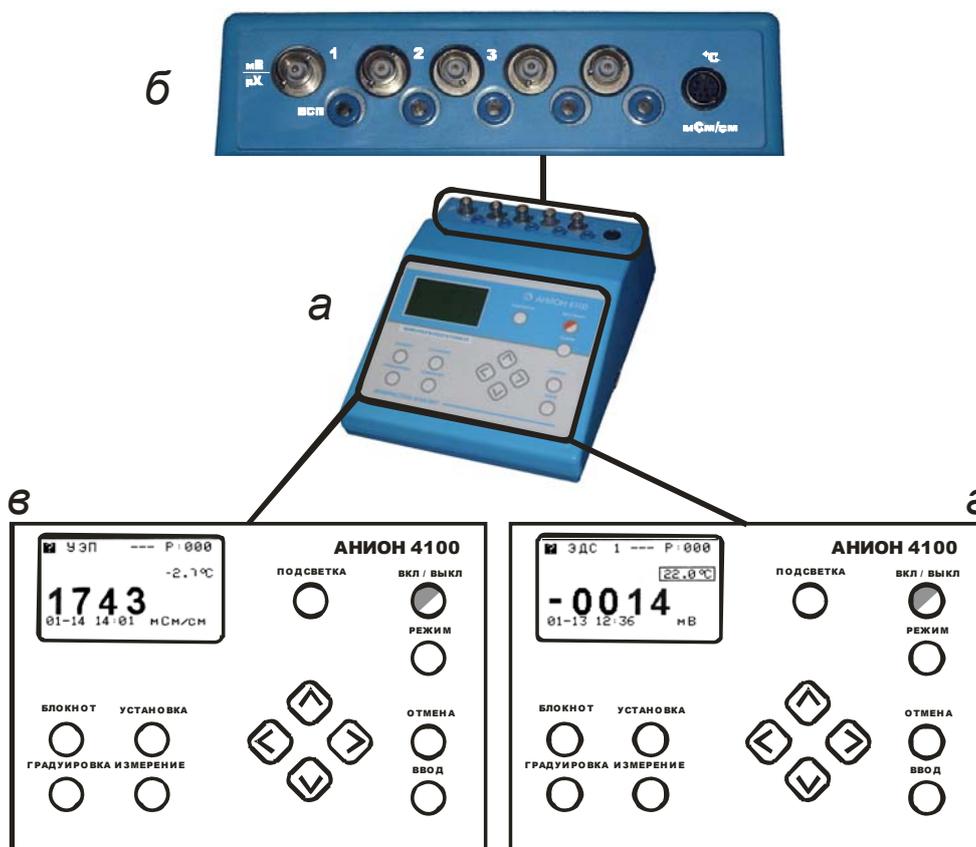


Рис. 29. Прибор «Анион 4100»:

a – общий вид прибора «Анион»; *б* – верхняя панель с каналами для подключения электродов; *в, з* – схемы панелей управления: *в* – в режиме кондуктометра, *з* – в режиме иономера

Инструкция к прибору «Анион» для работы в режиме кондуктометра

Общие правила работы

Кондуктометрический датчик должен быть погружён в раствор так, чтобы окошко датчика было полностью закрыто раствором.

После окончания измерений датчик необходимо тщательно промыть дистиллированной водой и высушить фильтровальной бумагой.

Проведение кондуктометрических измерений:

Подключить к прибору адаптер питания и включить его в розетку сети 220 В. Включить прибор кнопкой «вкл/выкл».

Нажать кнопку «режим» и стрелками «вверх-вниз» выбрать режим «кондуктометр». Нажать «ввод».

Прибор готов к проведению кондуктометрических измерений. Погрузить датчик в исследуемый раствор и дождаться постоянного значения электропроводности.

ВНИМАНИЕ!! В зависимости от проводимости раствора прибор **АВТОМАТИЧЕСКИ** выдаёт результат в мСм/см или в мкСм/см. Размерность данных указана в правом нижнем углу дисплея.

Инструкция к прибору «Анион» для работы в режиме иономера

Прибор «Анион» имеет пять каналов измерения. ЭДС можно измерять на любом канале. У каждого канала есть гнездо для измерительного электрода (верхний ряд) и электрода сравнения (нижний ряд). При измерении необходимо подключать электроды на один канал.

Включить прибор.

Подсоединить электроды к одному (любому) каналу.

Через кнопку «режим» выбрать «иономер/потенциометр». Нажать «ввод».

Стрелками «вниз-вверх» выбрать на индикаторной строке режим измерения «ЭДС».

Стрелками «влево-вправо» выбрать канал, к которому подключены электроды.

Инструкция к pH-метру Mettler-Toledo SG2-FK

Общие правила работы

При любых измерениях нижняя часть электрода должна быть погружена в исследуемый раствор на 1 – 2 см. (Стеклянный шарик электрода должен полностью находиться в растворе.)

Если необходимо провести ряд последовательных измерений разных растворов, то после каждого измерения электрод нужно ополоснуть дистиллированной водой и удалить оставшиеся капли фильтровальной бумагой. **ВНИМАНИЕ!! Поверхность стеклянного шарика электрода ни в коем случае нельзя вытирать!**

После окончания работы электрод необходимо ополоснуть дистиллированной водой, удалить капли фильтровальной бумагой и погрузить его для хранения в специальный раствор.

Введение пользовательской калибровки и по значениям pH двух буферных растворов

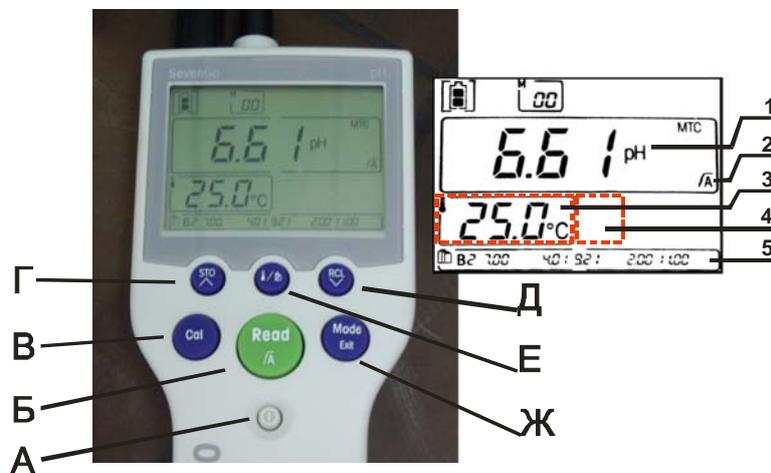


Рис. 30. Панель pH-метра Mettler Toledo SG2-FK

Для калибровки использовать контрольные буферные растворы с известными значениями pH.

Включить прибор нажатием кнопки **A**.

Для выбора калибровочного графика нажать и удерживать кнопку **E** до тех пор, пока не замигает окно выбора калибровок (5).

Стрелками «**вверх-вниз**» (**Г, Д**) выбрать пользовательскую калибровку **B5**. Нажать «**Read**» (**Б**) для подтверждения выбора. После этого замигает окно (3) выбора температуры, при которой будет проводиться калибровка. Стрелками «**вверх-вниз**» выставить необходимое значение температуры. После задания температуры калибровки нажать «**Read**» для её подтверждения и сохранения.

ВНИМАНИЕ!! Если при измерении калибровочных растворов реальное значение температуры более чем на градус отличается от выставленного при задании калибровки – прибор не будет производить калибровочные измерения и выдаст ошибку **Err 8**.

Прибор показывает значение pH первого калибровочного раствора в окне (1) (по умолчанию 4,00). Стрелками «вверх-вниз» выставить требуемое значение первого буферного раствора, по которому будет производиться калибровка. Нажать «**Read**» для его подтверждения и сохранения.

Нажать «**Cal**» для ввода значения второго калибровочного раствора. При этом в окне (4) должна быть цифра “2”. Прибор показывает значение pH второго калибровочного раствора в окне (1). Стрелками «**вверх-вниз**» выставить требуемое значение второго буферного раствора. Нажать «**Read**» для его подтверждения и сохранения. Ещё раз нажать «**Read**» для выхода из процедуры калибровки.

Проведение калибровки по двум буферным растворам

Поместить электрод в первый калибровочный раствор и нажать «**Cal**». В окне (1) появится значение pH первого калибровочного раствора. После того, как электродный сигнал стабилизируется, вокруг буквы «А» (2) появится рамка. Первый буфер прокалиброван.

Извлечь электрод из первого калибровочного раствора, промыть водой, удалить оставшиеся капли воды и поместить его во второй калибровочный раствор. Нажать «**Cal**». В окне (1) появится значение pH второго калибровочного раствора. Необходимо дождаться стабилизации электродного сигнала. Второй буфер прокалиброван. Для сохранения калибровочных значений и перехода в режим измерения нажать «**Read**». Для выхода из режима калибровки нажать «**Exit**».

Проведение измерений

Погрузить электрод в исследуемый раствор и нажать «**Read**». Окно (1) показывает pH раствора. После стабилизации сигнала изменение значения pH должно прекратиться, и вокруг буквы «А» (2) появится рамка. Значение pH раствора определено.

Нажав и удерживая кнопку «**Read**», можно переключаться между автоматическим (буква «А» присутствует на дисплее) и ручным (буква «А» отсутствует) режимами измерения. В ручном режиме измерений для начала или окончания измерений необходимо нажать «**Read**».

**Инструкция по обработке экспериментальных данных методом
наименьших квадратов с использованием программного пакета
“Origin 6.0”**

Общий подход к обработке экспериментальных данных

В качестве примера разберем анализ концентрационной зависимости потенциала Zn^{2+}/Zn относительно хлорсеребряного электрода. Значение стандартного электродного потенциала этой пары относительно водородного равно $-0,76$ В. Значение потенциала хлорсеребряного электрода, используемого в практикуме, относительно водородного равно $0,208$ В. (Это значение отобрано на маркировке электрода.) Таким образом, измеряя потенциал пары Zn^{2+}/Zn относительно хлорсеребряного электрода, мы будем получать значения потенциала этой пары относительно водородного электрода на $0,208$ В меньше.

В соответствии с уравнением Нернста потенциал пары описывается уравнением $E = E^{\circ} + RT / 2F \cdot \ln [Zn^{2+}] = E^{\circ} + 4,3 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln [Zn^{2+}]$, где T – температура исследуемого раствора. Если температура раствора составляет 298 К, то зависимость потенциала от концентрации выглядит следующим образом (табл. 20):

Таблица 20

Теоретическая зависимость потенциала пары Zn^{2+}/Zn от концентрации

Концентрация Zn^{2+} , М	Значение потенциала относительно водородного электрода, В	Значение потенциала относительно хлорсеребряного электрода, В
1	$-0,76$	$-0,968$
0,1	$-0,789$	$-0,997$
0,01	$-0,819$	$-1,027$
0,001	$-0,848$	$-1,056$
0,0001	$-0,878$	$-1,086$
0,00001	$-0,907$	$-1,115$

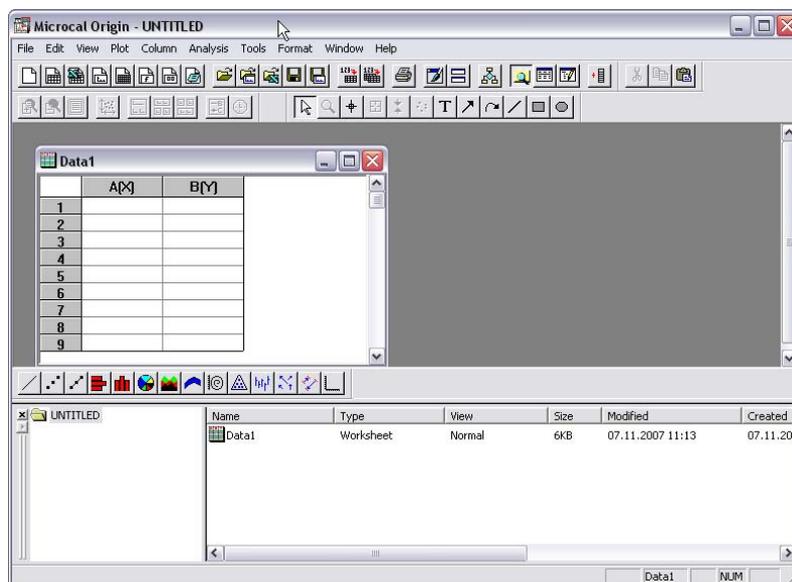
Теперь предположим, что в правом столбце расположены наши экспериментальные данные, которые требуется обработать с использованием программы «Origin».

Включите компьютер и дождитесь загрузки операционной системы.
Запустите программу «Origin»

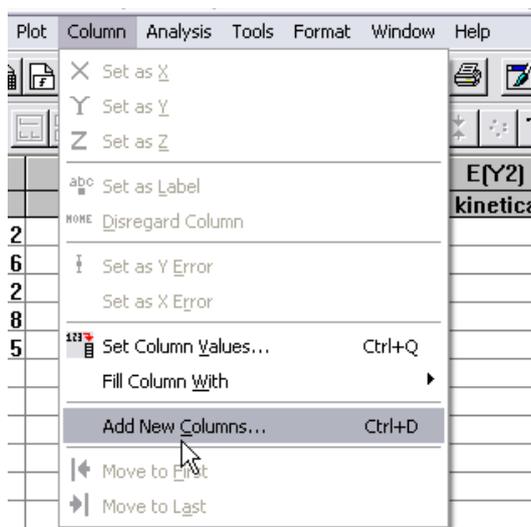


(иконка на рабочем столе или через меню «Пуск» → «Все программы» → «Microcal Origin 6.0» → «Origin 6.0»).

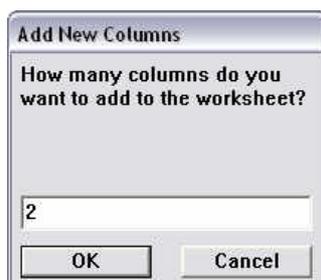
Вы увидите следующее окно:



Для работы нам потребуется создать рабочий файл. Вначале необходимо добавить некоторое количество колонок. Их можно добавить через меню «Column» → «Add New Columns...» либо просто нажав Ctrl+D.



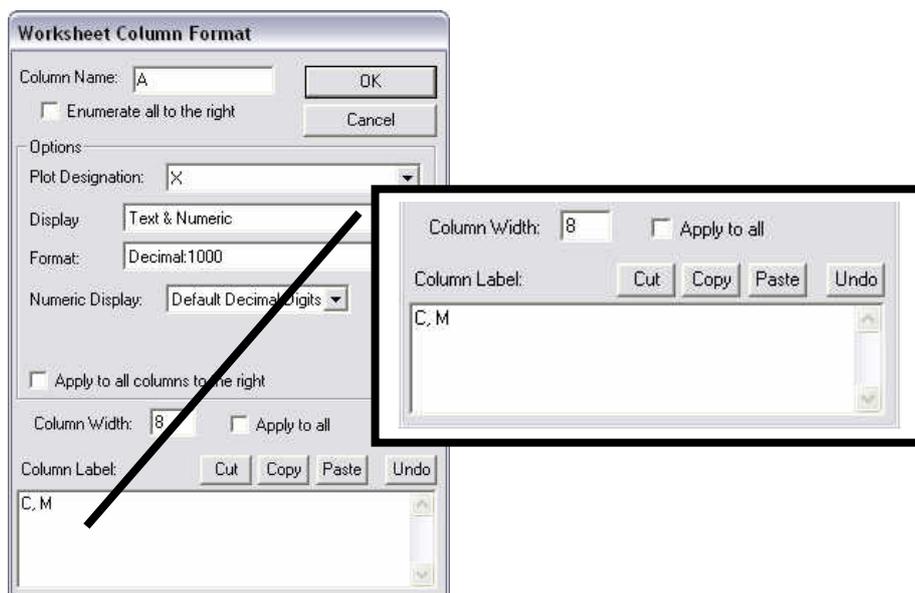
В появившемся окне ставим необходимое количество колонок, например, 2:



В столбец *A* вносим значения концентраций, в столбец *B* – экспериментальные значения измеренных потенциалов.

	A[X]	B[Y]
1	1	-0,968
2	0,1	-0,997
3	0,01	-1,027
4	1E-3	-1,056
5	1E-4	-1,086
6	1E-5	-1,115

Для того чтобы в дальнейшем было легче работать с данными, столбцы можно подписать. Для этого надо дважды кликнуть мышкой по верхней строчке столбца (*A(X)* или *B(Y)*) и появится следующее меню:

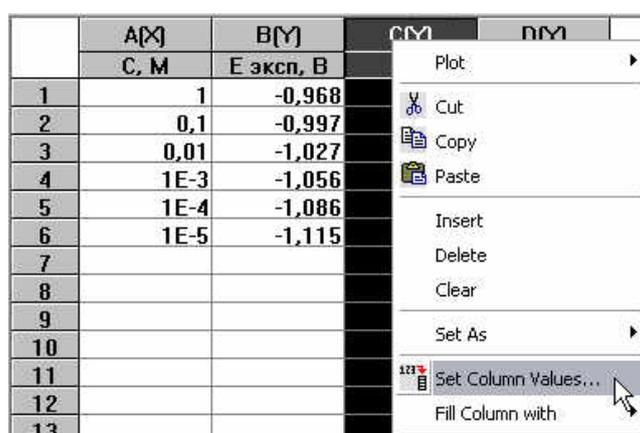


Это же окно вызывается, если кликнуть правой кнопкой мыши и в появившемся списке выбрать меню «Properties».

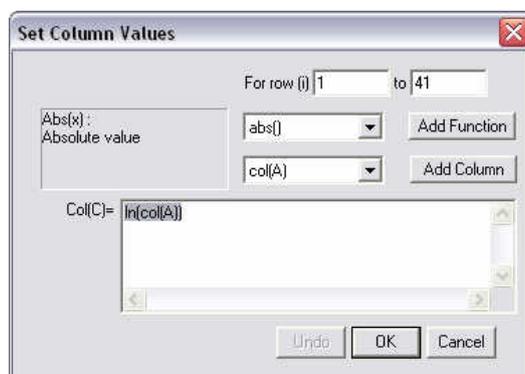
Внизу подписываем столбец так, чтобы было понятно, какие данные в нем находятся. В итоге это выглядит приблизительно следующим образом:

	A[X]	B[Y]
	C, M	E эксп, B
1	1	-0,968
2	0,1	-0,997
3	0,01	-1,027
4	1E-3	-1,056
5	1E-4	-1,086
6	1E-5	-1,115

В двух следующих столбцах будут располагаться расчетные данные, откладываемые на осях координат. Для этого мы выделяем диапазон ячеек, в которых будут представлены данные, нажимаем правую кнопку мыши и выбираем Set Colum Value:



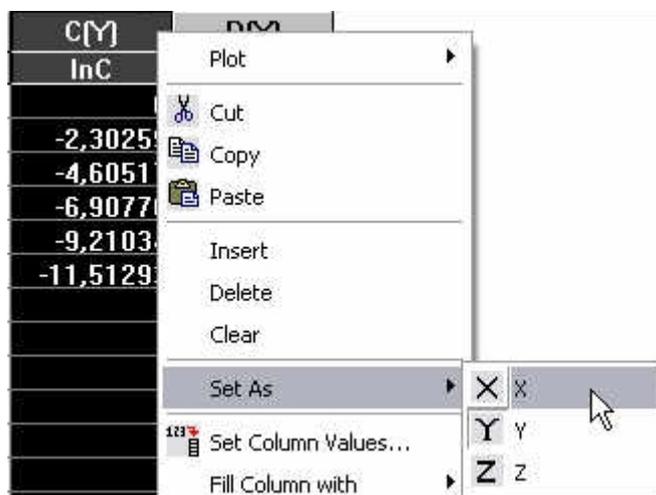
В появившемся окне вводим формулу того, что нам необходимо посчитать:



Для колонки $C - \ln(\text{col}(A))$ (рассчитывает $\ln C$), для колонки $D - \text{col}(B)+0,208$ (пересчитывает величину экспериментального потенциала относительно водородного электрода). После этого в ячейках выводятся рассчитанные значения:

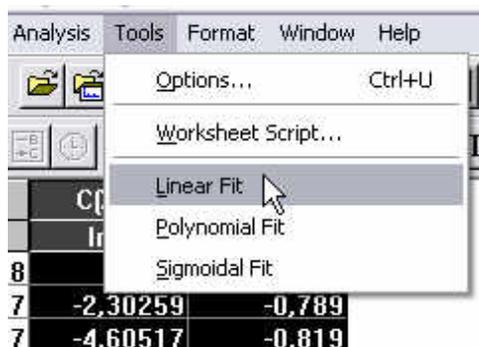
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)
	C, M	E эксп, В	$\ln C$	E отн. Н, В
1	1	-0,968	0	-0,76
2	0,1	-0,997	-2,30259	-0,789
3	0,01	-1,027	-4,60517	-0,819
4	1E-3	-1,056	-6,90776	-0,848
5	1E-4	-1,086	-9,21034	-0,878
6	1E-5	-1,115	-11,51293	-0,907

Далее, для того чтобы построить график, необходимо определить оси координат. Для этого выделяем столбец C , нажимаем правую кнопку мыши и в появившемся меню выбираем «Set as X»:

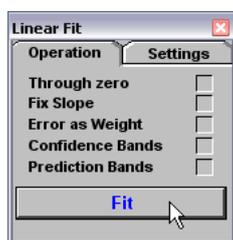


ВАЖНО: столбцы должны иметь одинаковую нумерацию, т. е. X1 и Y1, X2 и Y2. В случае X1 и Y2 программа не будет обрабатывать данные.

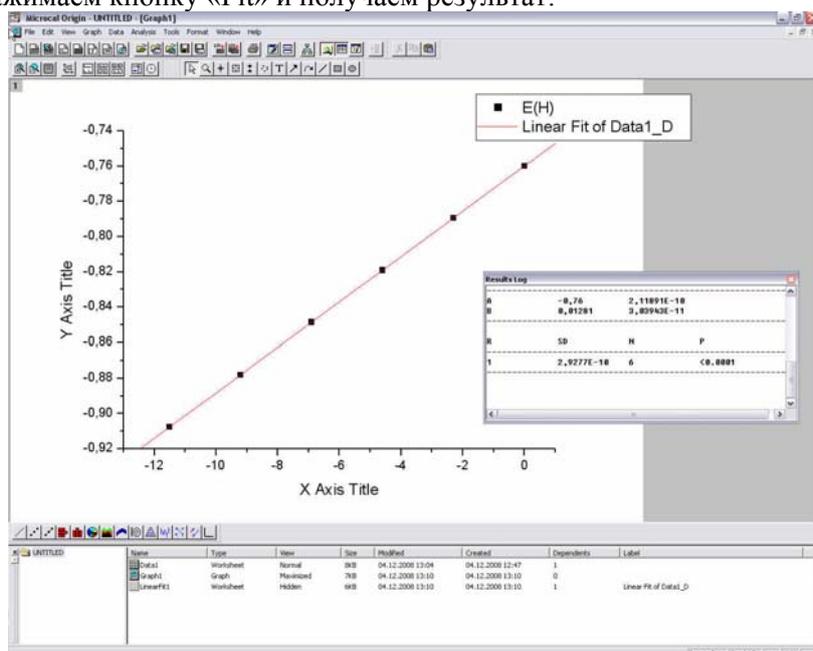
Последняя стадия: обработка данных по МНК. Для этого выделяем обрабатываемые колонки (столбцы C и D, ячейки с данными), в меню «Tools» выбираем «Linear Fit»:



Появляется окно:



Нажимаем кнопку «Fit» и получаем результат:



Оси на графике можно подписать, дважды кликнув на надпись «X Axis Title» или «Y Axis Title».

В окне «Results log» выведены данные рассчитанной прямой $A + B \cdot X$ и значения ошибки:

Results Log					
A	-0,76	2,11891E-10			
B	0,01281	3,03943E-11			
R	SD	N	P		
1	2,9277E-10	6	<0.0001		

В данном случае $A = -0,76 \pm 2,11891 \cdot 10^{-10}$; $B = 0,01281 \pm 3,03943 \cdot 10^{-11}$.

Параметр A дает нам значение стандартного электродного потенциала E° , а параметр B – величину RT/nF . В данном случае из нее можно уже вручную вычислить значение температуры в реакционной смеси. Получается 297,9 К. Возникшая ошибка объясняется округлениями, которые мы использовали в процессе расчетов, в частности при расчете RT/nF .

Ниже приведены статистические данные:

- R – коэффициент корреляции,
- SD – среднеквадратичное отклонение,
- N – количество экспериментальных точек,
- P – вероятность (что $R = 0$).

Комментарии к лабораторным работам

Зависимость потенциала медного электрода от концентрации Cu(II)

Обработка данных производится аналогично описанной выше методике. Количество столбцов и вводимые формулы полностью соответствуют разобранным примерам.

Зависимость электродного потенциала сопряжённой пары Fe(III)/Fe(II) от концентрации окисленной и восстановленной форм

Обработка данных производится аналогично описанной выше методике. Количество столбцов и вводимые формулы полностью соответствуют разобранным примерам.

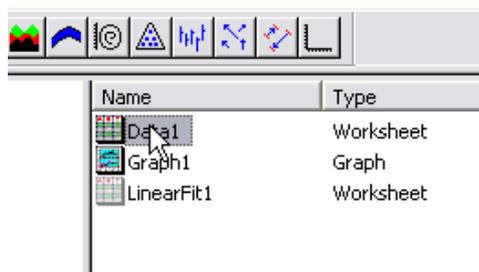
Исследование кинетики разложения тиосерной кислоты

Для работы потребуется 8 колонок:

- в столбец A вносим значения концентраций,
- в столбец B – значения времени протекания реакции,
- для колонки C задаем $\ln(\text{col}(A))$ (рассчитывает $\ln C$),
- для колонки D – $\ln(1/\text{col}(B))$ (рассчитывает $\ln(1/t)$).

После обработки данных извлекается порядок реакции (параметр B).

Для расчёта энергии активации необходимо будет вновь вернуться в режим ввода данных. Для этого в нижнем меню выбираем «Data1» (необходимо дважды кликнуть мышкой):



В колонки E и F вносим значения температуры и времени протекания реакции. Затем через Set Colum Value вводим в столбцы G и H значения для осей координат:

- $1000/\text{col}(E)$ для оси X (колонка G , рассчитывает $1000/T$),
- $\ln(\text{col}(F))$ для оси Y , (колонка H , рассчитывает $-\ln(1/t)$).

Назначаем колонку G осью X и по данным в столбцах G и H строим прямую. Коэффициент B соответствует E_a/R (энергия активации E_a – в кДж).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990.
2. Практикум по неорганической химии, / Под ред. академика РАН, проф. Ю. Д. Третьякова. М.: АCADEMIA, 2004.
3. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1966.
4. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск: Совр. школа, 2005.
5. Практикум по общей химии. 4-е изд. /Под ред. проф. С. В. Дунаева. М.: Изд-во МГУ, 2005.
6. Козлов Д. В., Костин Г. А., Чупахин А. П. Основные принципы спектроскопии и её применение в химии. Новосибирск: НГУ, 2008.