

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Факультет компьютерного проектирования

Кафедра электронной техники и технологии

И. В. Бычек, А. А. Позняк, Л. В. Ясюкевич

ХИМИЯ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано УМО по образованию в области информатики
и радиоэлектроники в качестве пособия для специальностей
1-41 01 02 «Микро- и нанoeлектронные технологии и системы»,
1-41 01 03 «Квантовые информационные системы»,
1-41 01 04 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике»*

Минск БГУИР 2019

УДК 54(076.5)
ББК 24я73
Б95

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра инженерной экологии и химии учреждения образования
«Брестский государственный технический университет»
(протокол №1 от 29.08.2018);

доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет»
кандидат технических наук, доцент Н. А. Гвоздева

Бычек, И. В.

Б95 Химия. Лабораторный практикум : пособие / И. В. Бычек,
А. А. Позняк, Л. В. Ясюкевич. – Минск : БГУИР, 2019. – 78 с.
ISBN 978-985-543-489-5.

Содержит правила работы в химической лаборатории, краткие теоретические сведения, примеры решения задач, методику эксперимента, варианты контрольных заданий для самостоятельного решения, справочные данные, рекомендуемую литературу, требования к составлению отчета.

Включает четыре лабораторные работы. В конце каждого опыта приводится ряд вопросов, помогающих совместить реальный лабораторный и мысленный эксперименты, даны указания по поиску решения проблем эксперимента. Дополнительные вопросы в конце каждого опыта призваны помочь освоить методологию анализа результатов работы при оформлении отчета.

**УДК 54(076.5)
ББК 24я73**

ISBN 978-985-543-489-5

© Бычек И. В., Позняк А. А., Ясюкевич Л. В., 2019
© УО «Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники», 2019

Содержание

Общие вопросы организации труда в химической лаборатории	4
Лабораторная работа №1. ХИМИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ	15
Лабораторная работа №2. КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	27
Лабораторная работа №3. ЭЛЕКТРОЛИТЫ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	45
Лабораторная работа №4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	66
Приложение	76

Общие вопросы организации труда в химической лаборатории

Техника безопасности и общие правила работы в химической лаборатории

До начала выполнения лабораторных работ студент должен пройти инструктаж по технике безопасности, запомнить и усвоить основные правила работы в химической лаборатории, которые выработаны для получения лучших результатов при наименьшей затрате сил, времени и материалов. Это необходимо для исключения несчастных случаев при работе с реактивами, посудой и приборами.

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать осторожность, помня, что неаккуратность, недостаточное знание свойств веществ и устройства приборов, которые используются при выполнении лабораторных работ, может привести к несчастным случаям.

Работы с кислотами и щелочами следует проводить таким образом, чтобы реактивы не попали на лицо, руки и одежду.

При разбавлении концентрированной серной кислоты ее нужно лить в воду, а не наоборот, поскольку в результате сильного разогревания возможно разбрызгивание кислоты.

Все пролитое, разбитое и просыпанное на столах или на полу в лаборатории следует немедленно убрать.

В целях противопожарной безопасности химическая лаборатория снабжена огнетушителем.

Без указания и разрешения преподавателя не проводить никаких опытов.

В химической лаборатории запрещается принимать пищу и напитки!

Химическая лаборатория оборудована специальными лабораторными столами, на которых размещены реактивы, необходимая посуда и приборы. Есть также вытяжной шкаф, в котором проводят работы с агрессивными, ядовитыми и неприятно пахнущими веществами.

За каждым студентом в лаборатории закрепляется рабочее место. Во время проведения опыта на рабочем месте не должно быть ничего лишнего, все предметы следует расставить в определенном порядке так, чтобы их удобно было брать. Работать в химической лаборатории необходимо аккуратно, соблюдая тишину.

Приходить в лабораторию в верхней одежде недопустимо!

В работе нужно пользоваться только незагрязненными реактивами, чистой посудой. Если какие-либо реактивы или лабораторные принадлежности отсутствуют, следует обратиться к лаборанту.

Склянки с реактивами общего пользования должны находиться на определенном месте, их нельзя переносить на рабочие столы. Склянки с жидкими реактивами следует держать за дно, а не за горлышко, во избежание откола и падения склянки. При использовании жидких реактивов склянку следует держать надписью в ладонь, чтобы при стекании капель раствора по стенкам реактив не повредил надпись.

Работать в лаборатории необходимо без лишней торопливости, не проливая и не просыпая реактивы. Если количество препарата окажется большим, чем необходимо, то излишки во избежание загрязнения реактивов следует вы-

бросить в емкость для отходов, а не возвращать в склянку. По этой причине нельзя путать пробки от склянок с реактивами. Чтобы взять необходимое количество вещества, следует использовать чистые сухие шпатели, а для жидкостей – пипетки. Отношение к приборам и реактивам должно быть бережным.

После окончания работы необходимо вымыть использованную посуду. Изделия из стекла следует тщательно очистить от механических загрязнений специальными ершиками. Далее следует привести в порядок рабочее место, убедиться, что закрыты водопроводные краны, отключены нагревательные приборы.

Химическая посуда

Все работы в химической лаборатории проводят с применением химической посуды и необходимых приборов. Некоторые виды химической посуды имеются в любой лаборатории: пробирки, химические стаканы, колбы, воронки, пипетки, бюретки и т. д. Химическую посуду изготавливают из особых сортов стекла, отличающихся химической и термической стойкостью.

Пробирки используют для проведения разнообразных опытов с небольшим количеством реактивов. Один миллилитр раствора приблизительно соответствует 1 см по высоте пробирки при ее диаметре 1 см. Пробирки, на которых нанесены деления, называют мерными, или калиброванными.

Химические стаканы – тонкостенные емкости различных объемов. Они бывают термостойкие и нетермостойкие; простые и мерные, на которых сделаны метки, указывающие объем. Химические стаканы применяют для самых разнообразных работ: приготовления растворов, осаждения, фильтрования, нагревания. При нагревании стаканы надо ставить на асбестированную сетку. При растворении твердых веществ раствор перемешивают стеклянной палочкой с резиновым наконечником.

Воронки служат для переливания жидкостей и для фильтрования. При переливании жидкости воронку не следует заполнять до краев. Воронка не должна плотно закрывать отверстие склянки, в которую переливают жидкость, иначе вытесняемый воздух будет затруднять переливание и придется время от времени приподнимать воронку. Во избежание этого можно закрепить воронку в кольце штатива (рис. 1).

Мерная посуда применяется для измерения объема жидкостей. Это могут быть цилиндры, стаканы, мензурки с нанесенными на них делениями, но точность такой мерной посуды невелика. Для точных измерений объемов жидкостей используют **пипетки** (рис. 2) и **бюретки** (рис. 3).

Пипетки применяют двух типов: с расширением (пипетка Мора) и калиброванные. Пипетки с расширением служат для отмеривания определенного объема жидкости, который обычно указан на расширенной

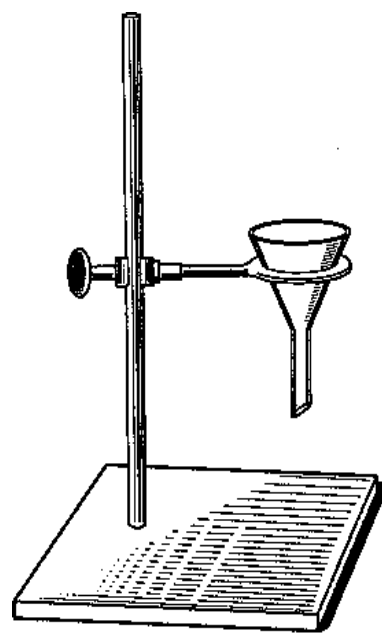


Рис. 1. Воронка, закрепленная в кольце штатива

части пипетки или на трубке выше расширения. Градуированную пипетку можно использовать для отмеривания разных объемов жидкостей.

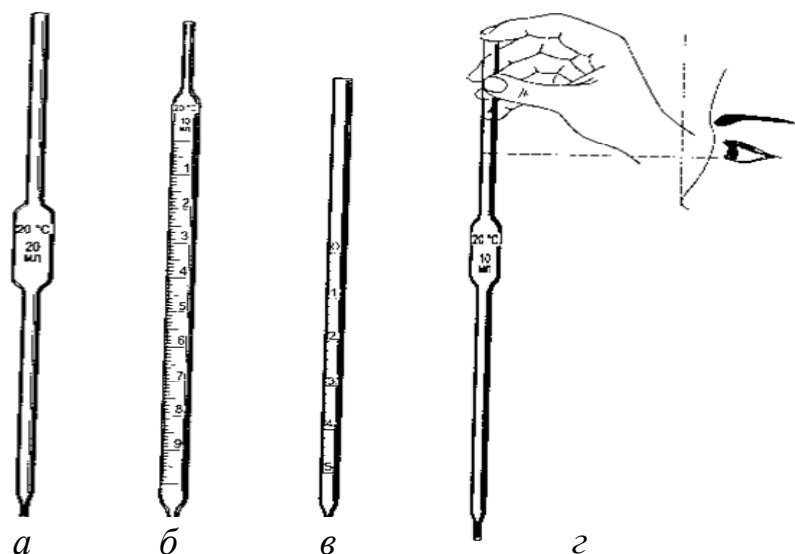


Рис. 2. Пипетки:

А – пипетка Мора; *б* – калиброванная пипетка;
в – микропипетка; *г* – положение пипетки
при установлении мениска на уровне метки

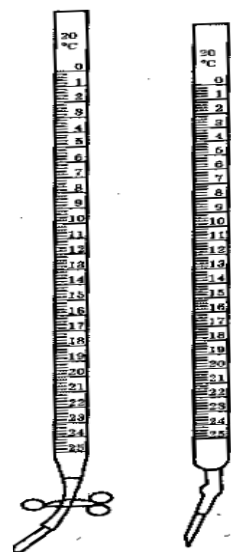


Рис. 3. Бюретки

Бюретки рассчитаны на разные объемы, с их помощью измеряют объем с точностью до 0,03–0,05 мл. Бюретки – стеклянные калиброванные трубки с оттянутой нижней частью. Внизу они снабжены устройством, препятствующим произвольному вытеканию раствора, – краном или резиновым наконечником с зажимом. Для работы бюретку укрепляют в штативе в вертикальном положении. С помощью крана или зажима можно отбирать растворы из бюретки по каплям. Емкость бюреток от 2 до 100 мл. Точность измерения объема составляет 0,1 %. Чем меньше емкость бюретки, тем больше точность измерения объема.

Колбы изготавливают различной емкости и формы: плоскодонные, конические, круглодонные. Колбы применяют для проведения эксперимента, хранения растворов или дистиллированной воды.

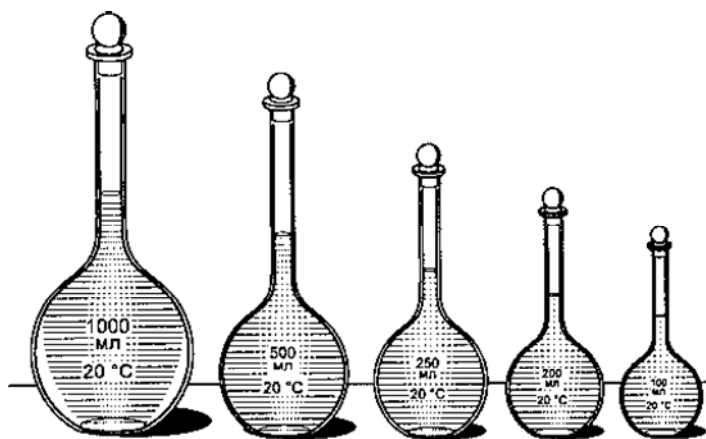


Рис. 4. Мерные колбы разного объема

Мерные колбы (рис. 4) служат для приготовления растворов точных концентраций, применяемых в химико-аналитических работах. Они отличаются от других колб формой и бывают различной емкости от 25 мл до 2 л. Точность измерения – 0,12 %. Мерные колбы имеют длинное узкое горло, на котором есть кольцевая метка – риска.

При приготовлении растворов заданных концентраций в мерную колбу с помощью воронки выливают отмеренный объем жидкости или всыпают порошкообразное вещество, воронку ополаскивают несколько раз водой. Доливают воды примерно до половины объема колбы, закрывают колбу пробкой и, перемешивая жидкость круговыми движениями, добиваются полного растворения содержимого. Нельзя держать колбу за шарообразную часть, чтобы не нагреть рукой жидкость, находящуюся в колбе. Это приведет к расширению жидкости и повлияет на точность приготовления раствора. Воду доливают порциями, перемешивая раствор, пока уровень жидкости не будет на 1–2 см ниже метки на горлышке колбы. Далее воду добавляют по каплям, доводя уровень строго до метки по нижнему уровню мениска. Для перемешивания жидкости колбу закрывают пробкой и, удерживая ее пальцем, переворачивают колбу вверх дном 15–20 раз. Воздушный пузырь должен проходить по всей высоте колбы от дна до пробки.

Мерные цилиндры (рис. 5, *а*) – цилиндрические стеклянные сосуды с нанесенными на них делениями. **Мерные стаканы** (рис. 5, *б*) отличаются от обычных химических тем, что градуированы. Мензурки (рис. 5, *г*), мерные стаканы и кружки (рис. 5, *в*) бывают различных форм и объемов, используются они в тех случаях, когда нужно относительно грубо измерить объем жидкости.

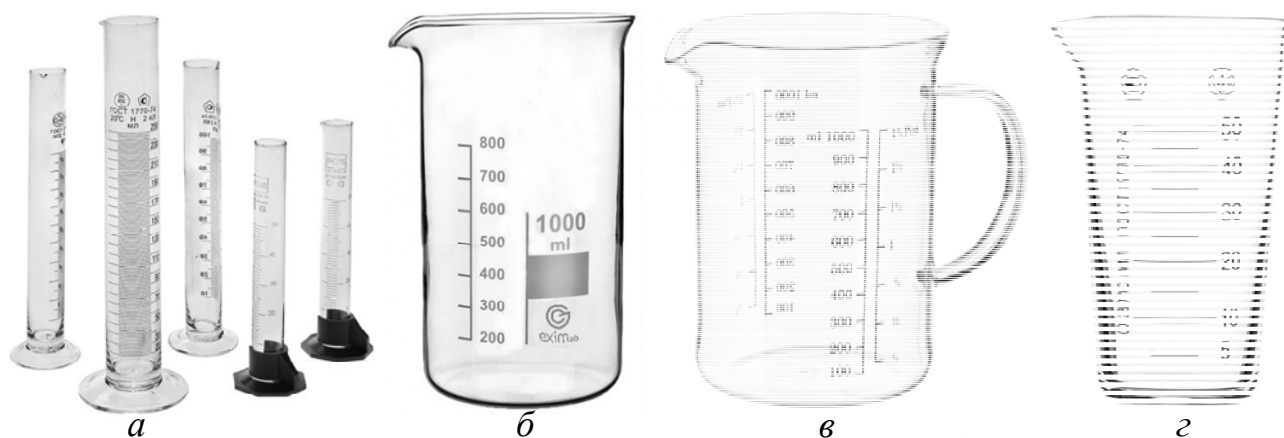


Рис. 5. Мерная химическая посуда:

а – цилиндры; *б* – стакан; *в* – кружка; *г* – мензурка

Для сплавления, сжигания и прокаливания твердых веществ применяют **тигли** (рис. 6, *а*), которые помещают в муфельную печь или закрепляют в проволоочных треугольниках с фарфоровыми трубками. Для изготовления тиглей используют различные тугоплавкие и огнеупорные материалы, характеризующиеся низкой химической активностью в условиях проведения эксперимента.

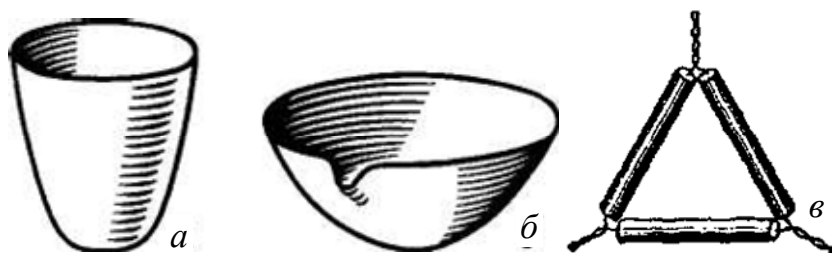


Рис. 6. Фарфоровая химическая посуда:

а – тигель; *б* – выпаривательная чашка;
в – треугольник для тиглей



Рис. 7. Ступки с пестиками

фарфор, графит, платина, золото, молибден, вольфрам, диоксид кремния (кварц), корунд, карборунд и др. Для выпаривания и нагревания жидкостей иногда используют **чашки** (рис. 6, б), изготавливаемые обычно из фарфора или стекла.

Измельчение и смешивание твердых веществ удобнее всего осуществлять в **ступках** (рис. 7). В химических лабораториях применяют ступки фарфоровые, агатовые или из других твердых материалов. Фарфоровые ступки применяют для измельчения не очень крупных образцов вещества, твердость которого меньше твердости материала ступки. Измельчаемое вещество периодически смещают от стенок к центру ступки с помощью ложечек, лопаточек или шпателей.

Нагревательные приборы

В качестве нагревательных приборов в химических лабораториях обычно используют газовые и спиртовые горелки (спиртовки), электроплитки.

Чтобы включить электронагревательный прибор, соединительный шнур сначала нужно присоединить к прибору, а затем включить в электросеть. При выключении вначале выключают прибор, а потом отключают его из сети.

При работе с природным газом следует быть внимательным и соблюдать ряд правил. До начала работы газовой горелки необходимо освободить рабочее место от посторонних предметов. Чтобы разжечь газовую горелку, надо открыть кран на стояке, если до этого горелкой не пользовались. Затем следует зажечь спичку, поднести ее к горелке и только после этого открыть кран горелки. Для выключения горелки сначала закрывают кран на стояке, а потом на горелке.

Наиболее широко применяются **горелки Бунзена, Теклю и Мекера – Фишера**, а в ряде случаев – и **спиртовки** (рис. 8). Однако используются и настольные горелки других конструкций, в которые воздух подается под давлением от внешнего источника сжатого газа.

Горелка Теклю отличается от горелки Бунзена регулированием притока воздуха вращающимся диском, расположенным под расширенным основанием трубки. Поворачивая диск, изменяют ширину щели. Приток газа регулируют специальным винтом.

Чаще всего в лабораториях используют **горелку Бунзена**. Существуют конструкции регулируемой и нерегулируемой горелок Бунзена. Регулируемая представляет собой металлическую полую трубку с двумя отверстиями, расположенными друг против друга. При помощи вращающейся муфты, надевающейся на трубку, регулируется подача воздуха, в смеси с которым сгорает природный газ. Газ в горелку подается через боковой отвод подставки, на которую навинчивается трубка.

Горелка должна быть отрегулирована таким образом, чтобы пламя горящей горелки было прозрачным, имело голубоватый оттенок, не светилось и не коптило. В нем ясно должны различаться три зоны (рис. 8, е).

Внутренняя зона пламени 1 имеет температуру 300–350 °С. В нижней ее части происходит разложение газа, а в верхней начинается его горение и температура пламени повышается. Часть пламени 2, в котором происходит неполное горение с выделением свободного углерода, раскаленные частицы которого светятся, называется восстановительной, т. к. частицы углерода легко окисляются, т. е. являются восстановителем. Наиболее высокая температура пламени – до 1000 °С и более – достигается на границе зон 2 и 3 и в зоне 3, где горение газа проходит наиболее энергично благодаря большому притоку воздуха (избыток кислорода). Эта часть пламени называется окислительной.



Рис. 8. Газовые горелки Бунзена (а), Теклю (б), Мекера – Фишера (в) и спиртовые горелки (г и д). Строение пламени горелки (е)

Пользуясь горелкой, не следует нагреваемый предмет глубоко опускать в пламя. Необходимо его помещать так, чтобы верхняя, наиболее горячая часть пламени лишь слегка касалась предмета. Тогда нагревание будет наиболее эффективным.

На открытом пламени горелки можно проводить нагревание веществ в фарфоровой посуде (чашке или тигле), а также кратковременное нагревание растворов или кристаллов в пробирке. В последнем случае необходимо перемещать пробирку над пламенем для равномерного обогривания ее и направлять отверстие пробирки в сторону от себя и от работающих рядом.

Нагревание больших объемов растворов в течение длительного времени проводят в стаканах или колбах, используя электроплитку с закрытой спиралью или газовую горелку. Посуду ставят на асбестированную сетку, а не прямо на плитку. Когда нагревание производят на газовых горелках, используют штативы с закрепленными на них металлическими кольцами, асбестированные металлические сетки или фарфоровые треугольники. Горячие стаканы или колбы надо брать, предохраняя от ожогов руки, например, полотенцем. Для перемещения фарфоровых чашек, тиглей применяют тигельные щипцы.

Иногда при нагревании применяют так называемые **водяные** или **песчаные бани**. **Водяная баня** используется при нагревании до температур, не превышающих 100 °С. Она представляет собой металлическую емкость с набором крышек-колец разного диаметра. Баню заполняют водой и ставят на электроплитку. При работе бани вода испаряется, поэтому ее необходимо периодически

ски доливать. Воду в бане нагревают до кипения или до нужной температуры, измеряя ее термометром. С помощью **песчаной бани** можно поддерживать температуру 200–300 °С. Песок для песчаной бани надо предварительно просеять, промыть от примеси глины и прокалить для выгорания органических примесей.

Взвешивание

Одной из наиболее важных операций при выполнении лабораторных работ является взвешивание.

В большинстве лабораторных работ по общей химии вполне достаточно проводить взвешивание с точностью до 0,02 г. Этой точности взвешивания удовлетворяют **технохимические весы** (рис. 9, а). В настоящее время чаще всего в химической лабора-

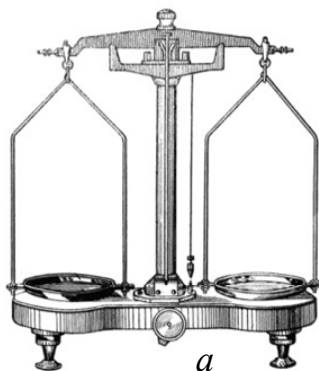


Рис. 9. Весы:

а – технохимические; б – электронные

тории используют **электронные весы** (рис. 9, б). Достоинствами электронных весов являются простота использования и более высокая точность взвешивания. Технохимические весы обычно помещают непосредственно в лабораторию.

Правила взвешивания на технохимических весах:

1. Весы нельзя переносить с одного места на другое.
2. Обращаться с весами надо очень аккуратно.
3. В начале работы следует проверить:
 - по отвесу – горизонтально ли стоят весы, неправильность положения устраняется с помощью установочных винтов;
 - по отклонению стрелки от середины шкалы в обе стороны во время качания при открытом арретире – находятся ли весы в равновесии. Если отклонения неодинаковы, то следует обратиться к лаборанту.
4. На чашки весов нельзя ставить горячие или грязные предметы.
5. Класть на весы разновес и взвешиваемые предметы, а также снимать их с чашек можно только при арретированных весах.
6. Взвешиваемый предмет надо класть на левую чашку весов. Химические реактивы взвешивают на часовом стекле, в бюксе или на бумаге.
7. Разновес надо ставить на правую чашку весов и никогда не класть на чашку весов рядом со взвешиваемым предметом.
8. Разновес следует брать только пинцетом. Он должен находиться или на чашке весов, или на своих местах в коробке.
9. Взвешивание считается законченным, когда стрелка весов при открытом арретире не будет отклоняться вправо и влево от нулевой линии.

В течение одной работы все взвешивания должны производиться на одних и тех же весах и одним и тем же разновесом.

Фильтрация

Фильтрация – это процесс, позволяющий отделить твердые вещества от жидкостей. Жидкость, прошедшая через фильтр, называется фильтрат, а вещество на фильтре – осадок. Как правило, фильтры изготавливают из специальной фильтровальной бумаги. Существуют также фильтры, представляющие собой стеклянные воронки со встроенной пористой перегородкой (**фильтры Шотта**).

Для фильтрации используют воронку и бумажный фильтр или прибор, состоящий из **колбы Бунзена**, **воронки Бюхнера** и **водоструйного насоса** (рис. 10).

Колба Бунзена – это коническая плоскодонная колба с боковым отростком, изготовленная из толстостенного стекла. Горло колбы плотно закрыто резиновой пробкой, в которую вставлена фарфоровая воронка Бюхнера с плоским дном с отверстиями. С помощью резинового толстостенного шланга, надетого на тубус, колба соединяется с водоструйным насосом. Верхний конец последнего присоединяется к водопроводному крану. Сильная струя воды, проходя через узкую внутреннюю трубку, состоящую из двух частей с небольшим зазором между ними, засасывает воздух и тем самым создает разрежение в колбе Бунзена. На дно воронки Бюхнера кладут фильтровальную бумагу, имеющую диаметр чуть меньше диаметра дна воронки, но закрывающую все отверстия в нем. Фильтр смачивают водой и включают насос. Влажный фильтр плотно присасывается к дну воронки, после чего в нее непрерывной тонкой струей наливают по палочке раствор с осадком. По окончании фильтрации осадок промывают на том же фильтре. Отключают колбу от насоса, снимая резиновую трубку с тубуса, и лишь после этого выключают воду.

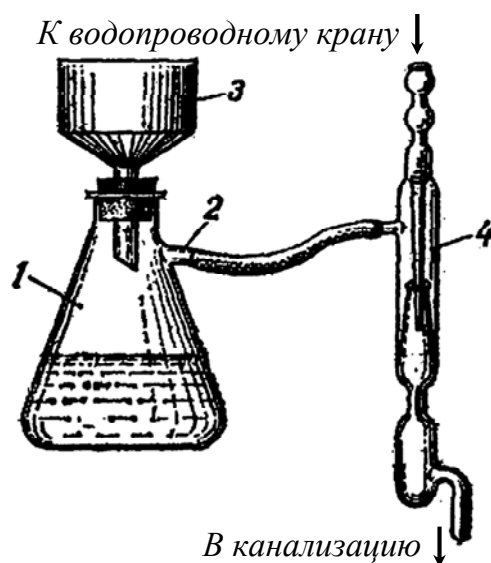


Рис. 10. Прибор для фильтрации:

- 1 – колба Бунзена; 2 – тубус;
- 3 – воронка Бюхнера;
- 4 – водоструйный насос

Приборы для получения газа и пользование ими

При работе в лаборатории часто используют различные газы, большинство из которых получают лабораторными методами. Эти методы, как правило, просты, но позволяют получить сравнительно небольшие количества газов. Газы, получаемые промышленными методами, перевозят и хранят в специальных стальных баллонах. Каждому газу соответствует определенная окраска баллона. Прежде чем воспользоваться газом из баллона, нужно ознакомиться с инструкцией, т. к. газ в баллоне находится под большим давлением и работа с ним сопря-

жена с определенной опасностью. Сжиженные газы в лабораториях хранят в **сосудах Дьюара**, которые устроены, как колбы обычного термоса.

В химических лабораториях для получения и хранения газов используют **аппарат Киппа**, который состоит из трех резервуаров (рис. 11).

Верхний резервуар 1 представляет собой шарообразную воронку, конец которой опускается почти до дна резервуара 5, проходя через резервуар 4. В резервуаре 4 воронка крепится на шлифе. Сбоку резервуара 4 имеется отверстие 3, в которое вставляется резиновая пробка с трубкой из стекла и краном 2, позволяющим регулировать поток получаемого газа. В резервуаре 5 также имеется отверстие 6, которое закрывают притертой пробкой. Через это отверстие сливают отработанную кислоту. Все три резервуара сообщаются между собой.

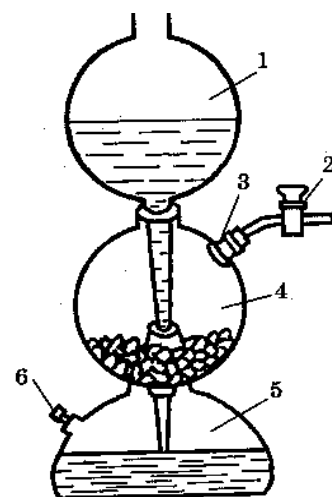


Рис. 11. Аппарат Киппа:
1 – верхний резервуар;
2 – кран; 3 – отверстие для выхода газа;
4 – средний резервуар;
5 – нижний резервуар;
6 – отверстие для слива кислоты

Измерение температуры

При проведении лабораторных работ для измерения температуры чаще всего используют стеклянные **термометры** (рис. 12). Термометры бывают **жидкостные** и **ртутные**. В жидкостных термометрах рабочая жидкость обычно окрашена в синий или красный цвет, и их легко отличить от ртутных.

Хранят термометры в специальных чехлах. Если нужно измерить температуру, подбирают термометр со шкалой, соответствующей температурному интервалу, в котором находится измеряемая температура.

При использовании термометров надо помнить, что их нельзя нагревать выше температуры, на которую они рассчитаны, в противном случае возможен разрыв капилляра. При измерении температуры термометр нужно или закрепить в лапку штатива, используя для этого кусочек резины либо асбеста, или держать рукой за верхнюю часть, не касаясь стенок и дна нагреваемого сосуда. При измерении температуры лабораторные термометры погружают на глубину, обозначенную на термометре, если глубина погружения на термометре не указана, то термометр погружают в измеряемую среду до отсчитываемого деления.

По окончании пользования термометром его нужно вымыть, если на нем имеются загрязнения, и, высушив, поместить в футляр.

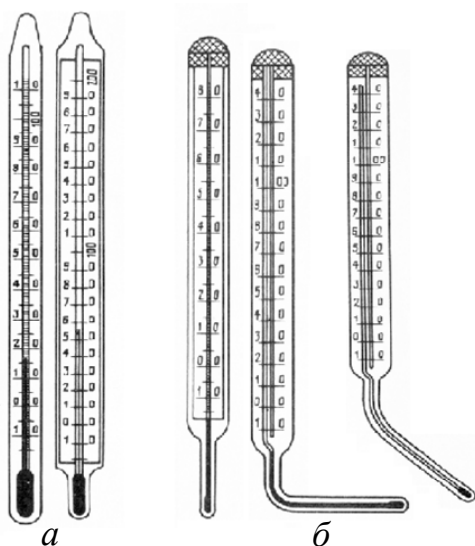


Рис. 12. Стеклянные жидкостные термометры:
а – лабораторные;
б – технические

Общие требования к составлению отчета по лабораторным работам

Отчет оформляется студентом индивидуально на листах формата А4 с **одной стороны листа**. Отчет представляется по следующей схеме.

Цель работы (приводится к каждой лабораторной работе).

Экспериментальная часть

1. Название опыта

1.1. Ход и данные опыта

Из текста пособия, описывающего методику конкретного опыта, и записей в рабочей тетради выбрать краткую информацию, отражающую:

- уравнение той реакции, на основании которой исследуется данная зависимость;
- условия реакции (концентрации веществ, температура и т. д., обратив внимание на постоянство этих параметров или их изменение);
- порядок выполнения опыта (кратко описать этапы эксперимента). Исключается переписывание инструкции по выполнению опыта из пособия в отчет.

Оформляя данные опыта, полученные результаты представляют в виде таблиц или в виде краткого описания наблюдаемого внешнего признака реакции (изменение окраски, выпадение осадка, выделение газа).

1.2. Расчет и анализ данных

Привести расчетные формулы в общем виде, при необходимости указать последовательность их преобразования, подробно произвести расчеты (подставить данные в формулы), учитывая размерность величин. Построить графические зависимости.

В анализе данных следует объяснить полученные результаты, т. е.:

- установить характер наблюдаемой зависимости;
- выяснить причину наблюдаемой зависимости, используя теоретический материал;
- дать ответы на поставленные в ходе опыта вопросы и выполнить все задания каждого опыта.

1.3. Выводы

Вывод – это **краткое сообщение** (*установлена зависимость ...; показано, что ...* и т. д.) о полученном результате с **элементами обобщения**. Установленная в опыте зависимость на примере конкретной реакции подается в выводе с использованием **обобщенных** понятий.

1.4. Ответы на контрольные вопросы

Условия заданий приводятся полностью в конце отчета. Ответы и решения задач должны быть полными и исчерпывающими.

Отчет о проделанной лабораторной работе должен быть представлен к сдаче на следующем занятии и является необходимым, но не достаточным условием защиты темы данной лабораторной работы.

Правила построения графиков

При графической обработке экспериментальных данных применяется прямоугольная система координат. **На ось абсцисс наносятся значения независимой переменной x , на ось ординат – значения функции y .**

Так как результаты опыта в той или иной степени неточны, то всегда будет наблюдаться разброс точек. Поэтому кривую следует проводить таким образом, чтобы она была плавной и проходила возможно ближе ко всем нанесенным точкам. При обнаружении точек, значительно удаленных от кривой, эксперимент в этой области следует считать ошибочным и данные не учитывать.

Кривая должна занимать почти все поле координат. Для этого в качестве опорных точек при разметке осей следует выбирать не опытные, а округленные и равноотстоящие значения x и y (в интервале, охваченном экспериментом). Например, если x меняется в пределах от 0,53 до 0,97 единиц, то ось абсцисс целесообразно ограничить слева значением 0,5, а справа – 1,0. После этого наносятся численные значения результатов наблюдений. Это позволит впоследствии быстро и легко определить координаты любой точки на кривой (рис. 13).

Соотношения масштабов по координатным осям следует выбирать таким, чтобы кривая не была очень крутой или же очень полой, т. е. сжатой по одной оси и растянутой по другой. Слишком мелкий масштаб приведет к утрате точности, излишне крупный – к непроизводительной затрате времени на построение графика. Пример неправильно построенного графика показан на рис. 14.

Графики рекомендуется рисовать на миллиметровой бумаге карандашом. На координатных осях следует указать обозначения величин и размерность данных. В подрисуночных подписях исключается указание величин через буквенные обозначения. Подписи к рисункам размещаются снизу под графиком (см. рис. 13).

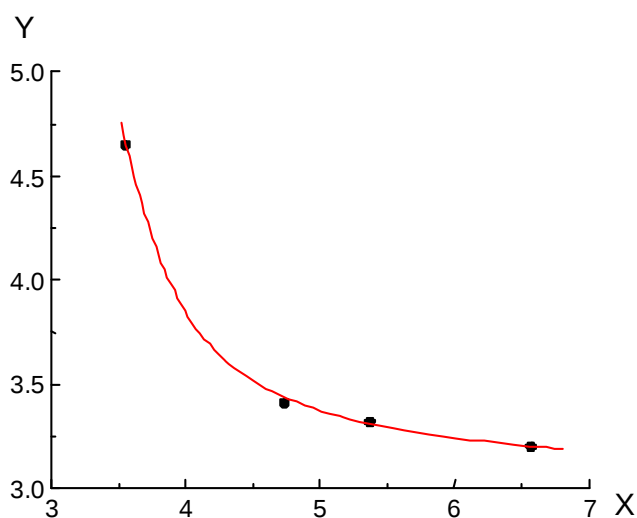


Рис. 13. Правильно построенный график

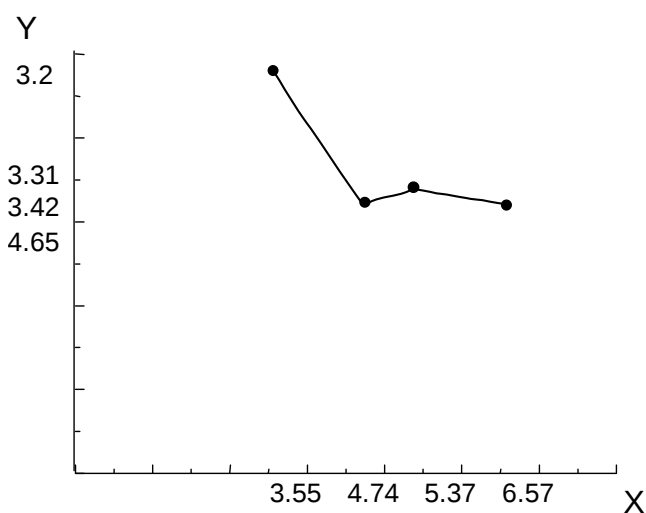


Рис. 14. Неправильно построенный график

Лабораторная работа №1

ХИМИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: пользуясь методом вытеснения водорода или другого газа, определить эквивалентные массы металла и соли.

1. Теоретическая часть

Раздел химии, изучающий количественный состав веществ и количественные соотношения (массовые, объемные) между реагирующими веществами, называется **стехиометрией**. В соответствии с этим расчеты количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в химических реакциях называются **стехиометрическими**, а коэффициенты перед формулами веществ в уравнениях реакций – **стехиометрическими коэффициентами**. Для выполнения стехиометрических расчетов наряду с единицами массы и объема в химии используют физическую величину **количество вещества**.

Количество вещества (n) – размерная физическая величина, определяемая числом содержащихся в этом веществе структурных частиц (атомов, молекул, ионов, электронов). В СИ за единицу количества вещества принят моль.

Моль – количество вещества, в котором содержится число частиц любого вида (атомов, молекул, ионов), равное числу Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$. При использовании термина «моль» следует указывать частицы, к которым относится этот термин. Соответственно можно говорить «моль молекул», «моль атомов», «моль ионов».

В уравнениях химических реакций коэффициенты указывают на отношение числа молей реагирующих веществ.

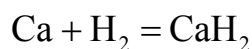
Масса 1 моля вещества в граммах называется **молярной массой (M)** и равна отношению массы вещества (m) к соответствующему количеству вещества (n):

$$M = \frac{m}{n}, \quad \text{г/моль.}$$

Молярная масса вещества в граммах численно равна его относительной молекулярной массе M_r , выраженной в атомных единицах массы (а. е. м.). Это означает, что если масса некоторой молекулы равна, например, 44 а. е. м., то масса одного моля молекул равна 44 г, поскольку

$$M = N_A \cdot m (1 \text{ молекулы}) = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а. е. м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а. е. м.}) \cdot M_r = M_r.$$

Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. **Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей.** Например, уравнение реакции



означает, что один атом кальция реагирует с одной молекулой водорода, или, что одно и то же, один моль атомов кальция реагирует с одним молем молекул водорода.

Объем 1 моля газа называется **молярным объемом** (V_M) и равен отношению объема газа (V) к количеству вещества (n):

$$V_M = \frac{V}{n}, \text{ л/моль.}$$

Молярный объем любого газа при нормальных условиях (н. у.) равен 22,4 л. Нормальными условиями для газов считают давление $P_0 = 1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}$, или 760 мм рт. ст. и температуру $T_0 = 273 \text{ К} = 0^\circ \text{С}$ (в буквенных записях эти условия обозначаются нижним индексом «0»: P_0 , T_0 , V_0).

Для приведения объема газа к нормальным условиям используют уравнение состояния идеального газа:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}, \text{ или } V_0 = \frac{PV T_0}{T P_0}, \quad (1)$$

где V – объем газа, измеренный при реальных условиях, т. е. при атмосферном давлении P и температуре T ; V_0 – объем газа при нормальном давлении P_0 и температуре T_0 .

1.1. Понятие эквивалента и эквивалентной массы

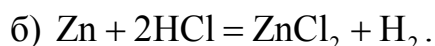
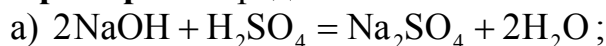
При протекании химических реакций во взаимодействие вступают молекулы, атомы или ионы исходных веществ. Для того чтобы они прореагировали полностью, их необходимо брать в эквивалентных (равноценных) количествах.

Эквивалент (Э) – такое количество вещества, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или $1/2$ моля атомов кислорода в химических реакциях. Эквивалент выражается в молях.

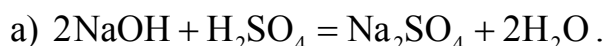
При определении эквивалента вещества иногда удобнее использовать следующее его определение.

Эквивалент – реальная или условная частица, которая в данной кислотно-основной реакции, в реакции ионного обмена равноценна одному атому или одному иону водорода, а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону. Под «реальной» частицей понимают реально существующие соединения (NaOH , H_2SO_4 , O_2), под «условной» частицей – доли этих реальных частиц ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$, $1/4 \text{O}_2$).

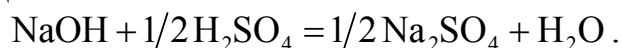
Пример 1. Определите эквиваленты веществ в указанных реакциях:



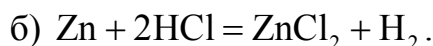
Решение



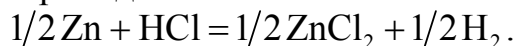
В данной ионообменной реакции участвуют два иона водорода, а на один ион водорода приходится



Поэтому $\mathcal{E}(\text{NaOH}) = \text{NaOH}$; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$; $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{Na}_2\text{SO}_4$; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$. Поскольку молекулярные соотношения соответствуют молярным, справедливо утверждение: $\mathcal{E}(\text{NaOH}) = 1$ моль молекул $\text{NaOH} = 1 \text{ M NaOH}$ и далее соответственно $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ M H}_2\text{O}$.



В данной окислительно-восстановительной реакции участвуют два электрона. На один электрон приходится



Поэтому $\mathcal{E}(\text{Zn}) = 1/2 \text{ M Zn}$; $\mathcal{E}(\text{HCl}) = 1 \text{ M HCl}$; $\mathcal{E}(\text{ZnCl}_2) = 1/2 \text{ M ZnCl}_2$; $\mathcal{E}(\text{H}_2) = 1/2 \text{ M H}_2$.

Ответ: для реакции «а» $\mathcal{E}(\text{NaOH}) = 1 \text{ M NaOH}$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ M H}_2\text{O}$; для реакции «б» $\mathcal{E}(\text{Zn}) = 1/2 \text{ M Zn}$, $\mathcal{E}(\text{HCl}) = 1 \text{ M HCl}$, $\mathcal{E}(\text{ZnCl}_2) = 1/2 \text{ M ZnCl}_2$, $\mathcal{E}(\text{H}_2) = 1/2 \text{ M H}_2$.

Эквивалентная масса вещества ($\mathcal{E}_{\text{вещ}}$) – масса одного эквивалента вещества, выраженная в граммах.

Например, эквивалентные массы веществ в реакции «б» равны

$$\mathcal{E}_{\text{Zn}} = 1/2 M_{\text{Zn}} = 1/2 \cdot 65 = 32,5 \text{ г/моль}; \quad \mathcal{E}_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ г/моль}.$$

Эквивалент водорода равен одному молю атомов водорода, а эквивалентная масса водорода равна 1 г/моль.

Эквивалент кислорода равен 1/2 моля атомов кислорода, а эквивалентная масса кислорода равна 8 г/моль.

Эквивалентный объем ($V_{\mathcal{E}}$) – объем, занимаемый при нормальных условиях одним эквивалентом газообразного вещества.

Для вычисления эквивалентного объема газов необходимо знать число эквивалентов в одном моле газа. Например, для водорода $\mathcal{E}_{\text{H}_2} = 1$ г/моль, что в два раза меньше массы моля, следовательно, объем эквивалента водорода в два раза меньше объема моля, т. е. $V_{\mathcal{E}(\text{H}_2)} = 22,4 : 2 = 11,2$ л. Аналогично $\mathcal{E}_{\text{O}_2} = 1/4 M_{\text{O}_2} = 32 : 4 = 8$ г/моль, отсюда эквивалентный объем кислорода в четыре раза меньше его молярного объема, т. е. $V_{\mathcal{E}(\text{O}_2)} = 22,4 : 4 = 5,6$ л.

В качестве исходных величин при определении химических эквивалентов веществ приняты эквивалент водорода и эквивалент кислорода, поэтому **необходимо помнить:**

$$\mathcal{E}(\text{H}_2) = 1 \text{ моль атомов},$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2} = 1 \text{ г/моль},$$

$$V_{\mathcal{E}(\text{H}_2)} = 11,2 \text{ л/моль},$$

$$\mathcal{E}(\text{O}_2) = 1/2 \text{ моля атомов},$$

$$\mathcal{E}_{\text{O}_2} = 8 \text{ г/моль},$$

$$V_{\mathcal{E}(\text{O}_2)} = 5,6 \text{ л/моль}.$$

1.2. Определение эквивалентов простых и сложных веществ

Эквивалент и эквивалентную массу элемента или простого вещества можно вычислить, исходя из молярной массы его атомов (M) и валентности (B), по формуле

$$\mathfrak{E} = \frac{M}{B}. \quad (2)$$

Например, $\mathfrak{E}_{\text{Al}} = \frac{M_{\text{Al}}}{B} = \frac{27}{3} = 9$ г/моль, а $\mathfrak{E}(\text{Al}) = 1/3 M \text{ Al}$.

Из соотношения (2) следует, что элемент, проявляющий в соединениях переменную валентность, имеет несколько значений эквивалентов. Так, например, в соединении CuO $\mathfrak{E}_{\text{Cu}} = \frac{64}{2} = 32$ г/моль и $\mathfrak{E}(\text{Cu}) = 1/2 M \text{ Cu}$, а в соединении Cu_2O $\mathfrak{E}_{\text{Cu}} = \frac{64}{1} = 64$ г/моль и $\mathfrak{E}(\text{Cu}) = 1 M \text{ Cu}$. Понятия «эквивалент» и «эквивалентная масса» распространяются и на сложные соединения: оксиды, кислоты, основания, соли.

Эквивалент и эквивалентная масса оксида определяются из соотношения

$$\mathfrak{E} = \frac{M}{B n},$$

где M – молярная масса оксида; B – валентность элемента (или кислорода); n – число атомов этого элемента (или кислорода) в соединении.

Эквивалентную массу оксида можно рассчитать, исходя из суммы эквивалентов элемента, его образующего, и кислорода:

$$\mathfrak{E}_{\text{окс}} = \mathfrak{E}_{\text{эл}} + 8.$$

Например:

$$\mathfrak{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{B_{\text{Al}} n_{\text{Al}}} = \frac{102}{3 \cdot 2} = 17 \text{ г/моль}, \quad \mathfrak{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \mathfrak{E}_{\text{Al}} + 8 = \frac{27}{3} + 8 = 17 \text{ г/моль}.$$

Эквивалент и эквивалентная масса кислоты, основания, соли равны

$$\mathfrak{E}_{\text{кисл}} = \frac{M_{\text{кисл}}}{n_{\text{H}^+}}, \quad \mathfrak{E}_{\text{осн}} = \frac{M_{\text{осн}}}{n_{\text{OH}^-}}, \quad \mathfrak{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{B_{\text{Me}} n_{\text{Me}}},$$

где $M_{\text{кисл}}$, $M_{\text{осн}}$, $M_{\text{соли}}$ – молярные массы соответственно кислоты, основания, соли; n_{H^+} – число ионов водорода, замещенных в данной реакции на металл; n_{OH^-} – число вступающих в реакцию гидроксильных групп; B_{Me} – валентность металла; n_{Me} – число атомов металла в молекуле соли.

Эквивалентную массу основания можно представить как сумму эквивалентной массы металла и гидроксильной группы; эквивалентную массу кислоты (соли) – как сумму эквивалентной массы водорода (металла) и кислотного остатка. Эквивалентная масса кислотного остатка рассчитывается делением молярной массы на его заряд.

Например:

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}, \quad \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \mathcal{E}_{\text{H}^+} + \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 + \frac{96}{2} = 49 \text{ г/моль},$$

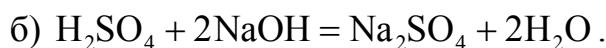
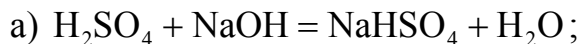
$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль}, \quad \mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} + \mathcal{E}_{\text{OH}^-} = \frac{40}{2} + \frac{17}{1} = 37 \text{ г/моль},$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{B_{\text{Al}} n_{\text{Al}}} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль},$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}} + \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{27}{3} + \frac{96}{2} = 57 \text{ г/моль}.$$

Эквиваленты сложных веществ могут иметь различные значения в зависимости от того, в какую реакцию обмена они вступают.

Пример 2. Рассчитайте эквивалентную массу H_2SO_4 в указанных реакциях:



Решение

В реакции «а» участвует один ион водорода, поэтому $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{98}{1} = 98 \text{ г/моль}$ и $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4$, а в реакции «б» участвуют оба иона водорода серной кислоты, из чего следует, что $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}$ и $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4$.

Ответ: для реакции «а» $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ г/моль}$, для реакции «б» $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49 \text{ г/моль}$.

1.3. Закон эквивалентов

Понятие эквивалента позволяет сформулировать один из основных стехиометрических законов химии – **закон эквивалентов**: *массы веществ (m_1, m_2), реагирующих друг с другом или получающихся в результате реакции, пропорциональны их эквивалентным массам ($\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$)*, т. е.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}. \quad (3)$$

Если одно или оба вещества находятся в газообразном состоянии, закон эквивалентов записывается в виде

$$\frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{V_{\mathcal{E}_2}}, \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}}{V_{\mathcal{E}_2}}, \quad (4)$$

где V_1, V_2 – объемы взаимодействующих газообразных веществ при н. у.; $V_{\text{Э}_1}, V_{\text{Э}_2}$ – эквивалентные объемы газообразных веществ при н. у.

Свойства пропорции сохраняются, если представленные выражения (3) и (4) записать в другом виде. Поделив массу (объем) каждого вещества на эквивалентную массу (объем) этого вещества, получим **количество вещества эквивалента, или число моль эквивалентов вещества ($n_{\text{Э}}$)**:

$$\frac{m_1}{\text{Э}_1} = \frac{m_2}{\text{Э}_2} \quad \text{или} \quad n_{\text{Э}_1} = n_{\text{Э}_2}; \quad \frac{m_1}{\text{Э}_1} = \frac{V_2}{V_{\text{Э}_2}} \quad \text{или} \quad n_{\text{Э}_1} = n_{\text{Э}_2};$$

$$\frac{V_1}{V_{\text{Э}_1}} = \frac{V_2}{V_{\text{Э}_2}} \quad \text{или} \quad n_{\text{Э}_1} = n_{\text{Э}_2}. \quad (5)$$

Исходя из выражения (5), закон эквивалентов можно сформулировать следующим образом: **число моль эквивалентов всех участвующих в данной реакции веществ одинаково.**

Пример 3. Сколько моль эквивалентов алюминия растворили в кислоте, если объем выделившегося водорода при $T = 291 \text{ К}$ и парциальном давлении водорода $97,83 \text{ кПа}$ равен 113 мл ? Какую массу цинка надо растворить в кислоте, чтобы выделился этот же объем водорода?

Решение

Находим объем, который занимают 113 мл водорода при н. у.:

$$V_{0(\text{H}_2)} = \frac{V_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} T_0}{P_0 T} = \frac{113 \cdot 97,83 \cdot 273}{101,3 \cdot 291} = 103 \text{ мл}.$$

Зная, что эквивалентный объем водорода равен $11,2 \text{ л}$, рассчитаем, сколько эквивалентов водорода выделилось: $n_{\text{Э}}(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{Э}(\text{H}_2)}} = \frac{103}{11200} = 0,009$ моль экви-

валентов. Следовательно, согласно (5), столько же моль эквивалентов алюминия прореагировало с кислотой, т. е. $n_{\text{Э}}(\text{Al}) = 0,009$ моль эквивалентов и столько же моль эквивалентов цинка надо растворить в кислоте. Эквивалент-

ная масса цинка равна $\text{Э}_{\text{Zn}} = \frac{M}{\nu} = \frac{65}{2} = 32,5 \text{ г/моль}$. Тогда

$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{Э}}(\text{Zn}) \cdot \text{Э}_{\text{Zn}} = 0,009 \cdot 32,5 = 0,29 \text{ г}.$$

Ответ: $n_{\text{Э}}(\text{Al}) = 0,009$ моль эквивалентов, $m_{\text{Zn}} = 0,29 \text{ г}$.

Пример 4. При взаимодействии $11,17 \text{ г}$ железа с кислородом образовалось $15,97 \text{ г}$ оксида. Определить формулу образовавшегося оксида железа.

Решение

Находим массу кислорода, которая присоединяется к данной массе железа: $m(\text{O}_2) = 15,97 - 11,17 = 4,80 \text{ г}$.

По закону эквивалентов вычисляем эквивалентную массу железа:

$$\frac{m(\text{Fe})}{m(\text{O}_2)} = \frac{\text{Э}_{\text{Fe}}}{\text{Э}_{\text{O}_2}}; \quad \text{Э}_{\text{Fe}} = \frac{m(\text{Fe}) \cdot \text{Э}_{\text{O}_2}}{m(\text{O}_2)} = \frac{11,17 \cdot 8}{4,80} = 18,62 \text{ г/моль}.$$

Из соотношения (2) находим валентность железа в образовавшемся оксиде:

$$\mathfrak{E}_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{\text{В}}; \quad \text{В} = \frac{M_{\text{Fe}}}{\mathfrak{E}_{\text{Fe}}} = \frac{55,85}{18,62} = 3.$$

Из расчета следует, что образуется оксид трехвалентного железа, т. е. Fe_2O_3 .

Ответ: формула образовавшегося оксида Fe_2O_3 .

Пример 5. Мышьяк образует два оксида – с массовой долей мышьяка 65,2 и 75,7 %. Определите эквивалентную массу и валентность мышьяка в оксидах и напишите формулы оксидов.

Решение

Проводим вначале все вычисления для первого оксида.

Принимаем массу оксида равной 100 г. В этом случае масса мышьяка равна 65,2 г, а кислорода – 34,8 г.

Эквивалентная масса кислорода в оксидах равна 8 г/моль. По закону эквивалентов вычисляем эквивалентную массу мышьяка:

$$\frac{m_{\text{As}}}{m_{\text{O}_2}} = \frac{\mathfrak{E}_{\text{As}}}{\mathfrak{E}_{\text{O}_2}}, \quad \mathfrak{E}_{\text{As}} = \frac{m_{\text{As}} \cdot \mathfrak{E}_{\text{O}_2}}{m_{\text{O}_2}} = \frac{65,2 \cdot 8}{34,8} = 14,99 \text{ г/моль}.$$

Определяем валентность мышьяка:

$$\mathfrak{E}_{\text{As}} = \frac{M_{\text{As}}}{\text{В}}, \quad \text{В} = \frac{M_{\text{As}}}{\mathfrak{E}_{\text{As}}} = \frac{74,92}{14,99} = 5.$$

Следовательно, формула оксида – As_2O_5 .

Проводим такие же вычисления для второго оксида.

Принимаем массу оксида равной 100 г. В этом случае масса мышьяка равна 75,7 г, а кислорода – 24,3 г. Вычисляем эквивалентную массу мышьяка:

$$\frac{m_{\text{As}}}{m_{\text{O}_2}} = \frac{\mathfrak{E}_{\text{As}}}{\mathfrak{E}_{\text{O}_2}}, \quad \mathfrak{E}_{\text{As}} = \frac{m_{\text{As}} \cdot \mathfrak{E}_{\text{O}_2}}{m_{\text{O}_2}} = \frac{75,7 \cdot 8}{24,3} = 24,9 \text{ г/моль}.$$

Определяем валентность мышьяка:

$$\mathfrak{E}_{\text{As}} = \frac{M_{\text{As}}}{\text{В}}, \quad \text{В} = \frac{M_{\text{As}}}{\mathfrak{E}_{\text{As}}} = \frac{74,92}{24,9} = 3.$$

Следовательно, формула оксида – As_2O_3 .

Ответ: мышьяк при образовании оксидов проявляет валентности, равные пяти и трем; формулы этих оксидов – As_2O_5 и As_2O_3 , а эквивалентные массы мышьяка в них равны $\mathfrak{E}_{\text{As}^{\text{IV}}} = 14,99 \text{ г/моль}$ и $\mathfrak{E}_{\text{As}^{\text{III}}} = 24,9 \text{ г/моль}$ соответственно.

Пример 6. В растворе содержится 75,6 г HNO_3 . На нейтрализацию этого раствора израсходовано 67,2 г щелочи. Какую щелочь использовали для нейтрализации?

Решение

HNO_3 – кислота одноосновная, следовательно, ее эквивалентная масса равна молярной массе, т. е. 63 г/моль.

По закону эквивалентов вычисляем молярную массу эквивалента щелочи:

$$\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{щелочи})} = \frac{\mathcal{E}_{\text{HNO}_3}}{\mathcal{E}_{\text{щелочи}}}; \quad \mathcal{E}_{\text{щелочи}} = \frac{m(\text{щелочи}) \cdot \mathcal{E}_{\text{HNO}_3}}{m(\text{HNO}_3)} = \frac{67,2 \cdot 63}{75,6} = 56 \text{ г/моль}.$$

Эквивалентную массу основания можно представить как сумму эквивалентной массы металла и гидроксильной группы.

$$\mathcal{E}_{\text{щелочи}} = \mathcal{E}_{\text{Me}} + \mathcal{E}_{\text{OH}^-}; \quad \mathcal{E}_{\text{Me}} = \mathcal{E}_{\text{щелочи}} - \mathcal{E}_{\text{OH}^-} = 56 - 17 = 39 \text{ г/моль} = \mathcal{E}_{\text{K}}.$$

Из расчета следует, что в реакции использовали гидроксид калия КОН.

Ответ: для нейтрализации использовали КОН.

Понятие эквивалента и эквивалентной массы применяется для выражения концентрации растворов (C_{H}). Раствор, в 1 л которого содержится масса одного эквивалента растворенного вещества, называется нормальным. Например, 1 н раствор серной кислоты H_2SO_4 содержит в 1 л массу одного эквивалента растворенного вещества, т. е. 49 г.

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

$$C_{\text{H}(1)} V_1 = C_{\text{H}(2)} V_2, \quad (6)$$

где $C_{\text{H}(1)}$ и $C_{\text{H}(2)}$ – эквивалентные концентрации (нормальность) растворов, моль экв/л; V_1 и V_2 – объемы реагирующих растворов, мл.

В экспериментальной работе, например, при определении эквивалентной концентрации раствора кислоты или щелочи титрованием удобнее использовать указанное соотношение (6) в виде

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{\text{H}(2)}}{C_{\text{H}(1)}}. \quad (7)$$

Из (7) следует: **при различной нормальности растворов отношения их объемов обратно пропорциональны нормальностям.**

Эквиваленты веществ обычно устанавливают по данным анализа соединений химическим (метод прямого определения, аналитический метод, метод вытеснения водорода) или электрохимическим путем. В основе химического определения лежит закон эквивалентов, а электрохимического – закон Фарадея, согласно которому при прохождении через раствор электролита 96 500 Кл электричества на электродах выделяется масса одного эквивалента вещества.

2. Экспериментальная часть

2.1. Определение эквивалентной массы металла методом вытеснения водорода

Этим методом можно определять эквивалентные массы активных металлов (алюминия, магния, цинка, хрома, марганца и др.), способных вытеснять водород из разбавленных растворов кислот.

Для экспериментального определения эквивалентной массы металла используйте прибор (рис. 15, а). Перед началом работы его необходимо проверить на герметичность (*лаборант, преподаватель*).

Порядок выполнения опыта. Взвесьте на аналитических весах образец металла (m) с точностью до 0,0001 г, поместите его в одно колено пробирки Оствальда. В другое колено налейте 10 мл 15%-го раствора кислоты. Присоедините к прибору пробирку Оствальда и отметьте уровень воды в бюретке (V_1), затем наклоните пробирку Оствальда так, чтобы кислота перелилась в колено с металлом. Наблюдайте за реакцией: выделяющийся водород быстро вытесняет воду из бюретки в соединительный сосуд. Соединительный сосуд служит приемником для воды, вытесняемой выделяющимся при реакции газом. Чтобы объем вытесняемой воды не превысил объем соединительного сосуда, навеска металла должна приблизительно равняться 0,015–0,02 г.

По окончании реакции дайте пробирке охладиться на воздухе, после чего приведите положение воды в бюретке и соединительном сосуде к одному уровню (рис. 15, б). При этом давление в системе станет равным атмосферному. Отметьте уровень воды в бюретке (V_2). Разность уровней ($V_2 - V_1$) равна объему выделившегося водорода. Атмосферное давление определите по барометру ($P_{\text{атм}}$). Водород, собранный над водой, содержит водяной пар. Даже при комнатной температуре пар над поверхностью воды обладает заметным давлением. Поэтому давление газа в бюретке, равное атмосферному, складывается из парциальных давлений водорода (P_{H_2}) и водяных паров ($P_{\text{H}_2\text{O}}$). Парциальное давление водяных паров при температуре опыта (T) определите по соответствующей таблице. Данные опыта внесите в табл. 1.

Для приведения объема выделившегося водорода к нормальным условиям используют уравнение состояния идеального газа (1):

$$\frac{V_{0(\text{H}_2)} P_0}{T_0} = \frac{V_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{T}, \quad V_{0(\text{H}_2)} = \frac{V_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} T_0}{T P_0},$$

где $V_{0(\text{H}_2)}$ – объем выделившегося водорода при н. у., мл; P_0 – парциальное давление водорода при н. у., равное 101,3 кПа (760 мм рт. ст.); T_0 – температура, 273 К; V_{H_2} – объем выделившегося водорода при условиях опыта, мл; P_{H_2} – парциальное давление водорода при условиях опыта, кПа (мм рт. ст.); T – температура опыта, К.

Полученное значение объема водорода при н. у. используйте для расчета эквивалентной массы металла по закону эквивалентов (4). Рассчитайте молярную массу металла (*валентность металла указывает преподаватель*).

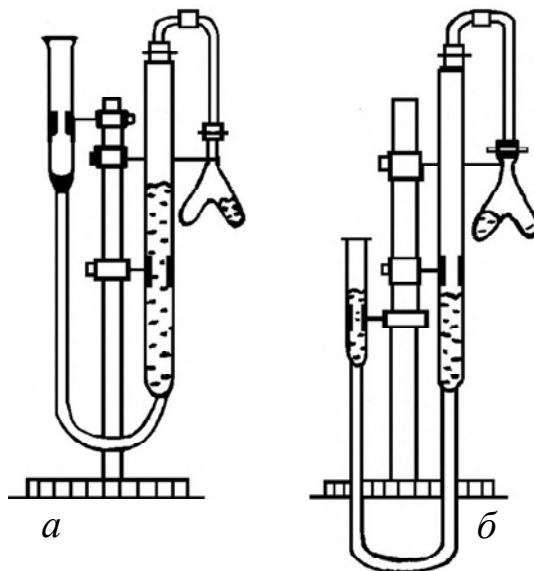


Рис. 15. Прибор для определения эквивалента:
а – в начале опыта;
б – в конце опыта

Таблица 1

Результаты эксперимента по определению эквивалентной массы металла

Наименование измерений	Обозначение	Численные значения	Единица измерения
Масса образца металла	m		г
Температура опыта	T		К
Объем выделившегося водорода	$V_{H_2} = V_2 - V_1$		мл
Атмосферное давление	$P_{атм}$		кПа
Давление насыщенных водяных паров	P_{H_2O}		кПа
Давление выделившегося водорода	$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O}$		кПа

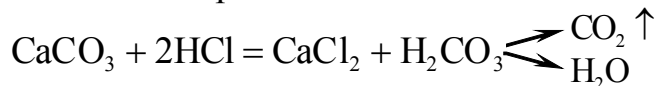
При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Какой металл использовался в эксперименте (определите по периодической таблице)? Кратко опишите его физические и химические свойства.
2. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности опыта.
3. При определении эквивалентной массы каких металлов раствор кислоты можно заменить на раствор щелочи? Приведите примеры, запишите уравнения реакций.

2.2. Определение эквивалентной массы соли

Прибор (см. рис. 15) можно использовать для определения эквивалентных масс некоторых солей, в частности карбонатов. Для предотвращения потерь оксида углерода (IV) CO_2 , образующегося в реакции и хорошо растворяющегося в воде, надо воду в приборе заменить насыщенным раствором хлорида натрия $NaCl$.

Порядок выполнения опыта. Взвесьте на аналитических весах 0,15–0,2 г карбоната кальция с точностью до 0,0001 г, поместите его в одно колено пробирки Оствальда, в другое налейте 10 мл 15%-го раствора соляной кислоты. После проверки герметичности прибора (*лаборантом, преподавателем*) проведите реакцию взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой:



Результаты опыта внесите в табл. 2.

Парциальное давление насыщенных водяных паров примите равным для чистой воды (P_{H_2O}).

Массу CO_2 рассчитайте, используя уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$P_{CO_2} V_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} RT, \quad m_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} V_{CO_2} M_{CO_2}}{R T},$$

где P_{CO_2} – давление выделившегося CO_2 , кПа; V_{CO_2} – объем выделившегося CO_2 , л; T – температура опыта, К; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К).

Таблица 2

Результаты эксперимента по определению эквивалентной массы соли

Наименование измерений	Обозначение	Численные значения	Единица измерения
Масса образца соли	m		г
Температура опыта	T		К
Объем выделившегося CO_2	$V_{\text{CO}_2} = V_2 - V_1$		мл
Атмосферное давление	$P_{\text{атм}}$		кПа
Давление насыщенных водяных паров	$P_{\text{H}_2\text{O}}$		кПа
Давление выделившегося CO_2	$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$		кПа

Рассчитайте эквивалентную массу CaCO_3 по закону эквивалентов (3), принимая в данном случае $\mathcal{E}_{\text{CO}_2} = 22$ г/моль.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Определите теоретическое значение эквивалентной массы карбоната кальция. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности эксперимента.
2. Объясните, почему при расчетах $\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3}$ использовали значение эквивалентной массы CO_2 в 2 раза большее теоретического.
3. Сделайте вывод о влиянии характера реакции на значение эквивалента сложных веществ.

3. Контрольные задания

1. Рассчитайте эквивалентную массу веществ: H_3PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Na_2SO_4 .
2. Рассчитайте эквивалентную массу фосфорной кислоты в указанных реакциях:
 - а) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - б) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - в) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.
3. Свинец образует два оксида, массовые доли кислорода в которых составляют 7,17 и 13,38 %. Определите эквивалентные массы и валентность свинца в оксидах и напишите формулы оксидов.
4. Железо массой 7 г вытесняет из раствора соляной кислоты 3,2 л молекулярного водорода, объем которого был измерен при температуре 39 °С и давлении 760 мм рт. ст. Какова валентность железа в этой реакции? Определите эквивалентные массы его оксида и гидроксида.

5. На нейтрализацию 2 г кислоты необходимо израсходовать 2,49 г гидроксида калия. Найдите молярную массу эквивалента кислоты.

Рекомендуемая литература

1. Глинка, Н. Л. Общая химия : учеб. пособие / Н. Л. Глинка. – М. : КноРус, 2014. – 740 с.
2. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : ИЦ «Академия», 2013. – 496 с.
3. Химия : пособие / И. А. Забелина [и др.]. – Минск : БГУИР, 2015. – 84 с.

Лабораторная работа №2

КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы: изучить влияние различных факторов на скорость и равновесие физико-химических процессов.

1. Теоретическая часть

1.1. Скорость физико-химических процессов

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания физико-химических процессов. Изучение кинетики превращений дает возможность выяснить реальный механизм протекания процесса, что позволяет им управлять.

В химической кинетике различают гомогенные и гетерогенные процессы. **Гомогенные процессы** протекают во всем объеме, реагирующие вещества находятся в одной фазе, молекулы всех реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях. **Гетерогенные процессы** протекают на границе раздела фаз.

Скорость физико-химического процесса – изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.

Выражение для средней скорости процесса имеет вид

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}, \quad v_{\text{гетер}} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta \tau},$$

где $\Delta n = n_2 - n_1$, $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$ (n_1 и n_2 – количество молей изменяющегося в реакции вещества в моменты времени τ_1 и τ_2); V – объем реакционного пространства, л; S – площадь межфазной поверхности, м^2 .

Скорость физико-химического процесса всегда величина положительная, поэтому перед дробью ставят знак « $\pm$ ». Единицы измерения скорости: моль/(л·с), моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$).

Количество вещества (моль), отнесенное к занимаемому им объему $\left(\frac{n}{V}\right)$,

есть **молярная концентрация (C)**. Поэтому **скорость гомогенной реакции** можно определить как изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Если в моменты времени τ_1 и τ_2 концентрация реагирующего вещества была соответственно C_1 и C_2 , то отношение

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

выражает среднюю скорость гомогенного процесса.

Скорость гетерогенных реакций измеряется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося в единицу времени на единицу поверхности. Так как процесс осуществляется не в объеме твердого вещества, а на поверхности, концентрация его остается постоянной, поэтому скорость гетерогенных реакций определяется изменением концентрации газов или жидкостей.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления (для реакций с участием газов), присутствия в системе катализаторов, от поверхности взаимодействия реагирующих веществ (в случае гетерогенной реакции) и т. д.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается основным законом химической кинетики – **законом действия масс (ЗДМ)**: *скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Для реакции $a A + b B = c C + d D$:

$$v_{\text{гом}} = k C_A^a C_B^b,$$

где $v_{\text{гом}}$ – скорость реакции; k – константа скорости химической реакции; C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ, моль/л; a , b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

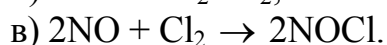
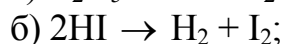
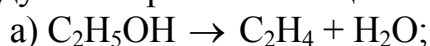
Физический смысл константы скорости (k): k показывает, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях взаимодействующих веществ, равных 1 моль/л.

Константа скорости k зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и парциальных давлений (для газов).

Если реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, то вместо концентраций в законе действия масс можно использовать их парциальные давления:

$$v_{\text{гом}} = k P_A^a P_B^b.$$

Пример 1. Напишите выражение закона действующих масс для реакций между газообразными веществами:



Решение:

а) $v = k C_{C_2H_5OH}$;

б) $v = k C_{HI}^2$;

в) $v = k C_{NO}^2 C_{Cl_2}$.

Ответ: ЗДМ для реакции «а» $v = k C_{C_2H_5OH}$, для реакции «б» $v = k C_{HI}^2$, для реакции «в» $v = k C_{NO}^2 C_{Cl_2}$.

Пример 2. Как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$, если:

а) увеличить давление в системе в 3 раза;

б) уменьшить объем системы в 3 раза;

в) повысить концентрацию NO в 3 раза?

Решение

До изменений состояния системы скорость реакции согласно ЗДМ равна $\nu_0 = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$, где C_{NO} и C_{O_2} – начальные концентрации веществ.

а) Вследствие увеличения давления в системе в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет тоже в 3 раза. Для расчета скорости реакции в выражение подставляют наличные на данный момент времени концентрации веществ, поэтому $\nu_1 = k (3C_{\text{NO}}^2)^2 3C_{\text{O}_2} = 27k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$.

Увеличение скорости реакции по отношению к первоначальной определяется соотношением $\frac{\nu_1}{\nu_0} = \frac{27k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}}{k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}} = 27$.

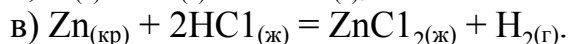
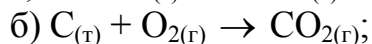
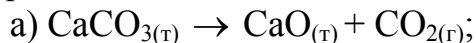
б) Уменьшение объема системы в 3 раза эквивалентно увеличению давления в системе в 3 раза, следовательно, скорость реакции тоже возрастает в 27 раз.

в) При повышении концентрации NO в 3 раза скорость реакции станет равна $\nu_2 = k (3C_{\text{NO}}^2)^2 C_{\text{O}_2} = 9k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$. Сравнивая выражения для ν_0 и ν_2 , находим, что скорость реакции возрастает в 9 раз.

Ответ: скорость реакции в заданиях «а» и «б» возрастает в 27 раз, в задании «в» – в 9 раз.

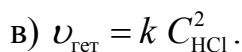
В случае гетерогенных процессов в закон действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или растворе. Концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, постоянны и включены в константу скорости.

Пример 3. Напишите выражение закона действующих масс для гетерогенных реакций:



Решение:

а) $\nu = k$, т. е. в данном случае скорость реакции при определенной температуре постоянна;



Ответ: ЗДМ для реакции «а» $\nu = k$, для реакции «б» $\nu_{\text{гет}} = k C_{\text{O}_2}$ или $\nu_{\text{гет}} = k P_{\text{O}_2}$, для реакции «в» $\nu_{\text{гет}} = k C_{\text{HCl}}^2$.

В общем случае скорость реакции в гетерогенных процессах пропорциональна поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Так как гетерогенные процессы протекают на границе раздела фаз, то чем больше поверхность взаимодействия, тем больше вероятность столкновения взаимодействующих частиц, находящихся в разных фазах, и, следовательно, больше скорость гетерогенной реакции.

Закон действия масс справедлив только для простых реакций, протекающих в газах или растворах. Для сложных гомогенных реакций закон применим для каждой отдельной стадии, но не для всей реакции в целом. Скорость сложных реакций определяется самой медленной (лимитирующей) стадией.

В гетерогенных процессах, отличающихся сложностью и многостадийностью, закон действия масс применим лишь тогда, когда лимитирующей стадией является сама химическая реакция.

Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости физико-химического процесса от температуры приближенно выражается **правилом Вант-Гоффа**: *при увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства химических реакций возрастает примерно в 2–4 раза*. Математически эта зависимость выражается соотношением

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad \text{или} \quad \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}},$$

где v_{T_2} и v_{T_1} – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 ; $\Delta T = T_2 - T_1$; γ – **температурный коэффициент скорости** (значения изменяются от 2 до 4), показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры на 10 градусов. Численное значение γ зависит от природы реагирующих веществ и для данной реакции есть величина постоянная.

Пример 4. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с 10 до 30 °C ($\gamma = 3$)?

Решение

При увеличении температуры скорость реакции в соответствии с правилом Вант-Гоффа возрастает: $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$, где $T_2 = 273 + 30 = 303$ К, $T_1 = 273 + 10 = 283$ К, а v_{T_2} и v_{T_1} – скорости реакции при этих температурах. Тогда $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 3^{\frac{303 - 283}{10}} = 3^2 = 9$, т. е. скорость реакции увеличится в 9 раз.

Ответ: скорость реакции увеличится в 9 раз.

Пример 5. При 353 К реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени длится реакция при 293 К, если $\gamma = 2,5$?

Решение

Между скоростью протекания химических реакций и их продолжительностью существует обратно пропорциональная зависимость $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$, где τ_1 и τ_2 – время протекания реакции при температурах T_1 и T_2 .

Правило Вант-Гоффа в данном случае можно записать в следующем виде:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad \text{откуда} \quad \tau_1 = \tau_2 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 20 \cdot 2,5^{\frac{353 - 293}{10}} = 20 \cdot 2,5^6 \text{ с.}$$

Удобно рассчитать τ_1 , прологарифмировав левую и правую части полученного выражения: $\lg \tau_1 = \lg 20 + 6 \lg 2,5 = 1,3010 + 6 \cdot 3,9794 \cdot 10^{-1} = 3,6887$. Тогда $\tau_1 = 10^{3,6887} = 4883 \text{ с} = 1 \text{ ч } 21 \text{ мин } 23 \text{ с}$.

Ответ: при температуре 293 К реакция заканчивается за 1 ч 21 мин 23 с.

Увеличение скорости химической реакции с повышением температуры связано с возрастанием числа активных молекул, обладающих избыточной энергией. Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы столкновение было эффективным, называется **энергией активации** E_a . Численное значение E_a зависит от природы реагирующих веществ и катализатора. Чем больше значение E_a , тем меньше скорость химической реакции.

Функциональную зависимость скорости реакции от температуры выражает **уравнение Аррениуса**:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (8)$$

где k – константа скорости; E_a – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; e – основание натурального логарифма; A – предэкспоненциальный множитель (постоянная величина для данной реакции, характеризует общее число столкновений с благоприятной ориентацией и не зависит от температуры).

Энергия активации – минимальная дополнительная энергия, которую нужно сообщить средней энергии частиц, чтобы произошло взаимодействие. По теории Аррениуса не каждое столкновение частиц приводит к химическому взаимодействию. Результативными оказываются только столкновения активных молекул, т. е. молекул, запас энергии которых $\geq E_a$. Число таких молекул представляет малую долю общего числа частиц и по закону Больцмана выражается через энергию активации множителем $e^{-\frac{E_a}{RT}}$, называемым экспоненциальным. Уменьшение степени e при повышении температуры является математическим подтверждением увеличения значения экспоненциального множителя, т. е. повышение температуры вызывает резкое увеличение числа активных молекул. Следовательно, возрастает по экспоненте доля эффективных соударений частиц, обуславливая тем самым экспоненциальную зависимость роста скорости химической реакции при нагревании.

Уравнение Аррениуса позволяет рассчитать константы скорости (и скорости) реакций при различных температурах:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}, \quad \text{или} \quad \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3 R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}. \quad (9)$$

Зная k_{T_1} и k_{T_2} , можно вычислить энергию активации реакции E_a :

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad \text{или} \quad E_a = 2,3 R \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}.$$

Следствие из уравнения Аррениуса (8): при увеличении температуры в большей степени растет константа скорости той реакции, энергия активации которой больше.

Энергия активации необходима для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления отталкивания между электронами при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ, таким образом, значение E_a зависит от прочности химических связей. Энергия активации является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Существование энергии активации – характерная черта химических превращений. Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции. При уменьшении E_a скорость возрастает, а при $E_a = 0$ реакция протекает мгновенно. Молекула любого вещества потому и существует, что произвольные изменения ее состояния связаны с преодолением энергетического барьера.

Энергетический барьер реакции – энергетический уровень реакции, который создается в результате взаимного отталкивания химически не соединенных атомов. По пути из исходного состояния в конечное система должна преодолеть энергетический барьер. Только активные молекулы, обладающие в момент столкновения необходимым избытком энергии, равным E_a , могут преодолеть этот барьер и вступить в химическое взаимодействие.

Наглядное представление об энергетическом барьере реакции и энергии активации дает графическое изображение энергетики химических реакций (рис. 16). В качестве абсциссы в этих диаграммах используется координата реакции – любой параметр процесса, который изменяется в ходе реакции. По оси ординат откладывается потенциальная энергия всей системы.

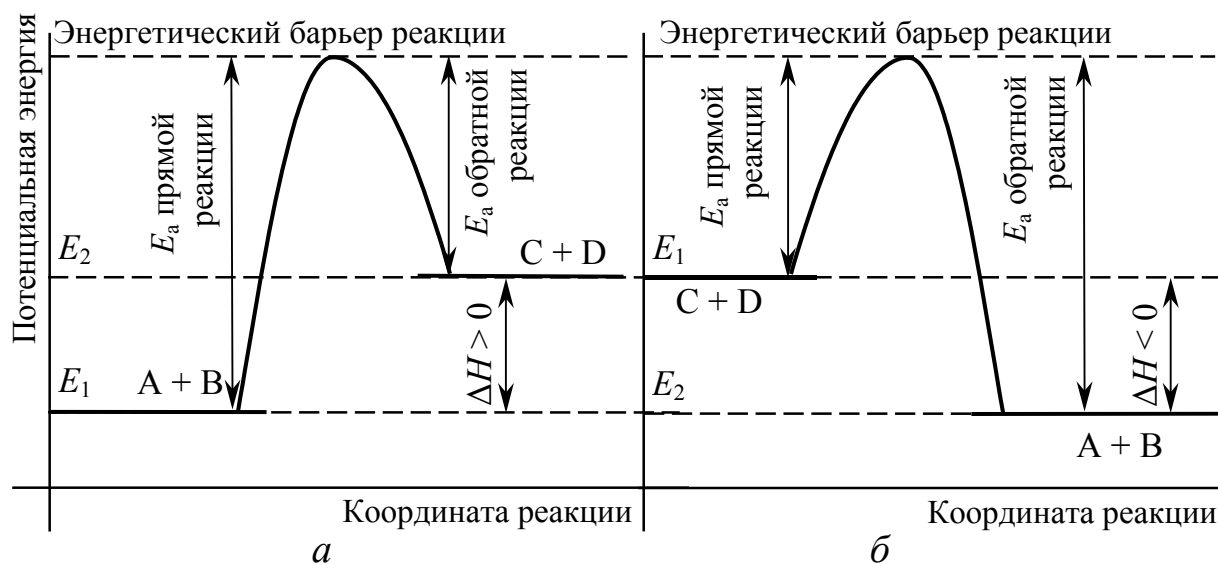


Рис. 16. Энергетические диаграммы для реакций $A + B = C + D$:
 a – эндотермической; $б$ – экзотермической

Из диаграмм видно, что разность между средней энергией молекул продуктов реакции E_2 и средней энергией молекул исходных веществ E_1 определяет тепловой эффект реакции (ΔH).

ΔH – изменение энтальпии, или теплосодержания системы. Термодинамический тепловой эффект реакции показывает энергетические изменения самой системы в связи с протекающей реакцией.

Термохимический тепловой эффект Q показывает энергетические изменения в окружающей среде в результате реакции, причем

$$\Delta H = -Q.$$

Если $E_2 > E_1$, процесс протекает с поглощением тепловой энергии ($Q < 0$, $\Delta H > 0$), реакция **эндотермическая** (рис. 16, а).

Если $E_2 < E_1$, процесс протекает с выделением тепла ($Q > 0$, $\Delta H < 0$), реакция **экзотермическая** (см. рис. 16, б).

Пример 6. Скорость некоторой химической реакции при повышении температуры от 300 до 400 К возросла в 2^{10} раз. Определить численное значение энергии активации (E_a).

Решение

Для нахождения значения E_a используем уравнение Аррениуса (9), которое в данном случае будет иметь вид

$$\lg \frac{v_{400}}{v_{300}} = \frac{E_a}{2,3R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} = \frac{E_a}{2,3R} \frac{400 - 300}{400 \cdot 300},$$

$$\text{откуда } E_a = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 400 \cdot 300}{100} \lg 2^{10} = 68,84 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $E_a = 68,84$ кДж/моль.

Одним из наиболее распространенных в практике способов изменения скорости процессов является **катализ**. При катализе реакция протекает через ряд промежуточных стадий, каждая из которых характеризуется определенным значением энергии активации: активаторы уменьшают E_a , ингибиторы (замедлители) увеличивают E_a .

Пример 7. Реакция $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ характеризуется энергией активации 184 кДж/моль без катализатора и 59 кДж/моль в присутствии платинового катализатора. Во сколько раз ускоряется разложение йодоводорода в присутствии катализатора при 25 °С?

Решение

Обозначим константу скорости реакции и энергию активации в отсутствие катализатора k и E_a , а в присутствии катализатора k' и E'_a . Запишем уравнение Аррениуса для k и k' :

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad k' = A \cdot e^{\frac{-E'_a}{RT}}.$$

Разделим большее значение константы скорости на меньшее и полученное выражение прологарифмируем:

$$\frac{k'}{k} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}}, \quad \ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}, \quad 2,3 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}.$$

Рассчитаем сначала логарифм отношения $\frac{k'}{k}$, а затем само отношение:

$$\lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{2,3RT} = \frac{184\,000 - 59\,000}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 22, \quad \frac{k'}{k} = 10^{22}.$$

Таким образом, расчетное ускорение реакции равно 10^{22} , но в действительности оно несколько меньше, поскольку в присутствии катализатора уменьшается значение предэкспоненциального множителя, что не учтено в наших расчетах.

Ответ: разложение йодоводорода в присутствии катализатора при $25\,^{\circ}\text{C}$ ускоряется в 10^{22} раз.

1.2. Равновесие в физико-химических процессах

По принципу обратимости все физико-химические процессы можно разделить на обратимые, идущие одновременно в двух противоположных направлениях, и необратимые, идущие до конца в данном направлении. Обратимые реакции в закрытой системе при постоянной температуре и давлении идут до состояния равновесия.

Реакцию, протекающую слева направо ($\rightarrow$), называют прямой, а справа налево ($\leftarrow$) – обратной.

Химическое равновесие – состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны. Концентрации реагирующих веществ, установившиеся к моменту наступления равновесия, называют равновесными, они остаются постоянными до нарушения химического равновесия.

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} - \text{кинетическое условие равновесия.}$$

Численно химическое равновесие характеризуется величиной **константы равновесия**. В общем случае для обратимой реакции $aA + bB \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} cC + dD$ име-

$$\text{ем } v_{\text{пр}} = k_1 C_A^a C_B^b, \quad v_{\text{обр}} = k_2 C_C^c C_D^d, \quad \text{следовательно, } k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d:$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}, \quad (10)$$

где K_C – константа равновесия; k_1, k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции; C_C, C_D, C_A, C_B – равновесные концентрации веществ, моль/л; a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Для газообразных систем можно использовать равновесные парциальные давления газов. Тогда

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}. \quad (11)$$

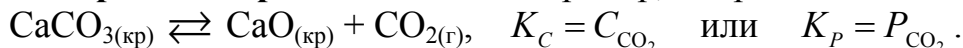
Учитывая тот факт, что в закрытых системах при $T = \text{const}$ молярные концентрации газов пропорциональны их парциальным давлениям, $K_C \neq K_P$. Между

константами равновесия K_C и K_P существует следующее соотношение, выведенное из уравнения состояния идеального газа:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n},$$

где Δn – изменение числа молей газообразных реагентов. В конденсированных системах (отсутствие газовой фазы) $K_P = K_C$, т. к. $\Delta n = 0$ ($\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}$).

В гетерогенных системах в выражения константы равновесия (10), (11) не входят концентрации твердых веществ. Например, для равновесной системы



Физический смысл K_C (K_P): константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения системой равновесного состояния. Чем больше численное значение K , тем больше степень превращения исходных веществ в продукты реакции и, следовательно, тем с большей скоростью до достижения равновесия идет прямая реакция.

Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от концентраций (парциальных давлений), присутствия катализатора. Введение катализатора в систему не влияет на отношение $\frac{k_1}{k_2}$, т. е. на K :

одинаково уменьшается энергия активации и увеличивается константа скорости как прямой, так и обратной реакций.

Увеличение или уменьшение константы равновесия при изменении температуры определяется соотношением между энергиями активации прямой и обратной реакций. Разность энергий активации прямой и обратной реакций определяет тепловой эффект процесса $|\Delta H| = |E_{\text{а.пр}} - E_{\text{а.обр}}|$.

Если энергия активации прямой реакции больше энергии активации обратной, что характерно для *эндотермической реакции* ($\Delta H > 0$, $Q < 0$), то с увеличением температуры скорость прямой реакции увеличится больше, чем скорость обратной (увеличение k_1 больше увеличения k_2 – следствие из уравнения Аррениуса). Следовательно, повышение температуры увеличивает константу равновесия эндотермической реакции, т. к. увеличивается отношение $\frac{k_1}{k_2}$.

Если энергия активации прямой реакции меньше энергии активации обратной, что характерно для *экзотермической реакции* ($\Delta H < 0$, $Q > 0$), то с увеличением температуры скорость обратной реакции увеличится больше, чем скорость прямой (увеличение k_2 больше увеличения k_1 – следствие из уравнения Аррениуса). Следовательно, повышение температуры уменьшает константу равновесия экзотермической реакции, т. к. отношение $\frac{k_1}{k_2}$ уменьшается.

Пример 8. Вычислите константу равновесия реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, если известны начальные концентрации реагентов (моль/л): $C_{\text{NO}}^0 = 4$, $C_{\text{O}_2}^0 = 2$, а к моменту наступления равновесия в смеси

осталось 20 % первоначального количества NO. Каково давление газовой смеси при равновесии, если реакция протекает в замкнутом сосуде при постоянной температуре и начальном давлении $P_{\text{нач}} = 2,026 \cdot 10^5$ Па?

Решение

К моменту равновесия концентрации реагентов понизятся, а концентрация продукта реакции увеличится. По уравнению реакции на каждые 2 моля NO расходуется 1 моль O_2 и образуется 2 моля NO_2 , поэтому, если понижение концентраций исходных веществ обозначить ΔC_{NO} и ΔC_{O_2} , а увеличение концентрации продукта реакции – ΔC_{NO_2} , то

$$\Delta C_{NO} : \Delta C_{O_2} : \Delta C_{NO_2} = 2 : 1 : 2. \quad (12)$$

Если известно изменение концентрации хотя бы одного из реагирующих веществ, соотношение (12) позволяет рассчитать исходные или равновесные (конечные) концентрации всех веществ.

Так, по условию задачи в реакцию вступило 80 %, т. е. 3,2 моля NO, следовательно, $\Delta C_{NO} = 3,2$ моль/л, $\Delta C_{O_2} = 1/2 \Delta C_{NO} = 1,6$ моль/л, $\Delta C_{NO_2} = 3,2$ моль/л.

Отсюда равновесные концентрации реагирующих веществ C^p :

$$C_{NO}^p = C_{NO}^0 - \Delta C_{NO} = 4 - 3,2 = 0,8 \text{ моль/л},$$

$$C_{O_2}^p = C_{O_2}^0 - \Delta C_{O_2} = 2 - 1,6 = 0,4 \text{ моль/л},$$

$$C_{NO_2}^p = C_{NO_2}^0 + \Delta C_{NO_2} = 0 + 3,2 = 3,2 \text{ моль/л}.$$

Определяем константу равновесия K_C этой реакции:

$$K_C = \frac{(C_{NO_2}^p)^2}{C_{O_2}^p \cdot (C_{NO}^p)^2} = \frac{3,2^2}{0,8^2 \cdot 0,4} = 40.$$

В закрытом сосуде при постоянной температуре давление газовой смеси пропорционально общему количеству составляющих ее газов (общему числу молей):

$$P = C_M \cdot R \cdot T,$$

где C_M – молярная концентрация, моль/л.

Так как начальное давление известно: $P_{\text{нач}} = 2,026 \cdot 10^5 = (4 + 2) R \cdot T$, следовательно, $T = \frac{2,026 \cdot 10^5}{6R}$. Давление газовой смеси при равновесии

$$P_{\text{равн}} = \frac{(0,8 + 0,4 + 3,2) R \cdot 2,026 \cdot 10^5}{6R} = 1,49 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Ответ: $K_C = 40$, $P_{\text{равн}} = 1,49 \cdot 10^5$ Па.

Пример 9. Какое общее давление должно поддерживаться в закрытом сосуде, где установилось равновесие $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$, чтобы парциальное давление пятихлористого фосфора P_{PCl_5} в состоянии равновесия стало равным 1 атм? Константа равновесия для данного процесса $K_p = 1,78$.

Решение

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = 1,78.$$

По уравнению реакции PCl_3 и Cl_2 образуются в одинаковых количествах (одинаковое число молей), следовательно, их парциальные давления равны

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2}. \text{ Поэтому } K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{1} = 1,78, \text{ откуда } P_{\text{Cl}_2} = 1,33 \text{ атм.}$$

Согласно закону Дальтона, общее давление равно сумме парциальных давлений отдельных составляющих газовой смеси:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{PCl}_5} + P_{\text{PCl}_3} + P_{\text{Cl}_2} = 1,0 + 1,33 + 1,33 = 3,66 \text{ атм.}$$

Ответ: $P_{\text{общ}} = 3,66 \text{ атм.}$

Влияние изменения внешних условий на положение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях: концентрации, температуре, давлении. При изменении одного из этих условий равновесие нарушается вследствие неодинакового изменения скоростей прямой и обратной реакций. **Переход из одного равновесного состояния в другое называется сдвигом, или смещением, положения равновесия.** Если скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции, равновесие смещается вправо. Если скорость прямой реакции становится меньше, чем скорость обратной, то равновесие смещается влево. С течением времени в системе устанавливается новое химическое равновесие, которое характеризуется равенством скоростей ($v'_{\text{пр}} = v'_{\text{обр}}$) и новыми равновесными концентрациями всех веществ в системе.

Направление смещения равновесия определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая ослабляет это воздействие.*

Применительно к трем основным типам внешнего воздействия – изменению концентрации, давления и температуры – принцип Ле Шателье трактуется следующим образом:

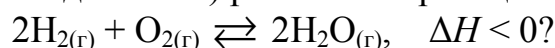
1. При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в направлении той реакции, по которой это вещество расходуется; при уменьшении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

2. При изменении температуры изменяются как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. Следовательно, для выяснения влияния температуры на химическое равновесие необходимо знать знак теплового эффекта реакции. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотерми-

ческой реакции ($\Delta H > 0$, $Q < 0$), при понижении температуры – в сторону экзотермической ($\Delta H < 0$, $Q > 0$).

3. При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газа, т. е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молей газов, т. е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ, то давление не влияет на положение равновесия в этой системе.

Пример 10. При каком воздействии (повышение температуры, уменьшение давления, увеличение давления) равновесие реакции смещается вправо

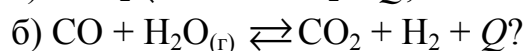


Решение

Данная реакция экзотермическая, поэтому повышение температуры в соответствии с принципом Ле Шателье вызовет смещение равновесия в направлении эндотермической реакции, т. е. влево. Все вещества в системе – газы. В соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону реакции, приводящей к меньшему количеству молей газов, т. е. в сторону образования H_2O . Следовательно, повышение давления в системе смещает равновесие реакции вправо.

Ответ: равновесие реакции смещается вправо при увеличении давления.

Пример 11. Как будет влиять увеличение температуры и давления на состояние равновесия в следующих реакциях:



Как изменится численное значение константы равновесия реакции «а» при увеличении температуры?

Решение

а) В уравнении обратимой реакции принято указывать тепловой эффект для прямой реакции, в данном случае прямая реакция эндотермическая и нагревание в соответствии с принципом Ле Шателье способствует прямой реакции, равновесие сместится в сторону продуктов реакции. Повышение температуры смещает равновесие в этой системе в сторону прямой реакции, следовательно, численное значение константы равновесия увеличится.

В ходе прямой реакции увеличивается число молекул газа, поэтому увеличение давления способствует обратной реакции, и равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье смещается в сторону исходных веществ.

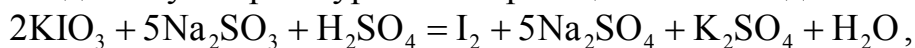
б) В данном случае прямая реакция экзотермическая, поэтому при нагревании равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье сместится в сторону обратной реакции. Давление не влияет на положение равновесия, т. к. в ходе реакции число молекул газа не изменяется.

Ответ: а) равновесие реакции при увеличении температуры смещается в сторону продуктов реакции, численное значение константы равновесия увеличится; б) при нагревании равновесие сместится в сторону обратной реакции, изменение давления не влияет на положение равновесия в данной системе.

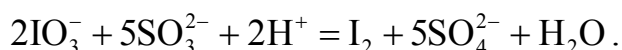
2. Экспериментальная часть

2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Для наблюдения зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ используем реакцию взаимодействия раствора йодата калия (KIO_3) с раствором сульфита натрия (Na_2SO_3) в присутствии серной кислоты и крахмала (индикатора на свободный йод). Процесс взаимодействия протекает в несколько стадий. Суммарное уравнение реакции имеет вид



в ионной форме



Считая началом реакции момент смешивания растворов реагентов, а концом – момент выделения свободного йода (появление синей окраски), можно установить время реакции (τ) по секундомеру и определить относительную скорость реакции как $\frac{1}{\tau}$. Изменяя концентрацию раствора одного из реагентов, можно установить зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ при постоянной температуре.

Для выполнения опыта используйте следующие растворы: раствор А (0,002 н раствор йодата калия), раствор Б (0,02 н раствор сульфита натрия, содержащий в 500 мл 0,02 н раствора Na_2SO_3 50 мл 2 н раствора серной кислоты и 50 мл 1%-го раствора крахмала). Реакция проводится при постоянной температуре (комнатной), постоянной концентрации йодата калия (раствор А) и переменной концентрации сульфита натрия (раствор Б, табл. 3).

Порядок выполнения опыта. Приготовьте, используя мерный цилиндр, раствор Б пяти различных концентраций согласно табл. 3.

Таблица 3

Результаты эксперимента по изучению зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Номер стакана	Объем, мл		Относительная концентрация раствора Б (нормальность)	Время τ , с	Относительная скорость реакции $\nu = \frac{1}{\tau}, \text{с}^{-1}$
	Раствор Б	Дистиллированная вода			
1	10	0	0,02		
2	10	5	0,0133		
3	10	10	0,01		
4	10	15	0,008		
5	10	20	0,0066		

После приготовления ряда растворов Б возьмите две пробирки, в одну из них внесите пипеткой 20 капель раствора А, в другую – из стакана №1 20 капель

приготовленного раствора Б (первый вариант концентрации). Быстро соедините растворы (*раствор Б влейте в раствор А*) и одновременно включите секундомер (в процессе опыта пробирку не встряхивайте). В момент появления синего окрашивания выключите секундомер. Данные внесите в табл. 3. Затем в том же порядке выполните опыт со стаканами 2–5. Для каждого варианта опыта рассчитайте относительную скорость процесса ($\frac{1}{\tau}$, с⁻¹) и внесите в табл. 3.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

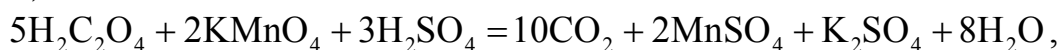
1. Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, откладывая по оси абсцисс относительную концентрацию раствора сульфита натрия, по оси ординат – относительную скорость реакции.

2. Объясните, почему и как при изменении концентрации сульфита натрия изменяется скорость исследуемой реакции. С чем это связано?

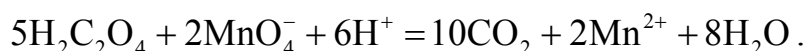
3. Сделайте вывод о влиянии концентрации на скорость реакции. Какой кинетический закон устанавливает зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ? Запишите математическое выражение этого закона для исследуемой реакции. Подтверждает ли полученный в опыте результат выполнение этого закона для исследуемой реакции?

2.2. Зависимость скорости реакции от температуры

Для изучения зависимости скорости реакции от температуры воспользуемся реакцией окисления щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) перманганатом калия (KMnO_4) в присутствии серной кислоты. Уравнение реакции имеет вид



в ионной форме



В кислой среде ион MnO_4^- восстанавливается в ион Mn^{2+} , в результате цвет раствора изменяется: от красно-фиолетового цвета (цвет иона MnO_4^-) до бледно-розового (цвет иона Mn^{2+} при большой концентрации) или бесцветного (при малой концентрации). Реакция проводится при постоянной концентрации реагирующих веществ и переменной температуре (табл. 4).

Порядок выполнения опыта. Возьмите 8 пробирок и поместите в 4 из них по 20 капель 0,1 н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В остальные 4 пробирки внесите в каждую 20 капель KMnO_4 и 20 капель концентрированной серной кислоты H_2SO_4 (*строго соблюдайте указанную последовательность смешивания растворов!*). Охладите полученные смеси в стакане с холодной водой или под струей холодной воды до комнатной температуры.

Поместите пробирку с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и пробирку со смесью KMnO_4 и H_2SO_4 в отверстие крышки, которой закрыт химический стакан, заполненный на 2/3 объема подогретой до 30 °С водой. Контроль температуры осуществляйте

с помощью спиртового термометра (пробирки и термометр не должны касаться дна стакана). Выдержите пробирки с растворами в течение 1,5–2 мин, затем перелейте содержимое пробирки с подкисленным перманганатом калия в пробирку со щавелевой кислотой, не вынимая последнюю из стакана. Отметьте время по секундомеру с момента смешения растворов до полного их обесцвечивания и данные внесите в табл. 4.

Таблица 4

Результаты эксперимента по изучению зависимости скорости реакции от температуры

Номер опыта	Температура $t, ^\circ\text{C}$	Время от начала реакции до конца $\tau, \text{с}$	Относительная скорость реакции $\nu = \frac{1}{\tau}, \text{с}^{-1}$
1	30		
2	40		
3	50		
4	60		

Затем в той же последовательности выполните варианты опыта 2–4 при температурах 40, 50, 60 $^\circ\text{C}$. Для каждого варианта опыта рассчитайте относительную скорость реакции ($\frac{1}{\tau}, \text{с}^{-1}$) и данные внесите в табл. 4.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Рассчитайте температурный коэффициент в интервалах: 30–40 $^\circ\text{C}$ $\left(\frac{\nu_{40^\circ\text{C}}}{\nu_{30^\circ\text{C}}}\right)$, 40–50 $^\circ\text{C}$ $\left(\frac{\nu_{50^\circ\text{C}}}{\nu_{40^\circ\text{C}}}\right)$, 50–60 $^\circ\text{C}$ $\left(\frac{\nu_{60^\circ\text{C}}}{\nu_{50^\circ\text{C}}}\right)$, вычислите его среднее значение

($\gamma_{\text{ср}}$). Выполняется ли для исследуемой реакции правило Вант-Гоффа? От каких факторов зависит численное значение γ ?

2. Постройте график зависимости скорости реакции от температуры, отложив по оси абсцисс температуру, по оси ординат – относительную скорость. Какой вид имеет полученная зависимость?

3. Объясните, почему при увеличении температуры увеличивается скорость исследуемой реакции. Как это связано с изменением числа активных частиц?

4. Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

2.3. Зависимость скорости гетерогенной реакции от величины поверхности реагирующих веществ

В две пробирки поместите одинаковое количество (по одному полному микрошпателью) мела и мрамора. По возможности одновременно влейте в пробирки одинаковые объемы (по 2–3 мл) 10%-го раствора соляной кислоты. Наблюдайте выделение газа в обеих пробирках. Отметьте, в какой из пробирок выделение газа закончится быстрее.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

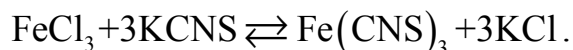
1. Напишите уравнения реакций взаимодействия мела и мрамора с соляной кислотой, учитывая, что мел и мрамор имеют одинаковую химическую формулу CaCO_3 . Запишите выражение закона действия масс для каждой реакции.

2. Объясните различие скоростей реакций. Какой фактор в данном случае влияет на увеличение скорости реакции?

3. Сделайте вывод о влиянии величины поверхности реагирующих веществ на скорость реакции.

2.4. Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия

Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие исследуется при постоянной температуре на примере реакции взаимодействия хлорного железа (FeCl_3) с роданидом калия (KCNS):



Так как реакция обратима, то при смещении равновесия вследствие изменения концентрации реагирующих веществ интенсивность красного окрашивания раствора, обусловленного образованием роданида железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, будет изменяться.

Порядок выполнения опыта. Налейте в химический стакан 5 мл 0,01 н раствора FeCl_3 и добавьте 5 мл 0,01 н раствора KCNS (или NH_4CNS). Полученный раствор разлейте в четыре пробирки. В первую пробирку добавьте 3–5 капель концентрированного раствора FeCl_3 , во вторую – 2–3 капли концентрированного раствора KCNS , в третью поместите немного твердого KCl (или NH_4Cl) и встряхните пробирку несколько раз, чтобы ускорить растворение соли. Сравните интенсивность окраски полученных растворов с цветом раствора в четвертой пробирке (контрольной). Результаты наблюдений запишите в табл. 5.

Таблица 5

Результаты эксперимента по изучению влияния концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия

Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление)	Направление смещения равновесия ($\rightarrow$, $\leftarrow$, $\rightleftharpoons$)
1	FeCl_3		
2	KCNS		
3	KCl		
4	Контрольная		

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Выразите кинетическое условие равновесия исследуемой реакции.
2. Объясните, используя ЗДМ, как изменится скорость каждой реакции (прямой или обратной) при указанном (см. табл. 5) изменении концентрации веществ? К чему это приведет? В каком направлении смещается равновесие в каждом случае?
3. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Подтверждает ли установленное в ходе опыта изменение скорости реакций принцип Ле Шателье?
4. Запишите выражение константы равновесия (K_C) для данной равновесной системы. Зависит ли численное значение константы равновесия от концентрации реагирующих веществ?
5. Сделайте общий вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия.

2.5. Влияние температуры на состояние равновесия

При взаимодействии йода с крахмалом образуется вещество сложного состава – йодокрахмал, синего цвета. Реакцию можно представить схемой



Изменение интенсивности синего окрашивания йодокрахмала позволяет следить за сдвигом химического равновесия при изменении температуры.

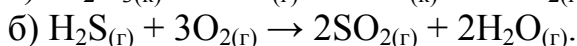
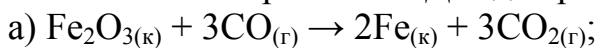
Порядок выполнения опыта. В пробирку налейте 4–5 мл раствора крахмала и добавьте несколько капель 0,1 н раствора I_2 до появления синего окрашивания. Разделите содержимое пробирки на две. Нагрейте одну пробирку с раствором, поместив ее в стакан с горячей водой. Затем охладите ее до комнатной температуры (под проточной водой), наблюдая в обоих случаях за изменением окраски растворов и сравнивая ее с контрольной.

При оформлении анализа результатов опыта ответьте на вопросы:

1. Почему при повышении температуры в большей степени (результат опыта) увеличивается скорость обратной реакции? Объясните, как это связано с энергией активации и тепловым эффектом реакции. В каком направлении смещается равновесие?
2. Подтверждает ли установленное в ходе опыта изменение скорости реакций принцип Ле Шателье?
3. Как изменится численное значение константы равновесия данной реакции при повышении температуры? Сделайте общий вывод о зависимости константы равновесия от температуры.
4. Сделайте вывод о влиянии температуры на положение химического равновесия обратимой реакции.

3. Контрольные задания

1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:

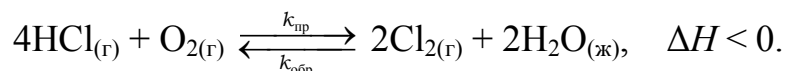


Как изменится скорость реакций, если для реакции «а» уменьшить объем в 3 раза, для реакции «б» – увеличить давление системы в 2 раза? Ответ подтвердите расчетами.

2. Определите, во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры от 40 до 60 °С, если величина энергии активации равна 94,6 кДж/моль.

3. Рассчитайте температурный коэффициент скорости и энергию активации реакции, если при 30 °С она заканчивается за 27 мин, а при 50 °С – за 3 мин.

4. Запишите выражение константы равновесия (K_c) для реакции



Определите величину константы равновесия, если при некоторой температуре $k_{\text{пр}} = 0,21$, $k_{\text{обр}} = 0,0084$. Как повлияет на смещение данного равновесия: а) повышение температуры; б) понижение давления; в) уменьшение концентрации O_2 ?

5. Константа равновесия реакции $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ при температуре 767 К равна 3,2. Рассчитайте значение K_c этой реакции при 298 К, если равновесные концентрации веществ равны (моль/л): 0,8 (SO_2); 0,4 (O_2); 3,2 (SO_3); установите направление смещения равновесия в системе при понижении температуры. Какая это реакция экзо- или эндотермическая? Как повлияет повышение давления в системе на смещение равновесия и численное значение константы равновесия данной реакции?

Рекомендуемая литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : ИЦ «Академия», 2013. – 496 с.
2. Общая химия. Теория и задачи / под ред. Н. В. Коровина, Н. В. Кулешова. – СПб. : Лань, 2014. – 496 с.
3. Химия : пособие / И. А. Забелина [и др.]. – Минск : БГУИР, 2015. – 84 с.

Лабораторная работа №3

ЭЛЕКТРОЛИТЫ.

РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: изучить влияние различных факторов на степень диссоциации электролитов и характер гидролиза солей.

1. Теоретическая часть

Электролиты – вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. Электропроводность электролитов обусловлена направленным движением ионов в электрическом поле. Растворы (расплавы) электролитов называют ионными проводниками, или проводниками второго рода. К электролитам относятся водные растворы кислот, оснований и солей, а также расплавы многих солей, оксидов, оснований, гидридов металлов.

Электролитическая диссоциация – процесс распада молекул растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя.

Электролитической диссоциации подвергаются ионные соединения и молекулярные соединения с полярной ковалентной связью в полярных растворителях, среди которых важнейшим является вода. При электролитической диссоциации в воде ионы гидратированы, т. е. окружены оболочкой из молекул воды, свободные ионы в водных растворах отсутствуют. Уравнения электролитической диссоциации обычно записываются в упрощенной форме без указания гидратной оболочки.

Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы: положительно заряженные – катионы (Na^+ , Al^{3+} , Cu^{2+}) и отрицательно заряженные – анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-). При этом раствор остается в целом электро нейтральным: алгебраическая сумма зарядов ионов равняется нулю.

С точки зрения электролитической диссоциации **кислотой** называется вещество, отщепляющее в водном растворе ионы H^+ , **основанием** – отщепляющее ионы OH^- . **Соли** – соединения, диссоциирующие на катионы металлов и одноатомные либо многоатомные анионы кислотного остатка. Далее будут рассмотрены только водные растворы электролитов.

1.1. Способы выражения концентрации растворов

Основной количественной характеристикой растворов является концентрация, которая отражает содержание растворенного вещества в единице массы, единице объема раствора или растворителя. Наиболее часто употребляют следующие способы выражения концентрации:

1. **Массовая доля** (ω) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Массовая доля растворенного вещества выражается в долях единицы или в процентах:

$$\omega = \frac{m(\text{A})}{m(\text{A}) + m(\text{B})} \text{ (доли)} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{m(\text{A})}{m(\text{A}) + m(\text{B})} \cdot 100 (\%), \quad (13)$$

где $m(A)$ и $m(B)$ – масса растворенного вещества A и масса растворителя B соответственно.

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, – это масса растворенного вещества в 100 г раствора. Например, если известно, что используется 10%-й раствор вещества A , то это означает, что в 100 г такого раствора содержится 10 г растворенного вещества.

2. Молярная концентрация (C_M) – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m(A)}{MV} = \frac{n}{V}, \text{ моль/л,}$$

где M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л;

n – количество вещества, моль $\left(n = \frac{m(A)}{M} \right)$.

Молярная концентрация раствора записывается следующим образом: $C_M(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л. Обозначение $0,1 \text{ M HCl}$ эквивалентно предыдущей записи.

3. Эквивалентная (нормальная) концентрация (C_H) – число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_H = \frac{m(A)}{\mathcal{E}_{\text{вещ}} \cdot V} = \frac{n_z}{V}, \text{ моль/л,}$$

где $\mathcal{E}_{\text{вещ}}$ – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль; n_z – количество

вещества эквивалента, или число эквивалентов, моль $\left(n_z = \frac{m(A)}{\mathcal{E}_{\text{вещ}}} \right)$.

Нормальная концентрация раствора записывается следующим образом: $C_H(\text{HCl}) = 0,1$ моль экв/л. Обозначение $0,1 \text{ н HCl}$ эквивалентно предыдущей записи.

Пример 1. Вычислите молярную и нормальную концентрации серной кислоты в растворе с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15 \%$. Плотность раствора $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$.

Решение

Запись $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15 \%$ означает, что 15 г серной кислоты содержится в 100 г раствора, воды – 85 г.

Для расчета молярной концентрации раствора определим массу кислоты в 1 л раствора (1000 мл или 1000 см^3). Так как $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$, то масса 1 л раствора равна 1100 г. Исходя из пропорции

15 г кислоты содержится в 100 г раствора,

x г кислоты содержится в 1100 г раствора,

масса H_2SO_4 будет равна

$$x = \frac{15 \cdot 1100}{100} = 165 \text{ г.}$$

Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль. Следовательно,

$$C_M = \frac{165}{98} = 1,68 \text{ моль/л.}$$

Так как эквивалентная масса H_2SO_4 равна 49 г/моль, то

$$C_H = \frac{165}{49} = 3,37 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C_M = 1,68$ моль/л; $C_H = 3,37$ моль/л.

Примечание. При пересчете нормальной концентрации на молярную одного и того же раствора (и наоборот) следует помнить, что эти способы выражения концентрации либо равны (например, одноосновные кислоты), либо молярная концентрация меньше нормальной во столько раз, во сколько молярная масса вещества больше эквивалентной массы.

Пример 2. Вычислите массовую долю, молярную и нормальную концентрации раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см³ воды, если плотность его 1,031 г/см³.

Решение

Массу 282 см³ воды можно принять равной 282 г, поэтому масса полученного раствора равна 18 + 282 = 300 г. Используя уравнение (13), получаем

$$\omega = \frac{18}{300} \cdot 100 \% = 6 \%.$$

Так как плотность раствора равна 1,031 г/см³, то масса 1 л раствора равна 1031 г. Отсюда находим массу кислоты в 1 л раствора:

$$\frac{300}{1031} = \frac{18}{x}, \quad x = \frac{1031 \cdot 18}{300} = 61,86 \text{ г.}$$

Молярность раствора получим делением числа граммов в 1 л раствора на молярную массу H_3PO_4 (97,99 г/моль): $C_M = 61,86/97,99 = 0,63$ моль/л.

Нормальность раствора получим делением числа граммов в 1 л раствора на эквивалентную массу H_3PO_4 ($\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{n_{\text{H}^+}} = 97,99/3 = 32,66$ г/моль):

$$C_H = \frac{61,86}{32,66} = 1,89 \text{ моль экв/л.}$$

Ответ: $\omega = 6 \%$; $C_M = 0,63$ моль/л; $C_H = 1,89$ моль экв/л.

Пример 3. Какие объемы 40%-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,25$ г/мл) и 10%-го раствора этой же кислоты ($\rho = 1,06$ г/мл) необходимо взять для приготовления 2 л 15%-го раствора ($\rho = 1,08$ г/мл)?

Решение

Определим массу 2 л полученного 15%-го раствора и массу кислоты в нем:

$$m_{15\%} = \rho \cdot V = 1,08 \cdot 2000 = 2160 \text{ г;}$$

$$m_{\text{HNO}_3} = m_{15\%} \cdot \omega = 2160 \cdot 0,15 = 324 \text{ г.}$$

Обозначим через x массу 40%-го раствора ($x = m_{40\%}$), тогда масса азотной кислоты в нем составит $0,4x$. Поскольку при разбавлении или концентрировании растворов масса растворенного вещества не изменяется, то в 10%-м растворе масса азотной кислоты будет равна $324 - 0,4x$.

Масса HNO_3 , равная $324 - 0,4x$, составляет 10 % массы всего раствора, откуда масса 10%-го раствора, согласно (13), равна $10 \cdot (324 - 0,4x)$.

Выразим массу полученного 15%-го раствора как $2160 \text{ г} = x + 10 \cdot (324 - 0,4x)$. Откуда $x = m_{40\%} = 360 \text{ г}$.

$$\text{Объем 40\%-го раствора равен } V_{40\%} = \frac{m_{40\%}}{\rho_{40\%}} = \frac{360}{1,25} = 288 \text{ мл.}$$

Масса 10%-го раствора равна $2160 - 360 = 1800 \text{ г}$. Его объем соответственно равен $V_{10\%} = \frac{1800}{1,06} = 1698 \text{ мл}$.

Ответ: 288 мл 40%-го раствора; 1698 мл 10%-го раствора.

1.2. Количественные характеристики процессов диссоциации

Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты

Количественно процесс диссоциации электролитов характеризуется степенью диссоциации (α). Отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N), к общему числу молекул (N_0) называется степенью диссоциации (α).

$$\alpha = \frac{N}{N_0}.$$

Степень диссоциации оценивает силу электролита, показывая долю молекул вещества, распавшихся на ионы. **Электрическая проводимость растворов электролитов тем выше, чем больше ионов в растворе, т. е. больше степень диссоциации.**

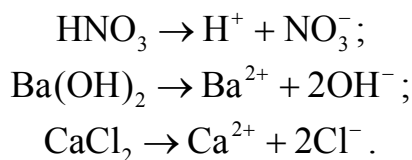
Численное значение α зависит от природы растворенного вещества, температуры, концентрации раствора и принимает значение, меньшее или равное единице. По значению α все электролиты условно делят на **сильные** ($\alpha \rightarrow 1$) и **слабые** ($\alpha \ll 1$).

К сильным электролитам относятся хорошо растворимые соли, кислоты: галогеноводородные (кроме HF), H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , HMnO_4 , H_2CrO_4 , растворимые основания щелочных и щелочноземельных металлов – NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 .

К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, некоторые минеральные кислоты (H_2CO_3 , H_2S , HCN , HF , HClO , HNO_2 , H_2SO_3 и др.), многие основания металлов (Cu(OH)_2 , Fe(OH)_2 , Ni(OH)_2 и др.), малорастворимые соли (BaSO_4 , CaSO_4 , AgCl), гидроксид аммония (NH_4OH) и вода (H_2O).

Растворы сильных электролитов

Сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы, процесс диссоциации протекает необратимо. Например:



Вследствие высокой концентрации заряженных частиц в значительной степени проявляются силы межионного взаимодействия, поэтому фактическая (активная) концентрация ионов уменьшается. Количественной характеристикой сил межионного взаимодействия является коэффициент активности (f). Аналитическая молярная концентрация катионов и анионов ($C_{\pm}$) связана с активной концентрацией ($a_{\pm}$) соотношением

$$a_{\pm} = f_{\pm} C_{\pm}.$$

Приближенно коэффициент активности можно вычислить по формуле

$$\lg f_{\pm} = -0,5 Z^2 \sqrt{I},$$

где Z – заряд ионов; I – ионная сила раствора электролита, вычисляется по формуле

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2.$$

Здесь C_i – концентрация ионов, моль/л; Z_i – заряд ионов.

В концентрированных растворах сильных электролитов $f \ll 1$, а в разбавленных $f \rightarrow 1$, поэтому для разбавленных растворов сильных электролитов допускается равенство $a_{\pm} \approx C_{\pm}$. Концентрацию ионов $C_{\pm}$ в растворе сильного электролита можно рассчитать по формуле

$$C_{\pm} = n \alpha C_M, \quad (14)$$

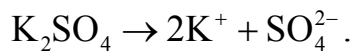
где n – число ионов данного вида, на которое распадается одна молекула вещества при диссоциации; α – степень диссоциации; C_M – молярная концентрация раствора, моль/л.

Примечание. Определяемая на опыте величина α для сильных электролитов является лишь «кажущейся», т. к. истинная степень диссоциации для сильных электролитов составляет 100 % ($\alpha = 1$). Поэтому если в условии задачи не указана степень диссоциации сильного электролита, ее следует принять равной 1.

Пример 4. Вычислить концентрацию ионов K^+ и SO_4^{2-} в 0,03 М растворе сульфата калия K_2SO_4 .

Решение

Записываем процесс электролитической диссоциации, за счет которого в растворе появляются ионы:



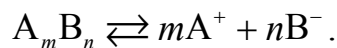
Отметим, что K_2SO_4 – сильный электролит, его истинная степень диссоциации равна 1. Согласно уравнению диссоциации, из 1 моля K_2SO_4 образуется 2 моля ионов K^+ и 1 моль ионов SO_4^{2-} . $n(\text{K}^+) = 2$, $n(\text{SO}_4^{2-}) = 1$. Находим концентрацию ионов K^+ и SO_4^{2-} :

$$C_{K^+} = n \alpha C_M(K_2SO_4) = 2 \cdot 1 \cdot 0,03 = 0,06 \text{ моль/л};$$

$$C_{SO_4^{2-}} = n \alpha C_M(K_2SO_4) = 1 \cdot 1 \cdot 0,03 = 0,03 \text{ моль/л}.$$

Равновесие в растворах слабых электролитов

В растворах слабых электролитов одновременно имеются молекулы и ионы растворенного вещества, процесс диссоциации протекает обратимо и его можно записать в виде



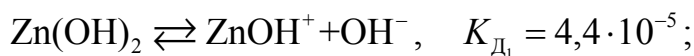
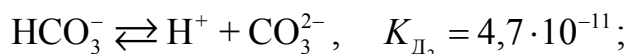
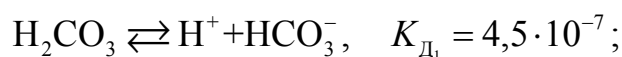
Константа равновесия для процесса диссоциации слабого электролита называется **константой диссоциации** (K_D). Применив к уравнению закон действующих масс, запишем выражение для константы равновесия (K_C) или в данном случае константы диссоциации (K_D):

$$K_C = K_D = \frac{C_{A^+}^m C_{B^-}^n}{C_{A_m B_n}},$$

где C_{A^+} , C_{B^-} – равновесные концентрации ионов в растворе электролита, моль/л; $C_{A_m B_n}$ – концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа диссоциации (K_D) зависит от природы диссоциирующего вещества, растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность электролита распадаться на ионы. **Чем больше численное значение K_D , тем в большей степени диссоциирует электролит.** Численные значения K_D при 298 К некоторых слабых электролитов приведены в прил. (табл. П.1).

Для многоосновных кислот и многокислотных оснований характерна ступенчатая диссоциация с отрывом одного иона H^+ или OH^- на каждой ступени, при этом значение K_D при переходе от первой к последующим ступеням резко уменьшается:



В связи со ступенчатой диссоциацией многоосновные кислоты способны образовывать **кислые соли**, многокислотные основания – **основные соли**.

Взаимосвязь между K_D и α устанавливается законом разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha},$$

где C_M – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

Для слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) это выражение упрощается:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 C_{\text{М}}, \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{М}}}}. \quad (15)$$

Закон разбавления Оствальда выражает зависимость степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора. Из соотношения (15) следует, что степень диссоциации слабого электролита увеличивается при его разбавлении, т. е. уменьшении начальной концентрации.

Для слабых электролитов, диссоциирующих ступенчато, $n = 1$, поэтому концентрация ионов в растворе с учетом выражения (15) определяется по формуле

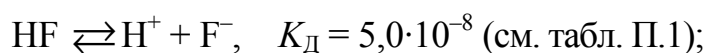
$$C_{\pm} = \alpha C_{\text{М}} = \sqrt{K_{\text{д}} C_{\text{М}}}, \quad \text{моль/л.} \quad (16)$$

Равновесие в растворах электролитов, как и всякое физико-химическое равновесие, сохраняется неизменным при определенных условиях. Основным фактором, позволяющим смещать положение равновесия в растворах слабых электролитов, является изменение концентрации ионов. В соответствии с принципом Ле Шателье введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) смещает равновесие в сторону недиссоциированных молекул, степень диссоциации при этом уменьшается.

Пример 5. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,01 М растворе фтороводородной кислоты HF.

Решение

В растворе в результате электролитической диссоциации кислоты устанавливается равновесие



Оба электролита слабые, но из сравнения констант следует, что основной процесс, определяющий концентрацию ионов водорода в растворе, – диссоциация самой кислоты, поэтому, решая задачу, будем учитывать только диссоциацию кислоты (в дальнейшем будем поступать аналогично).

Концентрация ионов водорода зависит от концентрации раствора и степени диссоциации: $C_{\text{H}^+} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{М}}(\text{HF})$. Так как при диссоциации HF образуется один ион водорода, то $n = 1$. Степень диссоциации слабого электролита (при условии $\alpha \ll 1$) определяется соотношением (15)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{М}}}} = \sqrt{\frac{6,6 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}} = \sqrt{6,6 \cdot 10^{-2}} = 0,257.$$

Теперь можно рассчитать концентрацию ионов водорода:

$$C_{\text{H}^+} = 1 \cdot 0,257 \cdot 0,01 = 2,57 \cdot 10^{-3} \quad \text{моль/л.}$$

Для расчета C_{H^+} можно сразу использовать выражение (16)

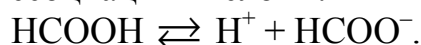
$$C_{H^+} = \sqrt{K_d \cdot C_M} = \sqrt{6,6 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C_{H^+} = 2,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Пример 6. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода (C_{H^+}) в 0,2 М растворе муравьиной кислоты $HCOOH$ ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$), если к 1 л этого раствора добавить 0,1 моль соли $HCOONa$, считая, что эта соль диссоциирует полностью ($\alpha = 1$)?

Решение

Запишем уравнение диссоциации кислоты:



Определим исходную концентрацию ионов водорода C_{H^+} :

$$C_{H^+} = n \sqrt{K_d C_M} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, } n = 1.$$

Определим концентрацию H^+ после добавления соли $HCOONa$. Диссоциация соли $HCOONa$ выражается уравнением



Концентрацию H^+ после добавления соли $HCOONa$ обозначим через x . Тогда концентрация недиссоциированных молекул кислоты будет равна $0,2 - x$. Концентрация ионов $HCOO^-$ будет складываться из двух величин: концентрации ионов за счет диссоциации кислоты, равной концентрации ионов водорода, т. е. $C_{HCOO^-} = C_{H^+} = x$, и концентрации, обусловленной присутствием в растворе соли и равной 0,1 моль/л. Таким образом, общая концентрация ионов $HCOO^-$ равна $0,1 + x$. Исходя из уравнения (16), запишем

$$K_d = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCOO^-}}{C_{HCOOH}} = \frac{x(0,1 + x)}{0,2 - x} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

В присутствии одноименных ионов $HCOO^-$ диссоциация муравьиной кислоты очень мала, поэтому значением x по сравнению с 0,1 и 0,2 можно пренебречь:

$$1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{0,1x}{0,2}, \quad x = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

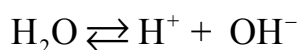
Определим соотношение концентрации ионов водорода.

Сравнив исходную концентрацию C_{H^+} ($6 \cdot 10^{-3}$) с рассчитанной после добавления соли $HCOONa$ ($3,6 \cdot 10^{-4}$), найдем, что C_{H^+} уменьшилась в 16,7 раза.

Ответ: концентрация ионов водорода уменьшится в 16,7 раза.

Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь слабым электролитом, участвует в кислотно-основном равновесии растворенных в ней электролитов. Процесс электролитической диссоциации воды в соответствии с уравнением



количественно характеризуется константой равновесия $K_{\text{д}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$.

Численное значение $K_{\text{д}_{\text{H}_2\text{O}}}$ при 298 К определено экспериментально по данным электропроводности воды и равно $1,86 \cdot 10^{-16}$. Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $C_{\text{H}_2\text{O}}$ практически равна ее мольной концентрации $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,56$ моль/л ($1000/18$) и является постоянной величиной. Произведение двух постоянных $K_{\text{д}}$ и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ дает новую постоянную, называемую константой воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$), или ионным произведением воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{д}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}. \quad (17)$$

Величина ионного произведения воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$) остается постоянной при неизменной температуре (298 К) не только в чистой воде, но и в любом водном растворе кислот, оснований и солей. Тогда

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}.$$

В чистой воде $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7}$ моль/л.

Характер водной среды растворов оценивается концентрацией ионов водорода в этих средах. В нейтральных средах $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/л. В кислых – $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ моль/л, достигая максимального значения 1 моль/л. В щелочных – $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ моль/л при минимальном значении 10^{-14} моль/л. Более удобна количественная характеристика среды раствора – водородный показатель.

Водородный показатель (рН) – отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации ионов водорода в растворе:

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

Гидроксильный показатель (рОН) – отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации гидроксид-ионов в растворе:

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}. \quad (18)$$

Тогда при 298 К:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7 - \text{нейтральная среда};$$

$$0 < \text{pH} < 7 - \text{кислая среда};$$

$$7 < \text{pH} < 14 - \text{щелочная среда}.$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (19)$$

Пример 7. Вычислить рН раствора гидроксида натрия, полученного при растворении 0,4 г NaOH в 1 л воды.

Решение

Запишем уравнение диссоциации щелочи:



Из уравнения диссоциации видно, что для расчета рН вначале следует рассчитать концентрацию в растворе OH^- -ионов, а затем воспользоваться соотношением ионного произведения воды (17) для расчета концентрации в растворе ионов водорода.

Для определения концентрации ионов OH^- необходимо знать молярную концентрацию раствора КОН. Считаем, что объем раствора при внесении 0,4 г щелочи в 1 л воды не меняется:

$$C_{M(\text{NaOH})} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V} = \frac{0,4}{40 \cdot 1} = 0,01 \text{ моль/л}.$$

Тогда, используя соотношение (14), рассчитаем концентрацию OH^- в растворе:

$$C_{\text{OH}^-} = n \cdot \alpha \cdot C_{M(\text{NaOH})} = 1 \cdot 1 \cdot 0,01 = 0,01 \text{ моль/л}.$$

Определив концентрацию ионов OH^- в растворе, найдем рОН по формуле (18), а затем воспользуемся соотношением (19) для расчета рН раствора:

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 10^{-2} = 2;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12.$$

Ответ: рН = 12.

Пример 8. Вычислить рН 0,49%-го раствора ортофосфорной кислоты, учитывая только первую степень диссоциации. Плотность раствора $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

Решение

Для определения величины рН раствора необходимо рассчитать концентрацию ионов водорода. Записываем уравнение диссоциации кислоты по первой ступени:



Для определения концентрации ионов водорода необходимо знать молярную концентрацию раствора H_3PO_4 . Масса 1 л раствора H_3PO_4 с учетом указанной в условии задачи плотности равна 1000 г.

Определим массу кислоты в 1 л раствора:

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \omega \cdot m_{\text{р-ра}} = 0,0049 \cdot 1000 = 4,9 \text{ г}.$$

Молярная концентрация раствора составит

$$C_{M(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V} = \frac{4,9}{98 \cdot 1} = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Для расчета C_{H^+} используем выражение (16)

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C_M} = \sqrt{7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 1,9 \cdot 10^{-2} = 1,72.$$

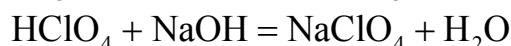
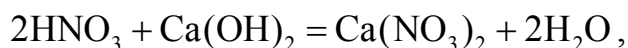
Ответ: рН = 1,72.

1.3. Обменные реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей

В растворах электролитов реагирующими частицами являются ионы. Обменные реакции, протекающие в растворе электролитов без изменения

степени окисления элементов, идут в направлении связывания ионов, т. е. образования малорастворимых веществ (осадка или газов) или слабых электролитов. Это объясняется тем, что в результате протекания таких процессов один или несколько видов ионов выводятся из сферы реакции, что в соответствии с принципом Ле Шателье должно привести к ее более полному протеканию.

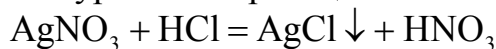
Сущность протекающих процессов в растворах электролитов наиболее полно выражается при записи ионно-молекулярных уравнений, в которых сильные электролиты записываются в ионной форме, а остальные вещества – в молекулярной. Например, уравнения реакций нейтрализации сильных кислот сильными основаниями



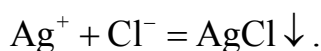
выражаются одним и тем же ионно-молекулярным уравнением



из которого следует, что эти процессы сводятся к образованию слабого электролита – воды. Аналогично уравнение реакции



выражает процесс образования осадка AgCl из ионов Ag^+ и Cl^- :



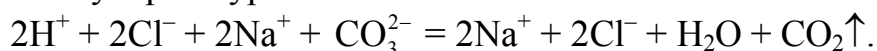
Для составления ионно-молекулярных уравнений в данном случае необходимо знать растворимость солей в воде.

Пример 9. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции, протекающей при смешивании растворов HCl и Na_2CO_3 .

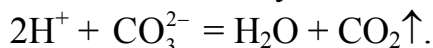
Решение



Образуется малодиссоциирующее соединение – H_2O и газ – CO_2 . Составляем ионно-молекулярное уравнение:



После сокращения ионов Na^+ и Cl^- получим



Гидролиз солей – обменное взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, приводящее к образованию слабого электролита.

Гидролизу подвергаются растворимые соли, в состав которых входят ионы, являющиеся производными слабых электролитов. В большинстве случаев реакции гидролиза сопровождаются изменением характера среды раствора.

Характер образовавшихся продуктов гидролиза и характер среды зависят от природы растворенной соли. *В зависимости от природы соли различают следующие случаи гидролиза солей: гидролиз по катиону, аниону, катиону и аниону одновременно.*

При составлении уравнений гидролиза необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не подвергаются гидролизу, т. к. катионы сильных оснований и анионы сильных кислот в растворе только гидратируются, но не образуют с водой слабых электролитов.

2. В гидролизе участвуют только ионы соли, являющиеся производными слабых электролитов.

3. Процесс гидролиза многозарядных катионов или анионов протекает ступенчато, при этом в первую очередь образуется наиболее устойчивая в водном растворе форма (частица).

4. Уравнение реакции гидролиза следует вначале записывать в ионно-молекулярной форме как процесс взаимодействия гидролизующегося иона с молекулой воды.

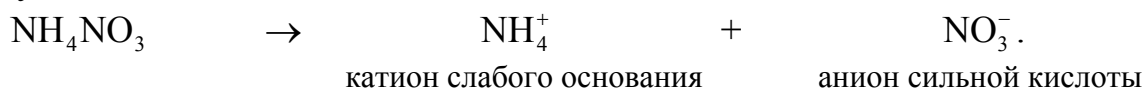
5. Реакция гидролиза в молекулярной форме должна соответствовать ионно-молекулярному уравнению конкретной стадии гидролиза.

6. pH раствора гидролизующейся соли в большинстве случаев отличен от нейтрального из-за накопления ионов H^+ или OH^- в растворе в результате гидролиза.

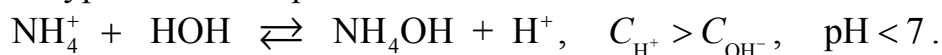
Гидролиз по катиону. Ему подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (NH_4Br , $ZnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $FeSO_4$ и др.). Среда раствора кислая ($pH < 7$).

Составим уравнение гидролиза соли NH_4NO_3 , используя перечисленные выше правила:

1. Запишем процесс диссоциации соли и отметим природу электролитов, образующих соль:

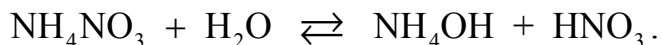


2. Выбрав ион (ионы), способный гидролизаться, запишем ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



К катиону NH_4^+ из воды присоединяется OH^- , образуя слабое основание NH_4OH , в растворе возрастает концентрация ионов водорода, среда становится кислой.

3. Ионно-молекулярному уравнению соответствует молекулярное уравнение гидролиза:

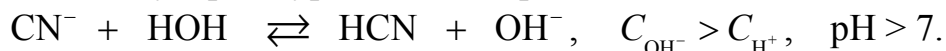


Гидролиз по аниону. Ему подвергаются соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (K_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , K_3PO_4 и др.). Среда раствора щелочная ($pH > 7$).

Составим уравнение гидролиза соли KCN:

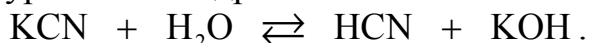


2. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



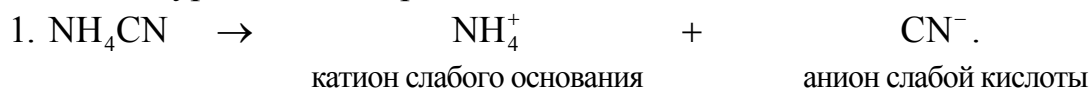
К аниону CN^- из воды присоединяется H^+ , образуя слабую кислоту HCN , в растворе возрастает концентрация ионов гидроксида OH^- , среда становится щелочной.

3. Молекулярное уравнение гидролиза:

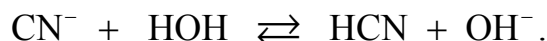
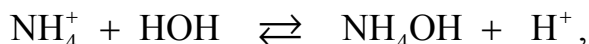


Гидролиз по катиону и аниону. Если соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, то гидролизу подвергается как катион, так и анион. Характер среды определяется сравнением констант диссоциации образующихся слабых электролитов (см. табл. П.1). В случаях $K_{\text{Дкисл}} \cong K_{\text{Досн}}$, $K_{\text{Дкисл}} > K_{\text{Досн}}$, $K_{\text{Дкисл}} < K_{\text{Досн}}$ раствор соответственно будет нейтральным, кислым или щелочным.

Составим уравнение гидролиза соли NH_4CN :

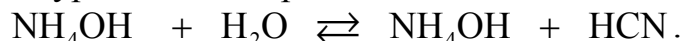


2. Ионно-молекулярные уравнения гидролиза:



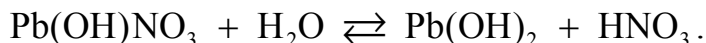
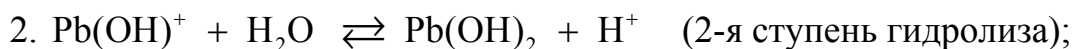
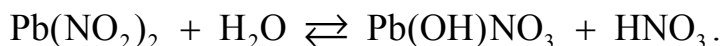
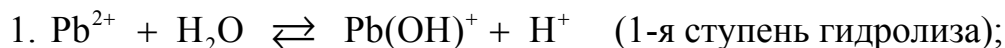
Оба процесса усиливают друг друга за счет связывания ионов H^+ и OH^- в молекулы H_2O , поэтому такие соли практически гидролизуются полностью.

3. Молекулярное уравнение гидролиза:



В данном случае реакция раствора будет слабощелочной, поскольку константа диссоциации гидроксида аммония ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) несколько больше константы диссоциации синильной кислоты ($K_{\text{HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10}$), т. е. основание является более сильным электролитом, чем кислота.

Гидролиз многозарядных ионов (Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} и др.) протекает ступенчато в связи со ступенчатой диссоциацией образующихся слабых электролитов. Например, гидролиз многозарядного катиона протекает следующим образом:



Гидролиз многозарядного аниона:



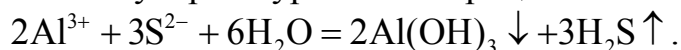
1. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ (1-я ступень гидролиза);
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{OH}^-$.
2. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ (2-я ступень гидролиза);
 $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$.

Основные или кислотные остатки, образующиеся на первой ступени гидролиза, являются более слабыми электролитами, чем основания и кислоты, образующиеся на последующих ступенях гидролиза, что обуславливает преимущественность протекания первой ступени процесса. Кроме того, протеканию второй ступени гидролиза препятствует накопление в растворе ионов водорода или гидроксид-ионов (в зависимости от схемы гидролиза), образующихся по первой ступени. Следовательно, продуктами гидролиза будут основные соли, если гидролизуется многозарядный катион, и кислые соли, если гидролизуется многозарядный анион.

Необратимый гидролиз протекает в случае, если в результате гидролиза образуется осадок или газообразное вещество, что полностью смещает равновесие гидролиза. Так, при взаимодействии солей ионов Al^{3+} с растворами сульфидов в осадок выпадает гидроксид алюминия и выделяется H_2S в виде газа:



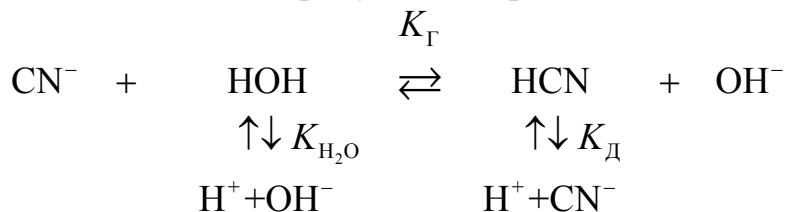
Суммарное ионно-молекулярное уравнение процесса имеет вид



Количественные характеристики гидролиза

Количественной оценкой гидролиза являются степень и константа гидролиза. **Константа гидролиза (K_{Γ})** – константа равновесия процесса гидролиза. В выражение константы включают концентрации ионов и молекул, участвующих в равновесии, за исключением концентрации воды ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$), т. к. концентрация воды в разбавленных растворах в процессе гидролиза практически постоянна. Константа гидролиза характеризует глубину протекания процесса и *не зависит от концентрации раствора*.

Константы гидролиза связаны с константами диссоциации слабых электролитов, образующихся в результате гидролиза, поскольку в водных растворах солей существуют три взаимосвязанных обратимых процесса: диссоциация воды, гидролиз соли, диссоциация продуктов гидролиза:



Установившиеся равновесия характеризуются $K_{\text{H}_2\text{O}}$, K_{Γ} , $K_{\text{д}}$ и связаны между собой:

– при гидролизе по аниону $K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д кисл}}} \quad (K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \text{ при } 298 \text{ К});$

– при гидролизе по катиону $K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д осн}}};$

– при гидролизе по аниону и по катиону $K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д кисл}} K_{\text{Д осн}}}.$

Каждая ступень гидролиза многозарядных ионов характеризуется своей константой гидролиза. Так, ступенчатые константы гидролиза двухзарядного аниона следующие:

$$K_{\Gamma_1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_2 \text{ кисл}}}, \quad K_{\Gamma_2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_1 \text{ кисл}}}, \quad K_{\Gamma_1} > K_{\Gamma_2},$$

где $K_{\text{Д}_1 \text{ кисл}}$ и $K_{\text{Д}_2 \text{ кисл}}$ – константы диссоциации кислоты по 1-й и 2-й ступени (см. табл. П.1).

Степень гидролиза (h) – отношение концентрации ионов, подвергшихся гидролизу, к общему числу ионов, способных гидролизироваться и определяющих их исходной концентрацией в растворе.

Степень гидролиза, как и степень электролитической диссоциации, зависит от природы соли, температуры, концентрации раствора.

Константа гидролиза и степень гидролиза связаны соотношением

$$K_{\Gamma} = h^2 C_M, \quad \text{или} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}}. \quad (20)$$

Из полученного выражения следует, что степень гидролиза обратно пропорциональна концентрации гидролизующейся соли.

Для определения характера среды раствора (pH) в результате гидролиза используются следующие соотношения:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = h C_M, \\ \text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}, \quad \text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}, \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Для приблизительного практического определения pH растворов исполь-

Таблица 6

Цветовые формы индикаторов в водных растворах

Индикатор	Среда		
	кислая ($\text{pH} < 7$)	нейтральная ($\text{pH} = 7$)	щелочная ($\text{pH} > 7$)
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый
Метиловый оранжевый	Красный	Оранжевый	Желтый

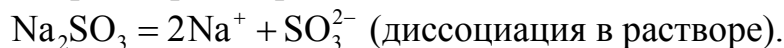
зуются **индикаторы**, т. е. вещества, изменяющие свою окраску в зависимости

от характера среды (табл. 6). Наиболее часто применяются – лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый.

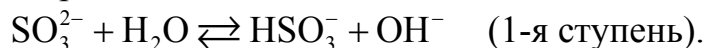
Пример 10. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,2 М раствора Na_2SO_3 , учитывая только первую ступень гидролиза.

Решение

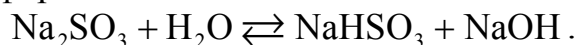
Рассмотрим гидролиз раствора Na_2SO_3 :



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:



В молекулярной форме



Константу гидролиза рассчитываем по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}(\text{H}_2\text{SO}_3)}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – величина постоянная, равная 10^{-14} .

Тогда

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,59 \cdot 10^{-7}.$$

Поскольку константа гидролиза невелика ($<10^{-5}$), для расчета степени гидролиза воспользуемся следующей формулой:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,59 \cdot 10^{-7}}{0,2}} = 8,92 \cdot 10^{-4}.$$

Для определения pH раствора нужно вычислить равновесную концентрацию ионов OH^- в растворе, образующихся в результате гидролиза Na_2SO_3 :

$$C_{\text{OH}^-} = C_M h, \text{ или } C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\Gamma} C_M};$$

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{1,59 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg(1,78 \cdot 10^{-4}) = -\lg(1,78) - \lg(10^{-4}) = -0,25 + 4 = 3,75,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,75 = 10,25.$$

Ответ: $K_{\Gamma} = 1,59 \cdot 10^{-7}$, $h = 8,92 \cdot 10^{-4}$, $\text{pH} = 10,25$.

Глубина протекания гидролиза зависит от следующих условий:

1) **природы соли** (сила электролитов, образующих соль). Чем слабее электролит, образующий соль (чем меньше его константа диссоциации), тем больше константа гидролиза и тем глубже протекает процесс;

2) **температуры**. Гидролиз относится к эндотермическим процессам, поэтому константа гидролиза растет с ростом температуры. Кроме того, при нагревании диссоциация воды усиливается в значительно большей степени, чем

диссоциация образующихся слабых электролитов. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при нагревании равновесие гидролиза сдвигается вправо, соответственно увеличивается степень гидролиза;

3) **концентрации гидролизующейся соли.** Это следует из соотношения (20), связывающего константу гидролиза, степень гидролиза и концентрацию раствора: уменьшение концентрации гидролизующейся соли (разбавление) приводит к возрастанию степени гидролиза;

4) **наличия одноименных ионов.** Равновесие гидролиза подвижно и может быть смещено: усилению гидролиза способствует выведение из сферы реакции продуктов гидролиза в виде слабых электролитов; ослаблению гидролиза способствует введение в сферу реакции одноименных ионов H^+ или OH^- .

Рассмотрим влияние указанных факторов на глубину протекания гидролиза раствора соли сульфита натрия (см. пример 10). Чтобы *усилить гидролиз* этой соли, следует:

- повысить температуру;
- разбавить раствор;
- подкислить раствор, т. е. ввести катионы водорода H^+ , противоположные ионам OH^- , которые накапливаются при гидролизе раствора Na_2SO_3 .

Чтобы *подавить гидролиз* Na_2SO_3 , следует:

- а) охладить раствор;
- б) увеличить концентрацию соли в растворе;
- в) подщелочить раствор, т. е. ввести ионы OH^- , одноименные образующимся при гидролизе.

2. Экспериментальная часть

2.1. Сильные и слабые электролиты. Зависимость степени диссоциации от природы электролита

Для выполнения опыта используйте прибор, представленный на рис. 17.

Налейте в стакан 150 мл дистиллированной воды, опустите в него соединенные с электрической лампочкой графитовые электроды таким образом, чтобы они не касались стенок и дна стакана, и присоедините их к источнику постоянного тока. Пропустите в течение 2–3 мин через систему электрический ток, установив на вольтметре напряжение 35–40 В. Наблюдайте, загорится ли лампочка. Отключите прибор.

Повторите опыт в той же последовательности с 1 М растворами сахара, KOH, $NaNO_3$ (объемы используемых растворов 150 мл). После проведения каждого опыта электролиты выливайте в исходные емкости, промывайте дистиллированной водой электроды и стакан. По яркости свечения электрической лампочки сде-

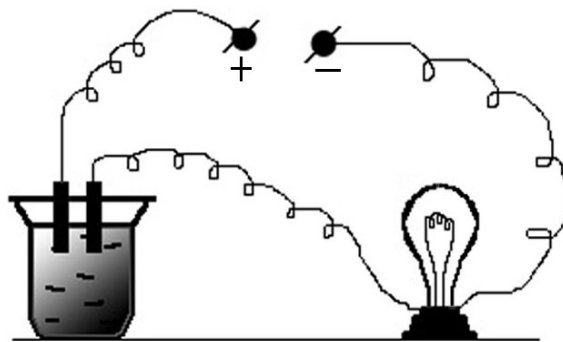


Рис. 17. Эскиз установки для наблюдения электропроводности растворов

лайте заключение об электропроводности исследуемых растворов. Какие из испытанных веществ являются электролитами? Указанным выше способом исследуйте электропроводность 1 М растворов CH_3COOH и NH_4OH (объемы используемых растворов 150 мл). К сильным или слабым электролитам относятся гидроксид аммония и уксусная кислота? Влейте в один стакан по 75 мл указанных растворов (избыток вылейте в исходные емкости) и снова опустите электроды. Изменилась ли яркость свечения лампочки? К сильным или слабым электролитам относится полученная при смешивании растворов соль ацетат аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$?

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Отметьте по яркости свечения лампочки сильные и слабые электролиты. Чем измеряется сила электролита и как она зависит от количества ионов в растворе?
2. Запишите уравнения диссоциации исследуемых растворов, а для слабых электролитов также выражения и значения для констант диссоциации (K_d).
3. Сделайте общий вывод о зависимости степени диссоциации от природы электролита.

2.2. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита

Влияние разбавления раствора на степень электролитической диссоциации

Для проведения опыта используйте прибор, представленный на рис. 17. В качестве электролита используйте уксусную кислоту CH_3COOH различной концентрации: концентрированную, 1 М и 0,1 М растворы.

Налейте в стакан 150 мл концентрированной CH_3COOH и накройте стакан крышкой с укрепленными в ней электродами. Подключите электроды, соединенные с электрической лампочкой, к источнику питания и пропускайте в течение 2–3 мин постоянный электрический ток. Наблюдайте, загорелась ли лампочка, отметьте яркость ее свечения. Отключите прибор, промойте электроды и стакан дистиллированной водой. После проведения опыта концентрированную уксусную кислоту вылейте в исходную емкость.

Повторите опыт с 1 М и 0,1 М растворами уксусной кислоты. После проведения опыта промытые дистиллированной водой электроды высушите фильтровальной бумагой.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Чем обусловлено усиление свечения лампочки при разбавлении раствора? В какую сторону сместилось равновесие диссоциации уксусной кислоты и почему?
2. Сделайте вывод о зависимости степени диссоциации слабого электролита от разбавления раствора. Запишите, исходя из закона разбавления Оствальда, выражение, связывающее степень диссоциации и концентрацию раствора.

**Влияние введения одноименных ионов
на степень диссоциации слабых электролитов**

1. Налейте в две пробирки по 1–2 мл 0,1 н раствора гидроксида аммония NH_4OH , добавьте в них по 1–2 капли раствора фенолфталеина. Как окрашивается фенолфталеин под влиянием гидроксид-ионов OH^- , имеющихся в растворе?

В одну из пробирок внесите микрошпателем небольшое количество хлорида аммония NH_4Cl и встряхните несколько раз до полного растворения кристаллов. Сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Запишите уравнения диссоциации электролитов NH_4OH и NH_4Cl .
2. Объясните изменение окраски фенолфталеина изменением концентрации ионов OH^- в растворе. Как это связано со смещением равновесия диссоциации NH_4OH при добавлении к раствору хлорида аммония?
3. Сделайте вывод о влиянии введения одноименных ионов на степень диссоциации гидроксида аммония. Повлияет ли и как на степень диссоциации гидроксида аммония добавление к раствору сильного основания?

2. В две пробирки налейте по 1–2 мл 0,1 н раствора уксусной кислоты CH_3COOH , добавьте в них по 1–2 капли метилоранжа. Как окрасился индикатор под влиянием ионов водорода? В одну из пробирок внесите микрошпателем небольшое количество ацетата натрия CH_3COONa и встряхните пробирку до полного растворения соли. Сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Запишите уравнение диссоциации электролитов CH_3COOH и CH_3COONa .
2. Объясните, как смещается равновесие диссоциации уксусной кислоты при добавлении к ней ацетат-ионов CH_3COO^- из соли. Как меняются при этом концентрация ионов H^+ в растворе и степень диссоциации уксусной кислоты?
3. Объясните, повлияет ли и как на степень диссоциации уксусной кислоты добавление к ней сильной кислоты.

**2.3. Гидролиз солей. Образование кислых и основных солей
при ступенчатом гидролизе**

Реакция среды растворов солей

В три пробирки налейте 4–5 мл дистиллированной воды, добавьте 3–4 капли лакмуса. Одну из пробирок оставьте в качестве контрольной, а в остальные добавьте по одному микрошпателю солей NaCl и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, встряхните несколько раз до полного растворения кристаллов. Какой реакции среды следует ожидать в растворах указанных солей? Как изменилась окраска раствора лак-

муса от добавления каждой соли? Растворы солей оставьте для сравнения цвета растворов в следующем опыте.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Объясните, почему не изменилась окраска раствора лакмуса при растворении соли NaCl .

2. Объясните, какие ионы обусловили изменение цвета лакмуса в растворе соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В результате какого процесса эти ионы появились? Сформулируйте определение процесса гидролиза.

3. Возможен ли полный гидролиз этой соли? Почему сульфат алюминия подвергается ступенчатому гидролизу? Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Подтверждается ли вывод о характере среды по уравнению гидролиза экспериментом?

4. Сделайте общий вывод, при гидролизе каких солей образуются основные соли.

5. Как избежать гидролиза соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при приготовлении водного раствора? Ответ поясните с позиций принципа смещения равновесия гидролиза.

Гидролиз карбоната натрия

Налейте в пробирку 4–5 мл дистиллированной воды, добавьте 3–4 капли лакмуса, внесите в нее 1–2 микрошпателя карбоната натрия Na_2CO_3 и встряхните несколько раз до полного растворения кристаллов. Внимательно наблюдайте, выделяются ли при растворении соли пузырьки газа? В какой цвет окрасился раствор лакмуса? Сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке предыдущего опыта.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Объясните, какие ионы обусловили изменение цвета лакмуса. В результате какого процесса эти ионы появились? На что указывает отсутствие выделения диоксида углерода при растворении соли?

2. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза с учетом наблюдений в эксперименте. Почему карбонат натрия подвергается ступенчатому гидролизу? Какая среда должна быть в растворе этой соли? Подтверждается ли вывод о характере среды по уравнению гидролиза экспериментом?

3. Сделайте общий вывод, при гидролизе каких солей образуются кислые соли.

4. Как избежать гидролиза этой соли при приготовлении водного раствора? Ответ поясните с позиций принципа смещения равновесия гидролиза.

2.4. Влияние температуры на степень гидролиза солей

Налейте в пробирку 1–2 мл дистиллированной воды и внесите в нее 2–3 микрошпателя CH_3COONa . После растворения соли добавьте 1–2 капли фенолфталеина. В какой цвет окрашивается раствор?

Перелейте половину объема раствора в другую пробирку и нагрейте ее в стакане с горячей водой. Как изменяется окраска раствора при нагревании?

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Какая среда должна быть в растворе этой соли? Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза. Подтверждается ли вывод о характере среды по уравнению гидролиза экспериментом?
2. Сделайте вывод об изменении концентрации ионов OH^- в растворе на основании изменения окраски индикатора. В каком направлении сместилось равновесие гидролиза и почему?
3. Укажите причину увеличения степени гидролиза соли с повышением температуры раствора.

2.5. Необратимый гидролиз

Налейте в пробирку равные объемы (1–2 мл) растворов солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 . Наблюдайте выпадение осадка и выделение пузырьков газа.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания:

1. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза с учетом наблюдений в эксперименте.
2. Объясните необратимость процесса гидролиза исследуемых солей.

3. Контрольные задания

1. В 500 мл воды растворили 31,9 г сульфата цинка, плотность полученного раствора составляет $1,06 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массовую долю соли в растворе, молярную и нормальную концентрации раствора.

2. Массовая доля H_2SO_4 в растворе равна 34 %, плотность раствора – $1,25 \text{ г/см}^3$. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора серной кислоты.

3. Одинаковы ли значения pH растворов HNO_3 и HNO_2 одинаковой концентрации, составляющей 0,01 M? Ответ обоснуйте уравнением диссоциации и расчетами.

4. Рассчитайте, сколько граммов $\text{Ba}(\text{OH})_2$ содержится в 6 л раствора, pH которого равен 12.

5. Составьте уравнение гидролиза хлорида железа (II) в ионно-молекулярной и молекулярной формах. Вычислите pH 0,02 н раствора хлорида железа (II), учитывая только первую ступень гидролиза. Укажите факторы, увеличивающие степень гидролиза этой соли.

Рекомендуемая литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : ИЦ «Академия», 2013. – 496 с.
2. Общая химия. Теория и задачи / под ред. Н. В. Коровина, Н. В. Кулешова. – СПб. : Лань, 2014. – 496 с.
3. Химия : пособие / И. А. Забелина [и др.]. – Минск : БГУИР, 2015. – 84 с.

Лабораторная работа №4

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель работы: овладеть методикой составления уравнений окислительно-восстановительных реакций (ОВР) и на конкретных примерах ознакомиться с типами ОВР.

1. Теоретическая часть

1.1. Степень окисления

Химическая природа элемента определяется способностью его атома отдавать или присоединять электроны. Количественно она характеризуется величиной электроотрицательности (ЭО):

$$\text{ЭО} = \frac{(I + E)}{2},$$

где I – энергия ионизации, кДж/моль; E – энергия сродства к электрону, кДж/моль.

Энергия ионизации – количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома. **Энергия сродства к электрону** – энергия, выделяемая (поглощаемая) при присоединении электрона к невозбужденному атому.

Пользуясь величиной электроотрицательности элементов, можно оценить состояние атома в соединении. При образовании сложных веществ вследствие несимметричности химических связей валентные электроны смещаются от атомов одного элемента к атомам другого элемента и, следовательно, атом приобретает определенный заряд. В соответствии с этим введено понятие степени окисления.

Степень окисления – условный заряд элемента в соединении, вызванный смещением валентных электронов к более электроотрицательному атому, или заряд иона элемента, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. Степень окисления не следует смешивать с понятием валентности.

Валентность – свойство атомов присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. Количественно валентность определяется числом химических связей, образованных атомом.

В основу расчета степени окисления элемента в соединении положена следующая модель:

1. Положительную степень окисления имеют атомы, от которых электронная плотность смещена к другим атомам, отрицательную – атомы, к которым смещена электронная плотность. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю (H_2^0 , O_2^0 , Cl_2^0 , C^0).

2. Водород в большинстве соединений проявляет степень окисления (+1), за исключением гидридов металлов (LiH^{-1} , CaH_2^{-1}).

3. Кислород в соединениях проявляет степень окисления (–2), за исключением пероксидов ($\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$) и фторида кислорода (O^{+2}F_2).

4. Фтор, характеризующийся наибольшим значением ЭО, имеет в соединениях всегда степень окисления (-1) (OF_2^{-1}).

5. Постоянную степень окисления имеют щелочные $(+1)$ и щелочно-земельные $(+2)$ металлы.

6. Алгебраическая сумма всех степеней окисления на отдельных атомах, входящих в состав соединений, равна нулю, т. е. суммарный положительный заряд на атомах равен отрицательному. Степень окисления одного из элементов, входящих в состав соединения, вычисляется через известные степени окисления других элементов ($\text{H}_2^{+1}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$, $\text{K}^{+1}\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^{-2}$, $\text{Ca}_3^{+2}(\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2})_2$, $\text{K}_2^{+1}\text{S}^{-2}$).

7. Чтобы отличить реально существующие ионы от «гипотетических», принято ставить знак реального иона после величины заряда, знак «гипотетического» иона – перед численным значением степени окисления. Так, например, перманганат калия KMnO_4 при диссоциации дает реально существующие ионы K^+ и MnO_4^- ; последний ион содержит марганец в степени окисления $(+7)$ и кислород в степени окисления (-2) .

1.2. Общие понятия об окислительно-восстановительных реакциях

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – химические реакции, при протекании которых изменяются степени окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

Окисление – процесс отдачи частицей электронов. Частица (атом, молекула, ион), которая отдает электроны, называется **восстановителем**. **Процесс окисления сопровождается увеличением степени окисления**. Типичными восстановителями являются металлы в свободном состоянии, соединения, содержащие элементы в их минимальной степени окисления.

Восстановление – процесс присоединения электронов. Частица (атом, молекула, ион), которая присоединяет в процессе реакции электроны, называется **окислителем**. **Процесс восстановления сопровождается уменьшением степени окисления**. Типичными окислителями являются атомы элементов, на внешнем электронном уровне которых содержится 7, 6, 5 или 4 электрона. Самые сильные окислители среди простых веществ находятся в VI–VII группах периодической системы. Среди сложных веществ к сильным окислителям относятся многие соединения, содержащие элементы в максимально положительной степени окисления.

Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, и неметаллы (исключение F_2) в виде простых веществ могут быть как окислителями, так и восстановителями.

В чистом виде окислительно-восстановительные реакции происходят только между простыми веществами. В большинстве случаев одновременно с окислением-восстановлением идет и обменное разложение, что обязательно надо учитывать при составлении уравнений ОВР.

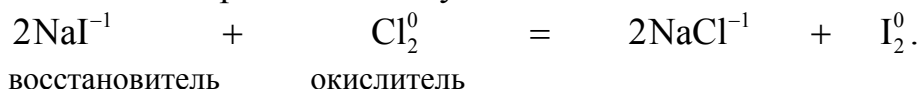
Окислитель и восстановитель реагируют между собой в отношении их окислительно-восстановительных эквивалентов. **Эквивалентом окислителя (восстановителя)** называется количество окислителя (восстановителя), прихо-

дящееся на один присоединенный (отданный) электрон. В соответствии с этим **эквивалентная масса окислителя (восстановителя)** равна его мольной массе, деленной на число электронов, которое присоединяет (отдает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции.

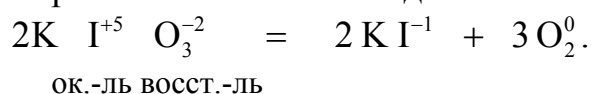
1.3. Классификация реакций окисления-восстановления

Окислительно-восстановительные реакции принято подразделять на три типа:

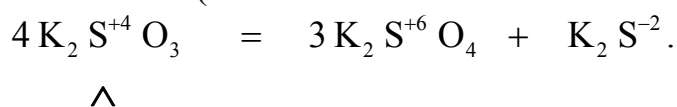
1. **Межмолекулярные**, в которых атомы окислителя и восстановителя находятся в составе разных молекул:



2. **Внутримолекулярные**, в которых окислитель и восстановитель в виде атомов разных элементов входят в состав одной и той же молекулы:



3. **Реакции самоокисления-самовосстановления** (диспропорционирования), в которых атомы одного и того же элемента в одной и той же промежуточной степени окисления и окисляются (повышают степень окисления), и восстанавливаются (понижают степень окисления):



ок.-ль и восст.-ль

1.4. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях используются два метода:

- 1) метод электронного баланса (электронно-молекулярный);
- 2) метод ионно-электронный, или метод полуреакций.

Оба метода не отражают действительного механизма процессов окисления и восстановления, а используются как инструмент, позволяющий расставить коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях. В процессе реакции нельзя зафиксировать передвижение электронов, можно только констатировать изменение степеней окисления.

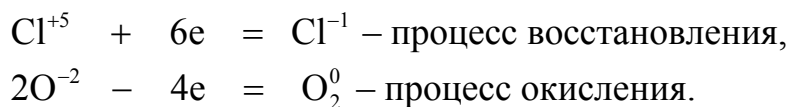
Основные принципы уравнивания ОВР: соблюдение закона сохранения массы (равенство числа атомов одного и того же элемента до и после реакции); **соблюдение закона сохранения суммарного заряда**, т. е. равенство суммы зарядов исходных и конечных веществ.

Метод электронного баланса основан на сопоставлении степеней окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции.

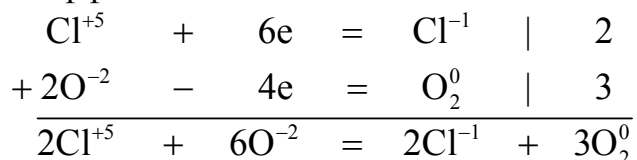
Например, в реакции



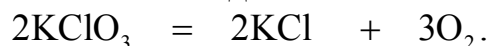
степени окисления изменяются у хлора и кислорода. Восстановление хлора связано с присоединением им электронов, отданных кислородом. Этот процесс перераспределения электронов может быть выражен следующими электронными уравнениями:



Для подведения общего электронного баланса необходимо первое уравнение умножить на 2, второе – на 3 и просуммировать правую и левую части уравнений с учетом коэффициентов:



Коэффициенты из ионного уравнения следует перенести в молекулярное уравнение, которое в этой связи имеет вид



Достоинство метода – возможность его использования для любых окислительно-восстановительных реакций в гомогенных и гетерогенных системах.

Недостаток метода – при составлении уравнений электронного баланса записываются формы, не существующие в водных растворах электролитов.

Метод ионно-электронного баланса (или метод полуреакций) основан на модели реально существующих частиц, присутствующих в водных растворах. Этот метод используется для записи реакций в водных растворах.

Следует иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение его восстановителем происходит по-разному в кислой, нейтральной и щелочной средах в соответствии со следующими правилами:

– **если образующиеся соединения содержат кислорода больше**, чем исходные, то недостающее количество атомов кислорода пополняется в кислой и нейтральной средах за счет воды с образованием ионов водорода (H^+), а в щелочной среде – за счет ионов OH^- с образованием молекул воды;

– **если образующиеся соединения содержат кислорода меньше**, чем исходные, то избыточные атомы кислорода иона-окислителя в кислой среде реагируют с ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральной и щелочной средах – с молекулами воды с образованием гидроксильных групп (OH^-).

При составлении уравнений ОВР **ионно-электронным методом** необходимо придерживаться следующего порядка рассуждений:

1. Составить частные уравнения процессов окисления и восстановления. При этом вещества записывают в той форме, в которой они существуют в растворе: сильные электролиты – в виде ионов, слабые электролиты, нерастворимые или выделяющиеся в виде газа вещества, пишут в молекулярной форме.

2. Осуществить материальный баланс атомов с участием ионов среды (H^+ – в кислой, OH^- – в щелочной) или молекул H_2O , а затем электронный баланс.

3. Подобрать коэффициенты в уравнениях так, чтобы число электронов, отданных восстановителем, было равно числу электронов, принимаемых окислителем.

4. Сложить частные уравнения с учетом подобранных коэффициентов.

5. Исходя из полученного ионно-молекулярного уравнения составить полное молекулярное уравнение.

Рассмотрим применение указанных рекомендаций составления уравнений ОВР электронно-ионным методом на конкретных примерах.

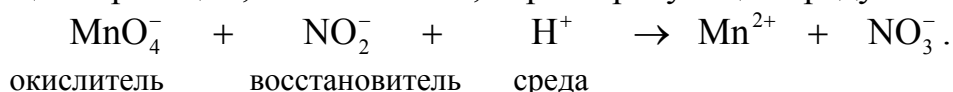
Кислая среда

Рассмотрим пример реакции окисления нитрита натрия KNO_2 водным раствором перманганата калия KMnO_4 в кислой среде.

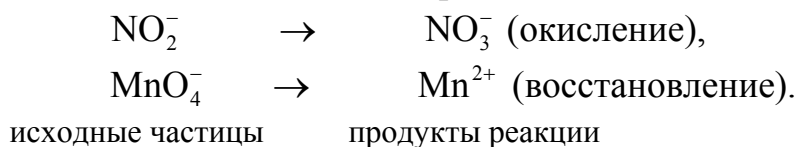
1. Составим схему химической реакции (напишем формулы исходных веществ и продуктов реакции), укажем степень окисления только тех элементов, которые ее изменяют в ходе реакции:



2. Соли KMnO_4 , KNO_2 , MnSO_4 , KNO_3 хорошо растворимы в воде, следовательно, их можно записать в виде ионов. Составим схему реакции, включая в нее лишь те ионы, которые содержат элементы, изменяющие степень окисления в процессе реакции, а также ионы, характеризующие среду:

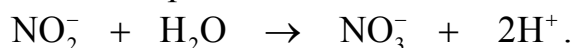


3. Запишем ионные схемы процессов окисления и восстановления:

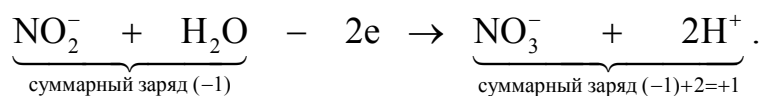


В каждом из этих частных уравнений необходимо осуществить материальный и электронный балансы. **В первую очередь проверяем баланс атомов элементов, изменяющих степень окисления:** число атомов азота и марганца в правой и левой частях одинаково. Чтобы уравнивать число атомов кислорода, необходимо использовать вышеприведенные правила.

4. **В левой части процесса окисления** имеем два атома кислорода, в правой – три. Следовательно, согласно правилу, в левую часть необходимо добавить одну молекулу воды, а в правую – два иона H^+ . Ионно-молекулярное уравнение процесса окисления примет вид

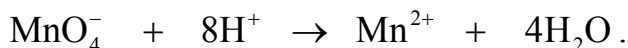


5. Учитываем закон сохранения заряда: суммарный заряд частиц в левой части каждой полуреакции должен быть равен суммарному заряду частиц в правой части:

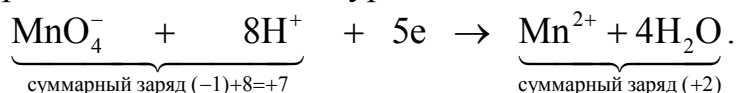


Очевидно, для того чтобы заряды в левой и правой частях уравнения были равны, нужно произвести вычитание двух электронов (*подсчет зарядов обязательно начинать с продуктов реакции*).

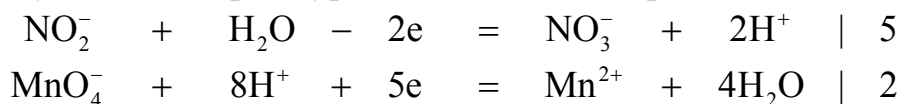
6. В левой части процесса восстановления имеем четыре атома кислорода, а в правой кислород отсутствует. Следовательно, согласно правилу, к правой части уравнения необходимо добавить четыре молекулы воды, а к левой – восемь ионов H^+ . Ионно-молекулярное уравнение процесса восстановления примет вид



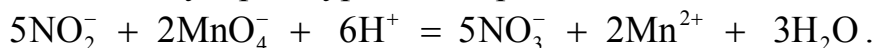
Проведем зарядовый баланс в полуреакции восстановления:



7. Подведем общий электронный баланс: общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем; умножим первое уравнение на 5, а второе на 2:



8. Суммируя электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты, и **сократив, если нужно, одинаковые частицы**, получаем суммарное ионно-молекулярное уравнение реакции:

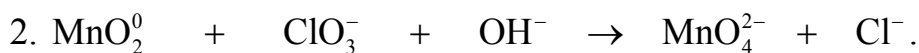
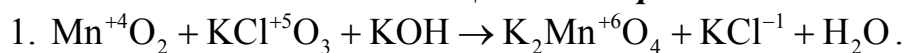


9. Исходя из взятых для реакции веществ и руководствуясь ионно-молекулярным уравнением, **определим ионы, не подвергшиеся изменению** в процессе реакции (2K^+ и SO_4^{2-}), и из совокупности всех ионов (подвергшихся и не подвергшихся изменению до и после реакции) составляем молекулярное уравнение:



Ход рассуждений аналогичен при составлении уравнений реакций, протекающих в щелочной и нейтральной средах.

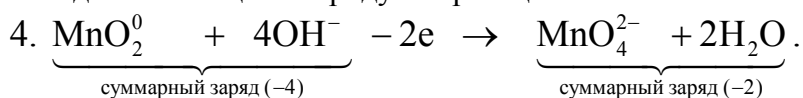
Щелочная среда

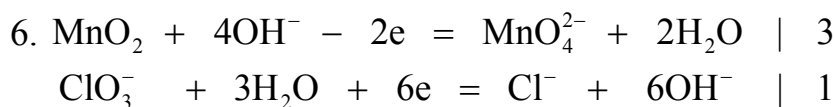
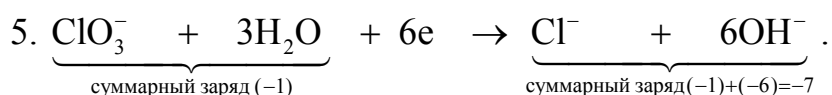


восстановитель окислитель среда

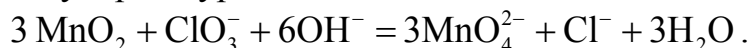


исходные частицы продукты реакции

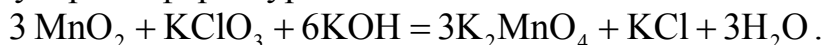




7. Ионно-молекулярное уравнение имеет вид



8. В молекулярной форме уравнение имеет вид



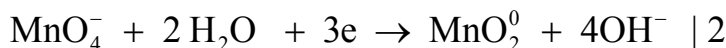
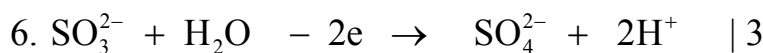
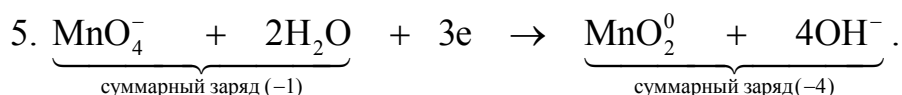
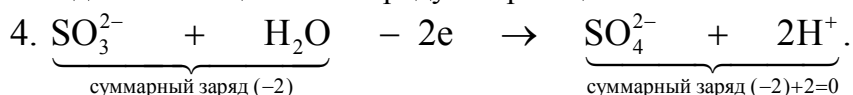
Нейтральная среда



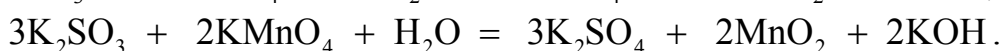
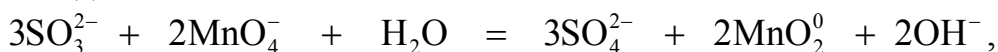
восстановитель окислитель среда



исходные частицы продукты реакции



7. Ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции имеют следующий вид:



2. Экспериментальная часть

2.1. Восстановительные свойства металлов

Налейте в пробирку 2–4 мл раствора CuSO_4 и опустите в него железную стружку. Через 1–2 мин достаньте стружку, промойте водой и тщательно осмотрите ее. Как изменилась поверхность стружки? Изменился ли цвет раствора? С чем это может быть связано?

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Составьте уравнения процессов окисления и восстановления и полное молекулярное уравнение, принимая во внимание, что железо в процессе реакции окисляется до иона Fe^{3+} .

2. К какому типу ОВР относится данная реакция?

3. Какие функции могут выполнять в окислительно-восстановительных реакциях свободные металлы, элементарные ионы металлов и почему?

2.2. Влияние среды на характер протекания окислительно-восстановительных реакций

Окислительные свойства перманганата калия KMnO_4

Налейте в три пробирки по 2–3 мл водного раствора перманганата калия. Добавьте в одну из них 3–4 капли 2 н раствора серной кислоты, в другую – столько же воды, в третью – 2 н раствора щелочи. Затем внесите во все три пробирки по микрошпателью кристаллического сульфита натрия Na_2SO_3 . Через некоторое время отметьте изменение окраски растворов во всех трех пробирках. Учтите, что фиолетовая окраска характерна для ионов MnO_4^- , слабо-розовая, почти бесцветная – для ионов Mn^{2+} , зеленая – для ионов MnO_4^{2-} , бурый цвет имеет осадок MnO_2 .

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Установите по изменению окраски, между какими веществами протекала реакция в каждом конкретном случае.

2. Для всех реакций, используя ионно-электронный метод, составьте частные уравнения процессов окисления и восстановления, указав окислитель и восстановитель, напишите полные молекулярные уравнения, укажите тип ОВР.

3. Чем объясняется различие продуктов при взаимодействии одних и тех же веществ?

Окислительные свойства бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Налейте в пробирку 2–3 мл раствора бихромата калия, добавьте 3–4 капли серной кислоты и микрошпатель кристаллического сульфата железа FeSO_4 . Обратите внимание на изменение цвета раствора. Зеленая окраска характерна для иона Cr^{3+} .

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания:

1. Объясните изменение окраски раствора. Используя ионно-электронную схему процесса, укажите окислитель и восстановитель в реакции



2. Используя ионно-электронный метод, напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения исследуемой реакции, укажите тип ОВР.

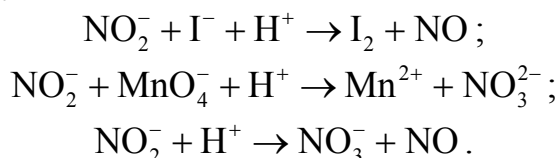
2.3. Окислительно-восстановительная двойственность нитрит-иона NO_2^-

Опыт проводится при включенном вытяжном шкафе! Налейте в три пробирки по 2–3 мл нитрита натрия NaNO_2 . Для подкисления растворов добавьте в каждую пробирку по 3–4 капли 2 н H_2SO_4 . В первую пробирку налейте 1–2 мл раствора йодистого калия KI , во вторую – 1–2 мл перманганата калия KMnO_4 . Что наблюдаете?

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Чем обусловлена окислительно-восстановительная двойственность нитрит-иона NO_2^- ? Какой фактор определяет различное поведение нитрит-иона в исследуемых реакциях?

2. Используя ионно-электронный метод, составьте полные уравнения реакций, выраженных следующими схемами:



3. Что происходит с оксидом азота (II) на воздухе в первой и третьей пробирках?

4. К каким типам ОВР относятся данные реакции?

5. Определите окислительный и восстановительный эквиваленты нитрита натрия в исследуемых реакциях.

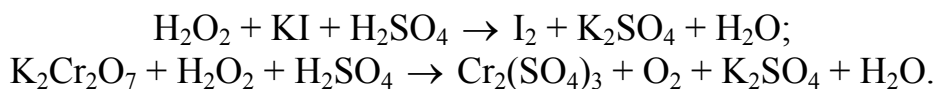
3. Контрольные задания

1. Укажите степени окисления элементов в приведенных веществах: K_2S , Zn , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , KClO . Определите, какие из них в окислительно-восстановительных реакциях являются только окислителями или только восстановителями, а какие проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

2. Укажите, в каком случае происходит процесс окисления, а в каком – процесс восстановления, составив при этом частные уравнения соответствующих процессов:

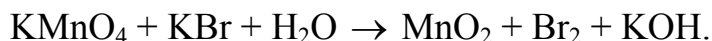


3. Составьте полные молекулярные уравнения ОВР, укажите окислитель и восстановитель:



Определите, какую роль играет в каждом случае пероксид водорода.

4. Используя ионно-электронный метод, составьте полное молекулярное уравнение реакции



К какому типу ОВР относится данная реакция?

5. Используя ионно-электронный метод, составьте полное молекулярное уравнение реакции



К какому типу ОВР относится данная реакция? Вычислите эквивалентную массу окислителя.

Рекомендуемая литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : ИЦ «Академия», 2013. – 496 с.
2. Общая химия. Теория и задачи / под ред. Н. В. Коровина, Н. В. Кулешова. – СПб. : Лань, 2014. – 496 с.
3. Химия : пособие / И. А. Забелина [и др.]. – Минск : БГУИР, 2016. – 103 с.

Приложение

Таблица П.1

Значения констант диссоциации некоторых слабых кислот
в водных растворах при 298 К

Название кислоты	Формула	Название соли	Сила кислоты, значение K_d
Азотистая	HNO_2	Нитриты	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Ортоборная	H_3BO_3	Ортобораты	$5,8 \cdot 10^{-10}$
Метаборная	HBO_2	Метабораты	$7,5 \cdot 10^{-10}$
Бромноватистая	HOBr	Гипобромиты	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Йодноватистая	HOI	Гипоиодиты	$2 \cdot 10^{-11}$
Муравьиная	HCOOH	Формиаты	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Селеноводородная	H_2Se	Селениды	$K_1 \quad 1,7 \cdot 10^{-4}$
			$K_2 \quad 1,0 \cdot 10^{-11}$
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты	$K_1 \quad 1,6 \cdot 10^{-2}$
			$K_2 \quad 6,3 \cdot 10^{-6}$
Сероводородная	H_2S	Сульфиды	$K_1 \quad 6,0 \cdot 10^{-3}$
			$K_2 \quad 1,0 \cdot 10^{-14}$
Теллуристая	H_2TeO_3	Теллуриты	$K_1 \quad 3,0 \cdot 10^{-3}$
			$K_2 \quad 2,0 \cdot 10^{-6}$
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты	$K_1 \quad 4,5 \cdot 10^{-7}$
			$K_2 \quad 4,7 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	Ацетаты	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Хлорноватистая	HOCl	Гипохлориты	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Фосфорная	H_3PO_4	Ортофосфаты	$K_1 \quad 7,5 \cdot 10^{-3}$
			$K_2 \quad 6,2 \cdot 10^{-8}$
			$K_3 \quad 2,2 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	Фториды	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Синильная	HCN	Цианиды	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Родановодородная	HCNS	Роданиды	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Оксалаты	$K_1 \quad 5,4 \cdot 10^{-2}$
			$K_2 \quad 5,4 \cdot 10^{-2}$

Значения констант диссоциации некоторых слабых оснований
в водных растворах при 298 К

Название основания	Формула	Сила основания, значение K_d	
Аммония гидроксид	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
Серебра гидроксид	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$	
Свинца гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	K_1	$9,6 \cdot 10^{-4}$
		K_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Марганца гидроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	K_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Цинка гидроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	K_1	$4,4 \cdot 10^{-5}$
		K_2	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Железа (III) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K_2	$1,8 \cdot 10^{-11}$
		K_3	$1,4 \cdot 10^{-12}$
Кобальта гидроксид	$\text{Co}(\text{OH})_2$	K_2	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Железа (II) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	K_2	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Алюминия гидроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$	K_3	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Меди гидроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	K_2	$3,4 \cdot 10^{-7}$
Никеля гидроксид	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	K_2	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Кадмия гидроксид	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	K_2	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Хрома гидроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	K_3	$1,0 \cdot 10^{-10}$

Учебное издание

Бычек Инга Владимировна
Позняк Александр Анатольевич
Ясюкевич Людмила Владимировна

ХИМИЯ.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПОСОБИЕ

Редактор *Е. С. Юрец*
Корректор *Е. Н. Батурчик*
Компьютерная правка, оригинал-макет *О. И. Толкач*

Подписано в печать 24.09.2019. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 4,77. Уч.-изд. л. 4,5. Тираж 30 экз. Заказ 11.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск