

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

Кафедра химии

Л. В. Ясюкевич

ХИМИЯ

Лабораторный практикум
для студентов специальностей

I-41 01 02 «Микро- и наноэлектронные технологии и системы»,

I-41 01 03 «Квантовые информационные системы»,

I-36 04 01 «Электронно-оптические системы и технологии»

всех форм обучения

Минск 2008

УДК 54 (075.8)

ББК 24 я 7

Я 86

Р е ц е н з е н т

доцент кафедры микро- и нанoeлектроники БГУИР, канд. физ.-мат. наук
С. А. Волчок

Ясюкевич, Л. В.

Я 86 Химия : лаб. практикум для студ. спец. I-41 01 02 «Микро- и нанoeлектронные технологии и системы», I-41 01 03 «Квантовые информационные системы», I-36 04 01 «Электронно-оптические системы и технологии» всех форм обуч. / Л. В. Ясюкевич. – Минск : БГУИР, 2008. – 48 с.

ISBN 978-985-488-066-2

Лабораторный практикум содержит краткие теоретические сведения, методику эксперимента, варианты контрольных задач для самостоятельного решения, справочные данные, литературу, требования к составлению отчета.

В предлагаемом пособии в отличие от предыдущих изданий сделана попытка несколько иначе изложить задания эксперимента с целью направления активности студентов к самостоятельному осмыслению целей исследования, к анализу результатов. С этой целью в описании опытов поставлен 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 (075.8)
ББК 24 я 7

ISBN 978-985-488-066-2

© Ясюкевич Л. В., 2008

© УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 2008

Содержание

Общие требования к составлению отчета по лабораторным работам	4
Правила построения графиков	5
Лабораторная работа №1	
ХИМИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ	6
Лабораторная работа №2	
КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.	
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	17
Лабораторная работа №3	
ЭЛЕКТРОЛИТЫ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	29
Лабораторная работа №4	
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	43
ПРИЛОЖЕНИЕ	48

Библиотека БГУИР

Общие требования к составлению отчета по лабораторным работам

Отчет оформляется студентом индивидуально с учетом задания. 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 методического 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 методического 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.

1.3. Выводы

Вывод – это **краткое сообщение** (установлено..., показано 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

Приводятся в конце отчета. Условия заданий не переписываются, ответы даются по общепринятой схеме.

(!) Отчёт о проделанной лабораторной работе должен быть представлен к сдаче на следующем занятии и является необходимым, но не единственным 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 нанесённым 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 результаты наблюдений. Это позволит впоследствии быстро и легко определить координаты любой точки на кривой (рис. 1).

Соотношения масштабов по координатным осям следует выбирать таким, чтобы кривая не была очень крутой или же очень пологой, 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.

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. 1). Например:

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» и т.д.

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

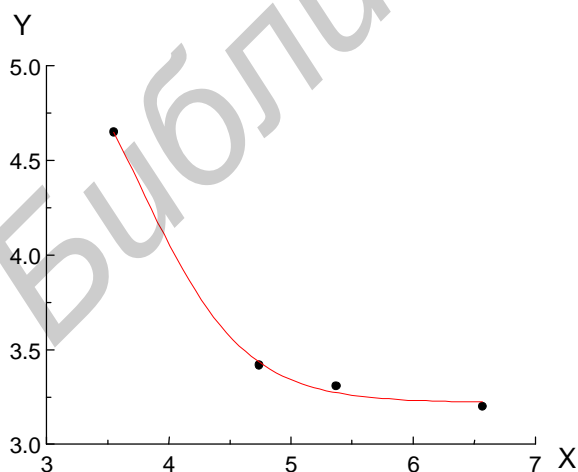


Рис. 1. Пример изображения опытных данных в удачно выбранном масштабе и с правильно проведенной кривой

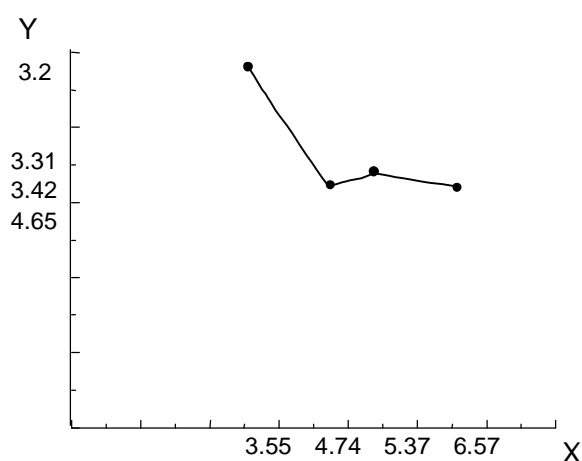


Рис. 2. Пример изображения опытных данных в неудачно выбранном масштабе и с неправильно проведенной кривой

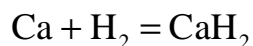
Масса 1 моля вещества в граммах называется **молярной массой** (M) и равна отношению массы вещества (m) к соответствующему количеству вещества (n):

$$M = \frac{m}{n}, \quad \text{г/моль.} \quad (1.1)$$

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

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

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):

$$V_M = \frac{V}{n}, \quad \text{л/моль.} \quad (1.2)$$

Молярный объем любого газа при нормальных условиях (сокращенно 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 $T_0 = 273^\circ\text{K} = 0^\circ\text{C}$ (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

$$\frac{P V}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}, \quad \text{или} \quad V_0 = \frac{P V T_0}{T P_0}, \quad (1.3)$$

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

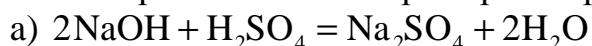
При протекании химических реакций во взаимодействие вступают молекулы, атомы или ионы исходных веществ. Для того чтобы они прореагировали полностью, их необходимо брать в эквивалентных (равноценных) количествах.

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.

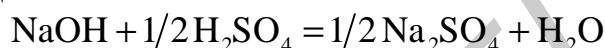
При определении эквивалента вещества иногда удобнее использовать следующее его определение.

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 ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$, $1/4\text{O}_2$).

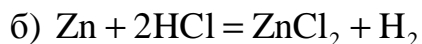
Рассмотрим несколько примеров определения эквивалента:



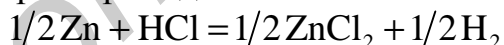
В данной ионообменной реакции участвуют два иона водорода, а на один ион водорода приходится



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



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



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

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

Например, эквивалентные массы веществ в реакции (б) равны

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

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_\ominus) – объем, занимаемый при нормальных условиях 1 эквивалентом газообразного вещества.

Для вычисления эквивалентного объема газов необходимо знать число эквивалентов в одном моле газа. Например, для водорода $\text{Э}_{\text{H}_2} = 1$ г/моль, что в

два раза меньше массы моля, следовательно, объем эквивалента водорода в два раза меньше объема моля, т.е. $V_{\text{Э}(\text{H}_2)} = 22,4 : 2 = 11,2$ л. Аналогично $\text{Э}_{\text{O}_2} = 1/4 M_{\text{O}_2} = 32 : 4 = 8$ г/моль, отсюда эквивалентный объем кислорода в четыре раза меньше его молярного объема, т.е. $V_{\text{Э}(\text{O}_2)} = 22,4 : 4 = 5,6$ л.

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

$$\begin{array}{ll} \text{Э}(\text{H}_2) = 1 \text{ моль атомов,} & \text{Э}(\text{O}_2) = 1/2 \text{ моля атомов,} \\ \text{Э}_{\text{H}_2} = 1 \text{ г/моль,} & \text{Э}_{\text{O}_2} = 8 \text{ г/моль,} \\ \text{V}_{\text{Э}(\text{H}_2)} = 11,2 \text{ л/моль,} & \text{V}_{\text{Э}(\text{O}_2)} = 5,6 \text{ л/моль.} \end{array}$$

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

$$\text{Э} = \frac{M}{B}. \quad (1.4)$$

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

Из соотношения (1.4) следует, что элемент, проявляющий в соединениях переменную валентность, имеет несколько значений эквивалентов. Так, например, в соединении CuO $\text{Э}_{\text{Cu}} = \frac{64}{2} = 32$ г/моль и $\text{Э}(\text{Cu}) = 1/2 M_{\text{Cu}}$, а в

соединении Cu_2O $\text{Э}_{\text{Cu}} = \frac{64}{1} = 64$ г/моль и $\text{Э}(\text{Cu}) = 1 M_{\text{Cu}}$. Понятия «эквивалент» и «эквивалентная масса» распространяются и на сложные соединения: оксиды, кислоты, основания, соли.

Эквивалент и эквивалентная масса оксида определяются из соотношения

$$\text{Э} = \frac{M}{B n}, \quad (1.5)$$

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:

$$\text{Э}_{\text{окс}} = \text{Э}_{\text{эл}} + 8. \quad (1.6)$$

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

Эквивалент и эквивалентная масса кислоты, основания, соли равны

$$\mathcal{E}_{\text{кисл}} = \frac{M_{\text{кисл}}}{n_{\text{H}^+}}; \mathcal{E}_{\text{осн}} = \frac{M_{\text{осн}}}{n_{\text{OH}^-}}; \mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{V_{\text{Me}} n_{\text{Me}}}, \quad (1.7)$$

где $M_{\text{кисл}}$, $M_{\text{осн}}$, $M_{\text{соли}}$ – мольные массы соответственно кислоты, основания, соли; n_{H^+} – число ионов водорода, замещенных в данной реакции на металл; n_{OH^-} – число вступающих в реакцию гидроксильных групп; V_{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 мольной массы на его заряд.

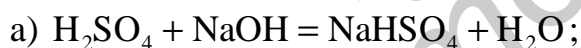
Например:

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

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

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{V_{\text{Al}} n_{\text{Al}}} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль}, \quad \mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}} + \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{27}{3} + \frac{96}{2} = 57 \text{ г/моль}.$$

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



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 $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, 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 $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{ М H}_2\text{SO}_4$.

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.*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}. \quad (1.8)$$

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

$$\frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{V_{\mathcal{E}_2}}, \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}}{V_{\mathcal{E}_2}}, \quad (1.9)$$

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

Свойства пропорции сохраняются, если представленные выражения (1.8) и (1.9) записать в другом виде. Поделив массу (объем) каждого вещества на эквивалентную массу (объем) этого вещества, получим **количество вещества эквивалента или число моль эквивалентов вещества ($n_{\mathcal{E}}$)**:

$$\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2} \quad \text{или} \quad n_{\mathcal{E}_1} = n_{\mathcal{E}_2}; \quad \frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{V_2}{V_{\mathcal{E}_2}} \quad \text{или} \quad n_{\mathcal{E}_1} = n_{\mathcal{E}_2}; \quad (1.10)$$

$$\frac{V_1}{V_{\mathcal{E}_1}} = \frac{V_2}{V_{\mathcal{E}_2}} \quad \text{или} \quad n_{\mathcal{E}_1} = n_{\mathcal{E}_2}.$$

Исходя из выражения (1.10) закон эквивалентов можно сформулировать следующим образом: **число моль эквивалентов всех участвующих в данной реакции веществ одинаково.**

Пример. Сколько моль эквивалентов алюминия растворили в кислоте, если объем выделившегося водорода при $T = 291^\circ\text{K}$ 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: $n_{\mathcal{E}}(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\mathcal{E}(\text{H}_2)}} = \frac{103}{11200} = 0,009 \text{ моль}$

эквивалентов. Следовательно, согласно (1.10), столько же моль эквивалентов алюминия прореагировало с кислотой, т.е. $n_{\mathcal{E}}(\text{Al}) = 0,009 \text{ моль эквивалентов}$ и столько же моль эквивалентов цинка надо растворить в кислоте. Эквивалентная масса цинка равна $\mathcal{E}_{\text{Zn}} = M/V = 65/2 = 32,5 \text{ г/моль}$. Тогда

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

Понятие эквивалента и эквивалентной массы применяется для выражения концентрации растворов ($C_{\text{н}}$). Раствор, в 1 л которого содержится масса 1 эквивалента растворенного вещества, называется **нормальным**.

Например, 1 н раствор серной кислоты H_2SO_4 содержит в 1 л массу 1 эквивалента растворенного вещества, т.е. 49 г.

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

$$C_{н(1)} V_1 = C_{н(2)} V_2, \quad (1.11)$$

где $C_{н(1)}$ и $C_{н(2)}$ – 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 (1.11) в виде

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{н(2)}}{C_{н(1)}}. \quad (1.12)$$

Из (1.12) 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 96500 кулон электричества на электродах выделяется масса 1 эквивалента вещества.

2. Экспериментальная часть

2.1. Определение эквивалентной массы металла методом вытеснения водорода

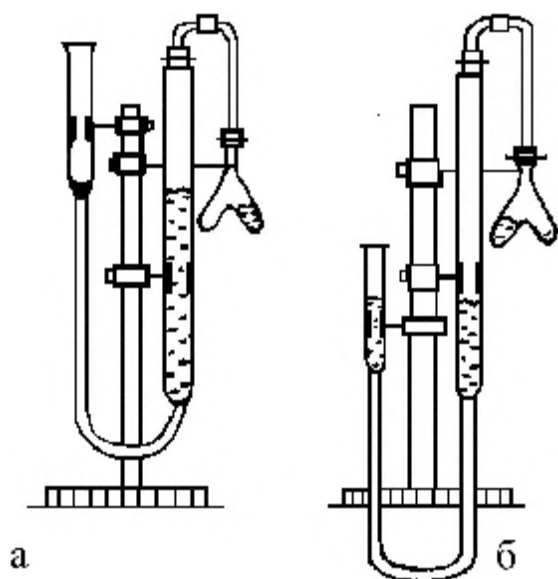


Рис. 1.1. Прибор для определения эквивалента:

- а – в начале опыта;
- б – в конце опыта

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

Для экспериментального определения эквивалентной массы металла используйте прибор (см. рис. 1.1, 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% -ного 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 $0,0150 - 0,0200$ г.

По окончании реакции дайте пробирке охладиться на воздухе, после чего приведите положение воды в бюретке и соединительном сосуде к одному уровню (как указано на рис. 1.1, 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

Результаты эксперимента

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

опыта (T) определите по соответствующей таблице. Данные опыта внесите в табл. 1.1.

Для приведения объема выделившегося водорода к нормальным условиям используют уравнение состояния идеального газа (1.3):

$$\frac{V_{0(H_2)} P_0}{T_0} = \frac{V_{H_2} P_{H_2}}{T}; \quad V_{0(H_2)} = \frac{V_{H_2} P_{H_2} T_0}{T P_0},$$

где $V_{0(H_2)}$ – 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, 273К; 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 (1.9). Рассчитайте мольную массу металла (валентность металла указывает преподаватель).

При оформлении анализа результатов опыта ответьте на вопросы:

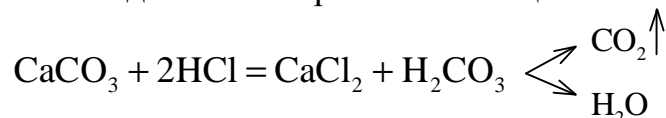
1. Какой металл использовался в эксперименте (определите по периодической таблице). Кратко опишите его физические и химические свойства.
2. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности опыта.
3. При определении эквивалентной массы каких металлов раствор кислоты можно заменить на раствор щелочи?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

2.2. Определение эквивалентной массы соли

Прибор (см. рис. 1.1) можно использовать для определения эквивалентных масс некоторых солей, в частности карбонатов. Для предотвращения потерь

CO₂, образующегося в реакции и хорошо растворяющегося в воде, надо воду в приборе заменить насыщенным раствором NaCl.

Порядок выполнения опыта. Взвесьте на аналитических весах 0,1500 – 0,2000 г карбоната кальция с точностью до 0,0001 г, поместите его в одно колено пробирки Оствальда, в другое налейте 10 мл 15 %-ного раствора соляной кислоты. После проверки герметичности прибора лаборантом (преподавателем) проведите реакцию взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой:



Результаты опыта внесите в таблицу, аналогичную табл. 1.1, заменив строки этой таблицы 1, 3, 6 соответственно на новые: «Масса образца соли», «Объем выделившегося CO₂» и «Давление выделившегося CO₂». Парциальное давление насыщенных водяных паров примите равным для чистой воды (P_{H₂O}).

Массу CO₂ рассчитайте, используя уравнение Менделеева–Клапейрона:

$$P_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} RT, \quad m_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2}}{RT},$$

где P_{CO₂} – давление выделившегося CO₂; V_{CO₂} – объем выделившегося CO₂; T – температура опыта в °K; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль · К). Рассчитайте эквивалентную массу CaCO₃, принимая в данном случае Э_{CO₂} = 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 Э_{CaCO₃} использовали значение эквивалентной массы CO₂ в 2 раза большее теоретического.
3. Сделайте вывод о влиянии характера реакции на значение эквивалента сложных веществ.

3. Контрольные вопросы

1. Мышьяк образует два оксида, из которых один содержит 65,2% As, другой – 75,5% As. Определите эквивалентную массу мышьяка в обоих оксидах. От чего зависит эквивалент химического элемента?

2. Металл (II) массой 13,43 г вытеснил из раствора кислоты 5 л водорода, собранного над водой и измеренного при температуре 291 К и 101,3 кПа. Давление насыщенного пара воды равно 2,07 кПа. Определите, какой это металл.

3. Сколько граммов гидроксида натрия вступило в реакцию, если в результате получилось два эквивалента металла?

4. Сколько моль эквивалентов сероводорода получилось при взаимодействии водорода и 8 г серы при н.у.?

Литература

1. Глинка, Л. Н. Общая химия / Л. Н. Глинка. – Л. : Химия, 1988.
2. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.
3. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2006.

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

$$u_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}, \quad u_{\text{гетер}} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta \tau}, \quad (2.1)$$

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 "+". Измеряется скорость: моль/л·с, моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Количество вещества (моль), отнесенное к занимаемому им объему (n/V), есть **мольная 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

$$u_{\text{гом}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (2.2)$$

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 $a A + b B = c C + d D$:

$$u_{\text{гом}} = k C_A^a C_B^b, \quad (2.3)$$

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

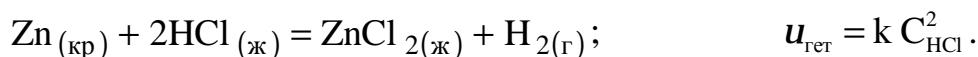
Физический смысл константы скорости (k): k показывает, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях взаимодействующих веществ, равных 1 моль/л:

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:

$$u_{\text{гом}} = k p_A^a p_B^b. \quad (2.4)$$

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:



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

$$u_{T_2} = u_{T_1} \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{u_{T_2}}{u_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (2.5)$$

где u_{T_2} и u_{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.

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**:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2.6)$$

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).

Следствие из уравнения Аррениуса (2.6): при увеличении температуры в большей степени растет константа скорости той реакции, энергия активации которой больше.

Зная k_{T_1} и k_{T_2} , можно вычислить E_a из соотношения

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad \text{или} \quad \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3 R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}. \quad (2.7)$$

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 .

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.

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.

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

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

$$u_{\text{пр}} = k_1 C_A^a C_B^b, \quad u_{\text{обр}} = k_2 C_C^c C_D^d \Rightarrow k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d ;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}, \quad (2.8)$$

где K_C – константа равновесия; 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

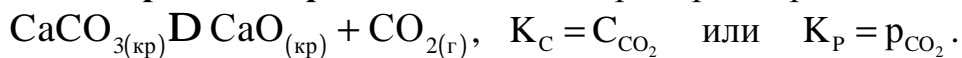
$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (2.9)$$

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

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (2.10)$$

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

В гетерогенных системах в выражения константы равновесия (2.8, 2.9) 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 $|\Delta H| = |E_{a \text{ пр}} - E_{a \text{ обл}}|$.

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 ($\uparrow k_1 > \uparrow k_2$ – 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 ($\uparrow k_2 > \uparrow k_1$ – следствие из уравнения Аррениуса). Следовательно, повышение температуры уменьшает константу равновесия экзотермической реакции, т.к. отношение $\frac{k_1}{k_2}$ уменьшается.

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 ($u'_{\text{пр}} = u'_{\text{обр}}$) 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 эндотермической реакции ($\Delta H > 0$, $Q < 0$), при понижении температуры – в сторону экзотермической ($\Delta H < 0$, $Q > 0$). Так, в экзотермической реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H < 0$ повышение температуры способствует обратной реакции, идущей с поглощением теплоты, т.е. равновесие сместится в сторону исходных веществ.

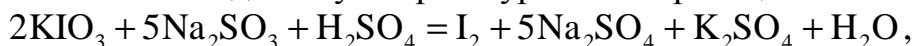
3. При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газа, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молей газов, т.е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молей газообразных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

2. Экспериментальная часть

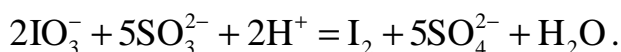
2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Для наблюдения зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ используем реакцию взаимодействия раствора иодата калия (KIO_3) с раствором сульфита натрия (Na_2SO_3) в присутствии серной

кислоты и крахмала (индикатора на свободный иод). Процесс взаимодействия протекает в несколько стадий. Суммарное уравнение реакции имеет вид



или в ионной форме:



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

Для выполнения опыта используйте растворы: раствор А (0,002 н раствор иодата 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% раствора крахмала). Реакция проводится при постоянной температуре (комнатной), постоянной концентрации иодата калия (раствор А) и переменной концентрации сульфита натрия (раствор Б, табл. 2.1).

Порядок выполнения опыта. Приготовьте, используя мерный цилиндр, раствор Б пяти различных концентраций согласно табл. 2.1.

Возьмите 2 пробирки, в одну из них внесите пипеткой 20 капель раствора А, в другую из стакана №1 – 20 капель раствора Б (первый вариант концентрации). Быстро слейте растворы и одновременно включите секундомер (в процессе опыта пробирку не встряхивайте). В момент появления синего окрашивания выключите секундомер. Данные внесите в табл. 2.1. Затем, в том же порядке выполните 2-, 3-, 4- и 5-й варианты опыта. Для каждого варианта рассчитайте относительную скорость процесса ($1/\tau$, с^{-1}) и внесите в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Номер стакана	Объём, мл		Относительная концентрация раствора Б (нормальность)	Время τ , с	Относительная скорость реакции $V = 1/\tau$, с^{-1}
	Раствор Б	Дистил. 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		

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

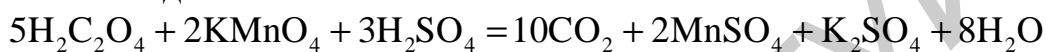
1. Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, откладывая по оси абсцисс относительную концентрацию раствора сульфита натрия, по оси ординат – относительную скорость реакции.

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

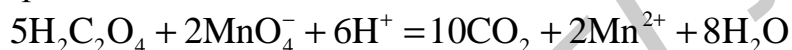
3. Сделайте вывод о влиянии концентрации на скорость реакции. Какой кинетический закон устанавливает зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ? Подтверждает ли полученный результат выполнение этого закона для исследуемой реакции?

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



или 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. 2.2).

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 сливания растворов). Охладите полученные смеси на воздухе (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°C 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. 2.2.

Таблица 2.2

Номер опыта	Температура t , $^\circ\text{C}$	Время от начала реакции до конца, τ , с	Относительная скорость реакции $v = 1/\tau$, с^{-1}
1	30		
2	40		

3	50		
4	60		

Затем в той же последовательности выполните 2 – 4-й варианты опыта при температурах 40 °С, 50 °С, 60 °С. Для каждого варианта рассчитайте относительную скорость реакции ($1/\tau$, с^{-1}) и данные внесите в табл. 2.2.

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

1. Рассчитайте температурный коэффициент в интервалах: 30 – 40 °С ($u_{40^\circ\text{C}}/u_{30^\circ\text{C}}$), 40 – 50 °С ($u_{50^\circ\text{C}}/u_{40^\circ\text{C}}$), 50 – 60 °С ($u_{60^\circ\text{C}}/u_{50^\circ\text{C}}$), 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.

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 прилейте в пробирки одинаковые объемы (по 2 – 3мл) 10 %-ного 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 и 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

Смещение химического равновесия можно наблюдать 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 на 4 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. 2.3.

Таблица 2.3

Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление)	Направление смещения равновесия ($\rightarrow, \leftarrow, D$)
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, и какой реакции (прямой или обратной) при каждом указанном (табл. 2.3) изменении концентрации веществ? К чему это приведет?
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 иода с крахмалом образуется вещество сложного состава – иодокрахмал, синего цвета. Реакцию можно представить схемой



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 её в стакан с горячей водой. Затем охладите её до комнатной температуры (под проточной водой), наблюдая в обоих случаях за изменением окраски растворов и сравнивая её 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.

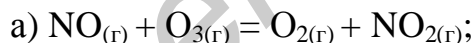
2. Подтверждает ли установленное в ходе опыта изменение скорости реакций принцип Ле Шателье?

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 вопросы

1. Запишите выражение ЗДМ для реакций:



Как надо изменить для реакции (а) объем, для реакции (б) давление, чтобы скорость этих реакций увеличилась в 9 раз? Ответ подтвердите расчетами.

2. Вычислите энергию активации, если для некоторой реакции константа скорости при 820 К равна $2,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, а при 900 К – $1312 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Проверьте для данного примера на основании соответствующих расчетов применимость правила Вант-Гоффа.

3. Константа равновесия реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2NO_{2(г)}$ при температуре 767 К равна 2,2. Рассчитайте значение K_C этой реакции при 298 К, если равновесные концентрации веществ равны (моль/л): 0,8 (NO); 0,4 (O_2); 3,2 (NO_2) и установите направление смещения равновесия в системе при понижении температуры. Какая это реакция экзо- или эндотермическая? Как повлияет понижение давления в системе на смещение равновесия и численное значение константы равновесия данной реакции?

Литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.
2. Фролов, В. В. Химия / В. В. Фролов. – М. : Высш. шк., 1986.
3. Забелина, И. А. Методическое пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным работам по курсу «Химия». В 2 ч. Ч. 1 / И. А Забелина, Л. В. Ясюкевич. – Минск : БГУИР, 1998.
4. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2006.

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 ним относятся водные растворы кислот, оснований и солей, а также расплавы многих солей, оксидов, оснований, гидридов s-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. 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. Количественные характеристики процессов диссоциации

Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты

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

$$a = \frac{N}{N_0}. \quad (3.1)$$

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 a зависит от природы растворенного вещества, температуры, концентрации раствора и принимает значение, меньше или равное

единице. По значению a все электролиты условно делят на сильные ($a \approx 1$) и слабые ($a \ll 1$).

К сильным электролитам принадлежат 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 щелочно-земельных 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, $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$. Вследствие высокой концентрации заряженных частиц в значительной степени проявляются силы меж-

ионного 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

$$a_{\pm} = f_{\pm} C_{\pm}. \quad (3.2)$$

Приближенно коэффициент активности можно вычислить по формуле

$$\lg f_{\pm} = -0,5 Z^2 \sqrt{I}, \quad (3.3)$$

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

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2. \quad (3.4)$$

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

$$C_{\pm} = n a C_M, \quad (3.5)$$

где n – число ионов данного вида, на которое распадается одна молекула вещества при диссоциации.

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

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



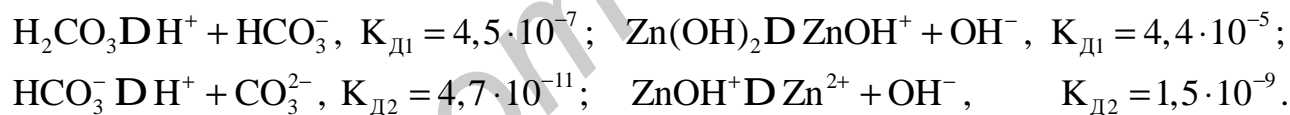
Применив к уравнению закон действующих масс, запишем выражение для константы равновесия (K_C) или в данном случае константы диссоциации (K_D):

$$K_C = K_D = \frac{C_{A^+}^m C_{B^-}^n}{C_{A_m B_n}}, \quad (3.7)$$

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 приложении (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**, слабые основания многозарядных металлов – **основные соли**.

Взаимосвязь между K_D и a устанавливается законом разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{a^2 C_M}{1-a}, \quad (3.8)$$

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

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

$$K_D = a^2 C_M \quad \text{или} \quad a = \sqrt{K_D / C_M}. \quad (3.9)$$

Из соотношения (3.9) 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 (3.9) определяется по формуле

$$C_{\pm} = a C_M = \sqrt{K_D C_M}, \text{ моль/л.} \quad (3.10)$$

Равновесие в растворах электролитов, как и всякое 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.

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_D и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ дает новую постоянную, называемую константой воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) или ионным произведением воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_D \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}. \quad (3.11)$$

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

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}. \quad (3.12)$$

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

$$pH = -\lg C_{H^+}. \quad (3.13)$$

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

$$pOH = -\lg C_{OH^-}. \quad (3.14)$$

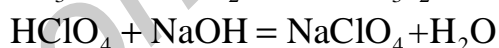
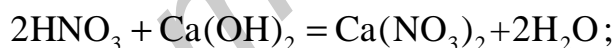
Тогда при 298 К: $pH = pOH = 7$ – нейтральная среда; $0 < pH < 7$ – кислая среда; $7 < pH < 14$ – щелочная среда.

$$pH + pOH = 14. \quad (3.15)$$

1.2. 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 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:



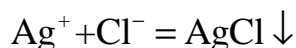
выражаются одним и тем же ионно-молекулярным уравнением



из которого следует: 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.

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, по аниону, по 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 гидролиза следует вначале записывать в ионно-молекулярной форме как процесс взаимодействия гидролизующегося иона с молекулой воды.

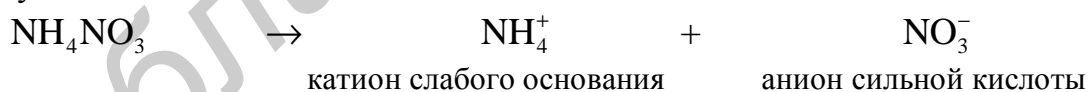
5. Реакция гидролиза в молекулярной форме должна соответствовать ионно-молекулярному уравнению конкретной стадии гидролиза.

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

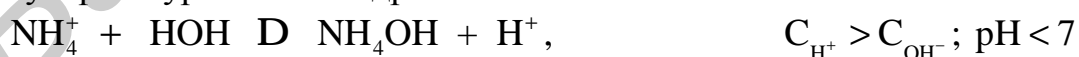
Гидролиз по катиону. Ему подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (NH_4Br , $ZnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $FeSO_4$ и др.). Среда раствора кислая ($pH < 7$).

Например, при растворении в воде соли NH_4NO_3 она гидролизуеться. Составим уравнение гидролиза этой соли, 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, характер среды меняется.

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 ($\text{pH} > 7$).

Составим уравнение гидролиза соли KCN:

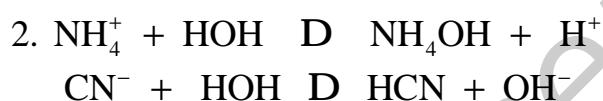
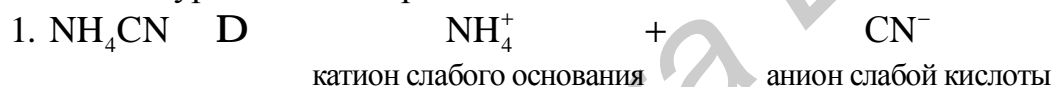


К аниону CN^- из воды присоединяется H^+ , образуя слабую кислоту HCN, в растворе возрастает концентрация ионов гидроксида OH^- , характер среды меняется.



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 (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 :

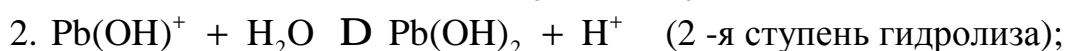
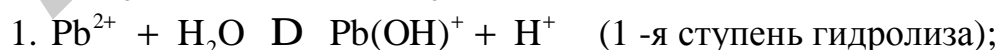


Оба процесса усиливают друг друга за счет связывания ионов H^+ и OH^- в молекулы H_2O , поэтому такие соли практически гидролизуются нацело.



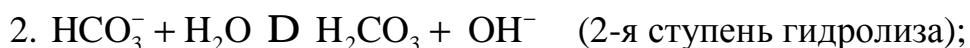
В данном случае реакция раствора будет слабощелочной, поскольку константа диссоциации гидроксида аммония ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) несколько больше константы диссоциации синильной кислоты ($K_{\text{HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10}$), т.е. основание более сильный электролит, чем кислота.

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:



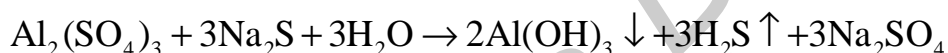
Гидролиз многозарядного аниона:





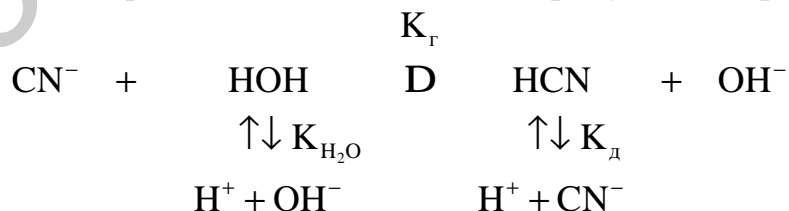
Основные или кислотные остатки, образующиеся на первой ступени гидролиза, являются более слабыми электролитами, чем основания и кислоты, образующиеся на последующих ступенях гидролиза, что обуславливает преимущественность протекания первой ступени процесса. Кроме того, протеканию 2-й ступени гидролиза 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 имеет место, 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:



Количественные характеристики гидролиза. Количественной оценкой гидролиза являются степень и константа гидролиза. **Константа гидролиза** (K_Γ) – константа равновесия процесса гидролиза. В выражение константы записывают концентрации ионов и молекул, участвующих в равновесии за исключением концентрации воды ($C_{\text{H}_2\text{O}}$), 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:

$$\text{при гидролизе по аниону } K_\Gamma = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}} \text{ кисл}} \quad (K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \text{ при } 298 \text{ К}), \quad (3.16)$$

$$\text{при гидролизе по катиону} \quad K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д осн}}}, \quad (3.17)$$

$$\text{при гидролизе по аниону и по катиону} \quad K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дкисл}} K_{\text{д осн}}}. \quad (3.18)$$

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

$$K_{\Gamma_1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д2 кисл}}}, \quad K_{\Gamma_2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д1 кисл}}}, \quad K_{\Gamma_1} > K_{\Gamma_2}, \quad (3.19)$$

где $K_{\text{д1 кисл}}$ и $K_{\text{д2 кисл}}$ – константы диссоциации кислоты по 1-й и 2-й ступени (табл. П.1).

Степень гидролиза (h) – отношение концентрации ионов, подвергшихся гидролизу, к общему числу ионов, способных гидролизироваться и определяющихся 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

$$K_{\Gamma} = h^2 C_{\text{M}} \quad \text{или} \quad h = \sqrt{K_{\Gamma} / C_{\text{M}}}. \quad (3.20)$$

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

Глубина протекания гидролиза зависит от:

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 (3.20), 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^- .

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

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = h C_{\text{M}}; \quad (3.21)$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}, \quad \text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}, \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (3.22)$$

2. Экспериментальная часть

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

Для выполнения опыта используйте прибор, представленный на рис. 3.1.

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.

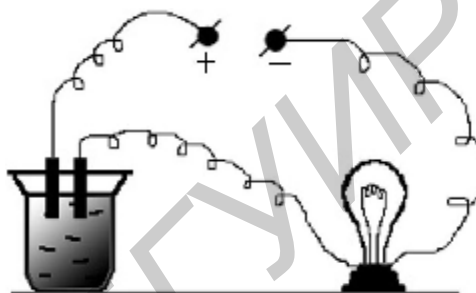


Рис. 3.1. Схема для наблюдения электропроводности растворов

Повторите опыт в той же последовательности с 1 М растворами сахара, KOH, NaNO₃ (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 сделайте заключение об электропроводности исследуемых растворов. Какие из испытанных веществ являются электролитами? Указанным выше способом исследуйте электропроводность 1 М растворов CH₃COOH и NH₄OH (объемы используемых растворов 150 мл). К сильным или слабым электролитам относятся гидроксид аммония и уксусная кислота? Слейте 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 сливании растворов соль ацетат аммония NH₄CH₃COO?

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 ($K_{\text{д}}$).
3. Сделайте общий вывод о зависимости степени диссоциации от природы электролита.

2.2. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита

2.2.1. Влияние разбавления раствора на степень электролитической диссоциации

Для проведения опыта используйте прибор, представленный на рисунке 3.1. 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 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.

2.2.2. Влияние введения одноименных ионов на степень диссоциации слабых электролитов

а) Налейте в 2 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?

б) 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

2.3.1. 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 лакмуса от добавления каждой соли? (Растворы солей оставьте для сравнения цвета растворов в следующем опыте.)

При оформлении анализа результатов опыта 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 пояснить с позиций принципа смещения равновесия гидролиза.

2.3.2. Гидролиз карбоната натрия

Налейте в пробирку 4–5 мл дистиллированной воды, добавьте 3–4 капли лакмуса, внесите в нее 1–2 микрошпателя соды 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? (Сравнение проводите с цветом раствора в контрольной пробирке предыдущего опыта.)

При оформлении анализа результатов опыта 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 уравнение 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 пояснить 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 ответьте на вопросы:

1. Какая среда должна быть в растворе этой соли? Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнение 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 $Al_2(SO_4)_3$ 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 вопросы

1. Вычислите концентрацию цианид-ионов в 0,1 М растворе синильной кислоты HCN. Как изменится концентрация этих же ионов, если pH раствора HCN будет равен 3?

2. Одинаковы ли значения pH растворов KOH и NH_4OH одинаковой концентрации, равной 0,01 М? Ответ обосновать уравнением диссоциации и расчетами.

3. Запишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения ступенчатого гидролиза $CuSO_4$ и Na_3PO_4 . Как избежать гидролиза этих солей при приготовлении их водных растворов? Ответ пояснить с позиций принципа смещения равновесия гидролиза.

4. Рассчитайте pH 0,5 М раствора $AlCl_3$, учитывая только первую ступень гидролиза.

Литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.
2. Любимова, Н. Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии / Н. Б. Любимова. – М. : Высш. шк., 1990.
3. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2006.

Лабораторная работа №4

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

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

1. Теоретическая часть

1.1. Степень окисления

Химическая природа элемента определяется способностью его атома отдавать или присоединять электроны, которая количественно характеризуется величиной электроотрицательности (ЭО):

$$\text{ЭО} = 1/2(I + E),$$

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 0, 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 (ОВР) реакции – 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 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.

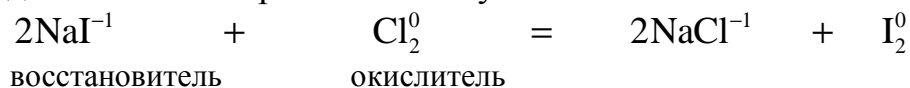
Окислитель и восстановитель реагируют между собой в отношении их окислительно-восстановительных эквивалентов. **Эквивалентом окислителя (восстановителя)** называется количество окислителя (восстановителя), приходящееся на один присоединенный (отданный) электрон. В соответствии с этим **эквивалентная масса окислителя (восстановителя)** равна его мольной

массе, деленной на число электронов, которое присоединяет (отдает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции.

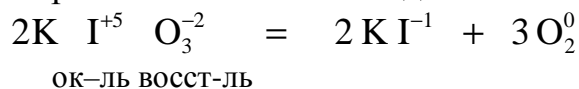
1.3. Классификация реакций окисления-восстановления

Окислительно-восстановительные реакции принято подразделять на 3 типа.

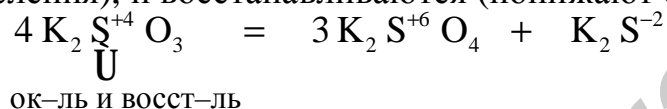
1. Межмолекулярные, в которых атомы окислителя и восстановителя находятся в составе разных молекул:



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):



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.

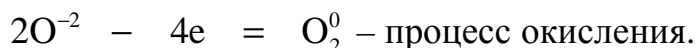
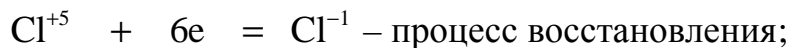
Метод электронного баланса основан на сопоставлении степеней окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции.

Например, в реакции

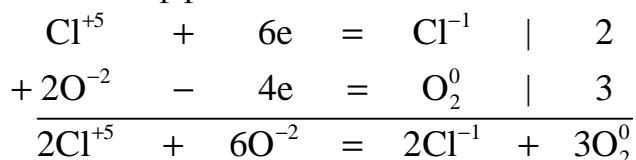


степени окисления изменяются у хлора и кислорода. Восстановление хлора связано с присоединением им электронов, отданных кислородом. Этот процесс

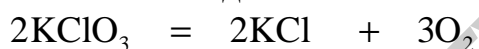
перераспределения электронов может быть выражен электронными уравнениями



Для подведения общего электронного баланса необходимо первое уравнение умножить на 2, второе – на 3 и просуммировать правую и левую часть 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 щелочных средах – 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 **электронно-ионным 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.

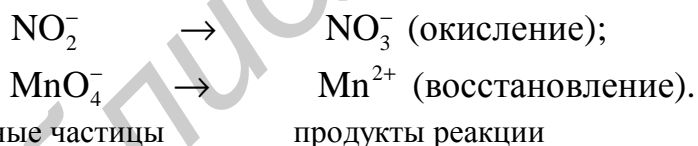
1. Составим схему химической реакции (напишем формулы исходных веществ и продуктов реакции), укажем степень окисления только тех элементов, которые ее изменяют в ходе реакции:



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.

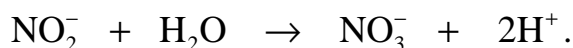


3. Запишем ионные схемы процессов окисления и восстановления:

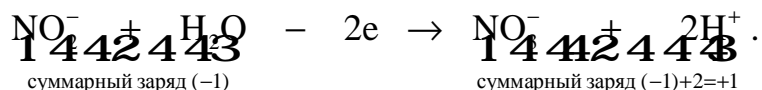


В каждом из этих частных уравнений необходимо осуществить материальный и электронный балансы. **В первую очередь проверяем баланс атомов элементов, изменяющих степень окисления:** число атомов азота и марганца в правой и левой частях одинаково. Чтобы уравнивать число атомов кислорода, необходимо использовать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

4. **В левой части процесса окисления** имеем 2 атома кислорода, в правой – 3. Следовательно, согласно правилу, в левую часть необходимо добавить 1 молекулу воды, а в правую – 2 иона H^+ . Ионно-молекулярное уравнение процесса окисления примет вид



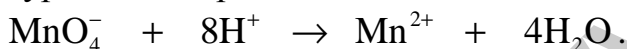
5. Учитываем закон электронейтральности: суммарный заряд частиц в левой части каждой полуреакции должен быть равен суммарному заряду частиц в правой части:



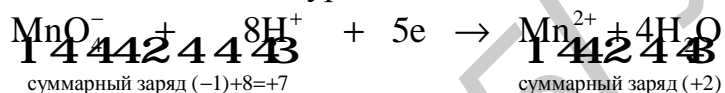
Очевидно, для того чтобы заряды в левой и правой частях уравнения были равны, нужно произвести вычитание двух электронов (*подсчет зарядов обязательно начинать с продуктов реакции*).

6. В левой части процесса восстановления имеем 4 атома кислорода, а в правой кислород отсутствует. Следовательно, согласно правилу, к правой части уравнения необходимо добавить 4 молекулы воды, а к левой – 8 ионов H^+ .

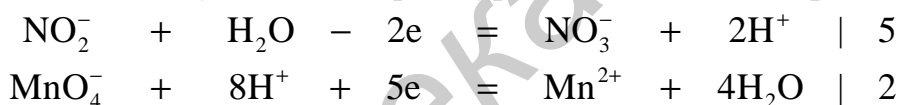
Ионно-молекулярное уравнение процесса восстановления примет вид



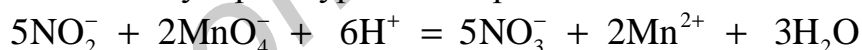
Проведем зарядовый баланс в полуреакции восстановления



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:

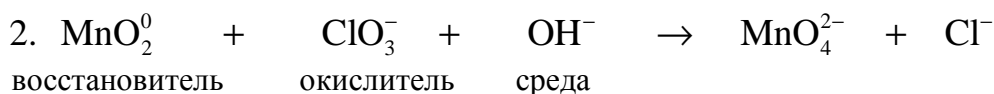
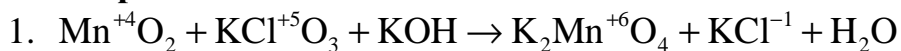


9. Исходя из взятых для реакции веществ и руководствуясь ионно-молекулярным уравнением, **определим ионы, не подвергшиеся изменению** в процессе реакции (2K^+ и SO_4^{2-}), и из совокупности всех ионов (подвергшихся и не подвергшихся изменению до и после реакции) составляем молекулярное уравнение

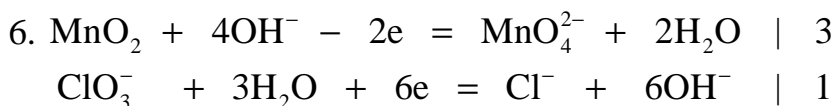
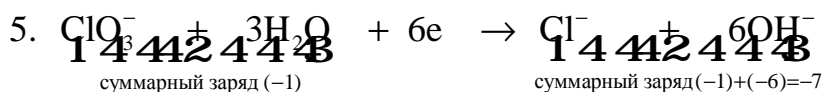
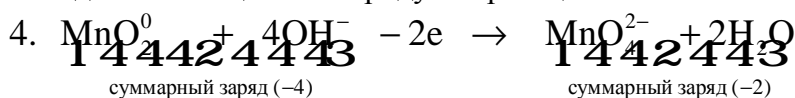


Ход рассуждений аналогичен при составлении уравнений реакций, протекающих в щелочной и нейтральной средах.

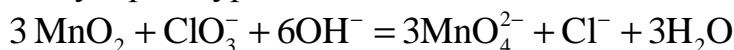
Щелочная среда:



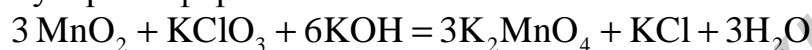
исходные частицы продукты реакции



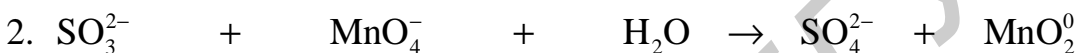
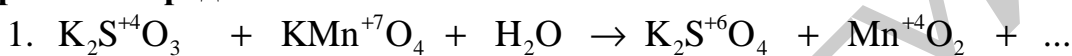
7. Ионно-молекулярное уравнение имеет вид



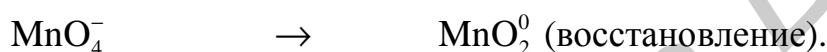
8. В молекулярной форме



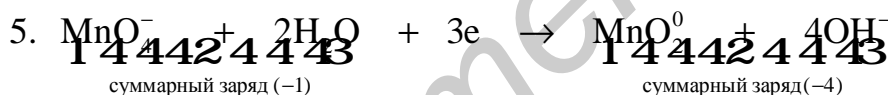
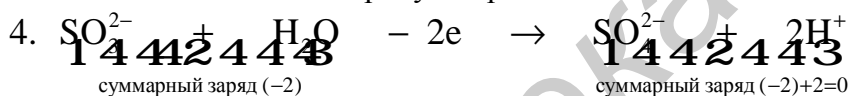
Нейтральная среда:



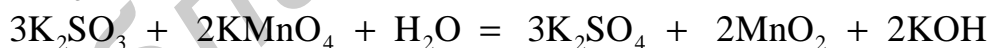
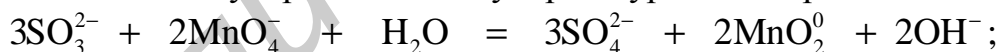
восстановитель окислитель среда



исходные частицы продукты реакции



7. Ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции имеют 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 и почему? Элементарные ионы металлов и почему?

2.2. Влияние среды на характер протекания окислительно-восстановительных реакций

2.2.1. 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 электронно-ионный метод, составьте частные уравнения процессов окисления и восстановления, указав окислитель и восстановитель, напишите полные молекулярные уравнения. Укажите тип ОВР.

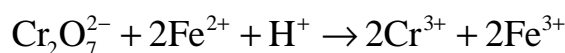
3. Чем объясняется различие продуктов при взаимодействии одних и тех же веществ?

2.2.2. 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 Fe^{3+} .

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания:

1. Объясните изменение окраски раствора. Используя электронно-ионную схему процесса, укажите окислитель и восстановитель



2. Используя электронно-ионный метод, напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения исследуемой реакции. Укажите тип ОВР.

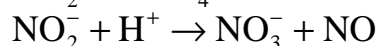
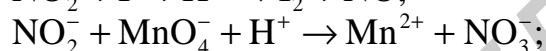
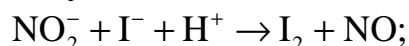
2.3. Окислительно-восстановительная двойственность нитрит-иона NO_2^-

(Опыт проводится под тягой) 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 иодистого калия KI , во вторую – 1–2 мл перманганата калия KMnO_4 . Что наблюдаете?

При оформлении анализа результатов опыта 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 электронно-ионный 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?

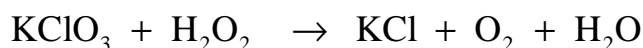
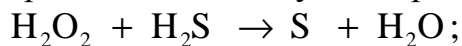
5. Определите окислительный и восстановительный эквиваленты нитрита натрия в исследуемых реакциях.

3. Контрольные вопросы

1. Сколько молей H_2SO_4 необходимо взять для окисления меди в реакции, протекающей по уравнению



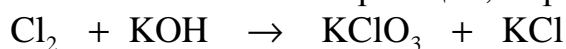
2. Напишите полные молекулярные уравнения следующих реакций, составив при этом частные уравнения процессов окисления и восстановления. Определите, какую роль играет в каждом случае перекись водорода:



3. Используя электронно-ионный метод, составьте полное молекулярное уравнение реакции, учитывая, что восстановитель содержит два окисляющихся элемента.



4. Чему равен окислительный эквивалент в реакции, выраженной уравнением



Используя электронно-ионный метод, составьте полное молекулярное уравнение реакции. К какому типу ОВР относится данная реакция?

Литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.
2. Боднаръ, И. В. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу «Физическая химия» / И. В. Боднаръ, А. П. Молочко, Н. П. Соловей. – Минск : БГУИР, 1995.
3. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2006.

Библиотека БГУИР

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 298 К

Название кислоты	Формула	Название солей	Сила кислоты, значение K_d	Название основания	Формула	Сила основания, значение K_d
Азотистая	HNO_2	Нитриты	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Аммония гидроксид	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Ортоборная	H_3BO_3	Ортобораты	$5,8 \cdot 10^{-10}$	Серебра гидроксид	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Метаборная	HBO_2	Метабораты	$7,5 \cdot 10^{-10}$	Свинца гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 \ 9,6 \cdot 10^{-4}$
Бромноватистая	HOBr	Гипобромиты	$2,1 \cdot 10^{-9}$			$K_2 \ 3,0 \cdot 10^{-8}$
Иодноватистая	HOI	Гипоидиты	$2 \cdot 10^{-11}$	Марганца гидроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$K_2 \ 4,0 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная	HCOOH	Формиаты	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Цинка гидроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_1 \ 4,4 \cdot 10^{-5}$
Селеноводородная	H_2Se	Селениды	$K_1 \ 1,7 \cdot 10^{-4}$			$K_2 \ 1,5 \cdot 10^{-9}$
			$K_2 \ 1,0 \cdot 10^{-11}$	Железа (III) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_2 \ 1,8 \cdot 10^{-11}$
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты	$K_1 \ 1,6 \cdot 10^{-2}$			$K_3 \ 1,4 \cdot 10^{-12}$
			$K_2 \ 6,3 \cdot 10^{-6}$	Кобальта гидроксид	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$K_2 \ 4,0 \cdot 10^{-5}$
Сероводородная	H_2S	Сульфиды	$K_1 \ 6,0 \cdot 10^{-3}$	Железа (II) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K_2 \ 1,3 \cdot 10^{-4}$
			$K_2 \ 1,0 \cdot 10^{-14}$	Алюминия гидроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_3 \ 1,4 \cdot 10^{-9}$
Теллуристая	H_2TeO_3	Теллуриты	$K_1 \ 3,0 \cdot 10^{-3}$	Меди гидроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_2 \ 3,4 \cdot 10^{-7}$
			$K_2 \ 2,0 \cdot 10^{-6}$	Никеля гидроксид	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$K_2 \ 2,5 \cdot 10^{-5}$
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты	$K_1 \ 4,5 \cdot 10^{-7}$	Кадмия гидроксид	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$K_2 \ 5,0 \cdot 10^{-3}$
			$K_2 \ 4,7 \cdot 10^{-11}$	Хрома гидроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K_3 \ 1,0 \cdot 10^{-10}$
Уксусная	CH_3COOH	Ацетаты	$1,8 \cdot 10^{-5}$			
Хлорноватистая	HOCl	Гипохлориты	$5,0 \cdot 10^{-8}$			
Фосфорная	H_3PO_4	Ортофосфаты	$K_1 \ 7,5 \cdot 10^{-3}$			
			$K_2 \ 6,2 \cdot 10^{-8}$			
			$K_3 \ 2,2 \cdot 10^{-13}$			
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	$K_1 \ 5,4 \cdot 10^{-2}$			
			$K_2 \ 5,4 \cdot 10^{-2}$			

Учебное издание

Ясюкевич Людмила Владимировна

ХИМИЯ

Лабораторный практикум

для студентов специальностей

I-41 01 02 «Микро- и нанoeлектронные технологии и системы»,

I-41 01 03 «Квантовые информационные системы»,

I-36 04 01 «Электронно-оптические системы и технологии»

всех форм обучения

Редактор Т. П. Андрейченко

Корректор Е. Н. Батурчик

Подписано в печать 14.01.2008.

Гарнитура «Таймс».

Уч.-изд. л. 2,7.

Формат 60×84 1/16.

Печать ризографическая.

Тираж 300 экз.

Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 3,02.

Заказ 262.

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0056964 от 01.04.2004. ЛП №02330/0131666 от 30.04.2004.
220013, Минск, П. Бровки, 6