

Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации
Красноярская государственная архитектурно – строительная академия

ОБЩАЯ ХИМИЯ
Методические указания к лабораторным работам
для студентов первого курса всех специальностей
Часть 1

Красноярск, 2008

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1.
ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Цель работы: ознакомиться со способами выражения концентрации растворов; научиться определять концентрацию раствора, приобрести навыки приготовления растворов заданной концентрации.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Раствором называется многокомпонентная гомогенная система переменного состава. Растворы могут быть газовыми, жидкими и твердыми. Обычно термин "раствор", не содержащий уточнений, относится к жидкой гомогенной системе.

Раствор состоит из растворителя и растворенного вещества. Растворителем обычно называют тот компонент раствора, содержание которого больше. Относительное содержание компонентов раствора характеризуется его концентрацией.

Существуют следующие способы выражения концентрации.

Процентная концентрация $C\%$ или массовая доля растворенного вещества показывает, сколько весовых частей растворенного вещества содержится в 100 весовых частях раствора, единица измерения - %.

$$C\% = \frac{m}{g} \cdot 100$$

где m - масса растворенного вещества, г;

g - масса раствора, г.

Молярная концентрация C_M показывает число молей растворенного вещества в 1 л раствора, единица измерения - моль/л.

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}$$

где m - масса растворенного вещества, г;

M - молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V - объем раствора, мл.

Эквивалентная или нормальная концентрация C_H показывает число эквивалентных масс растворенного вещества в 1 л раствора, единица измерения - моль/л.

$$C_H = \frac{m \cdot 1000}{\mathcal{E} \cdot V}$$

где m - масса растворенного вещества, г;

\mathcal{E} - эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;

V - объем раствора, мл.

Титр раствора T показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора, единица измерения - г/мл.

Важной характеристикой раствора является его плотность d , единицы измерения - г/мл, кг/м³.

$$d = \frac{m}{V}$$

где m - масса раствора, г;

V - объем раствора, мл.

В справочниках приводятся соотношения между плотностями некоторых растворов и их концентрациями.

При химических расчетах часто приходится переходить от одного способа выражения концентрации к другому. Рассмотрим принцип пересчета концентраций на примерах.

Пример 1.

Пересчитать 20 %-ный раствор серной кислоты плотностью 1,145 г /мл на молярную и нормальную концентрации. Определить титр этого раствора.

Решение.

Находим содержание серной кислоты в 1 л (1000 мл) раствора:

$$m = \frac{C\% \cdot 1000 \cdot d}{100} = 229 \text{ г.}$$

Определяем нормальность раствора:

$$C_H = \frac{m \cdot 1000}{\text{Э} \cdot 1000} = \frac{229}{49} = 4,62 \text{ моль / л.}$$

Рассчитываем молярность раствора:

$$C_M = \frac{m}{M} = \frac{229}{98} = 2,31 \text{ моль / л.}$$

Находим титр:

$$T = \frac{m}{1000} = 0,229 \text{ г / мл.}$$

Пример 2.

Рассчитать процентную концентрацию 2 н раствора NaOH плотностью 1,08 г/мл.

Решение.

Определяем массу растворенного вещества в 1 л раствора:

$$m = C_H \cdot \text{Э} = 2 \cdot 40 = 80 \text{ г.}$$

Находим процентную концентрацию раствора:

$$C\% = \frac{m}{d \cdot 1000} \cdot 100 = \frac{80}{1,08 \cdot 10} = 7,4\%.$$

Оборудование и реактивы: мерный цилиндр, ареометр, конические колбы на 100 мл, мерная колба на 100 мл, пипетки, капельницы с индикатором метиловым оранжевым, бюретка, титрованный раствор NaOH ($C_H = 0,1$), раствор серной кислоты.

ХОД РАБОТЫ

Опыт 1. Определение процентной концентрации раствора с помощью ареометра. Приготовление

раствора заданной нормальной концентрации.

а) Требуется с помощью ареометра и справочных данных определить $C\%$ имеющегося в лаборатории раствора серной кислоты. Для этого налейте исходную кислоту в цилиндр, осторожно опустите туда ареометр, чтобы он не касался дна и стенок цилиндра. Отметьте деление шкалы ареометра, совпадающее с нижним мениском жидкости в цилиндре. Это и есть плотность данного раствора (ρ). По табл.1 определите процентную концентрацию данного раствора кислоты.

Таблица 1

| $C\%$ | $\rho, \text{г/мл}$ | $C\%$ | $\rho, \text{г/мл}$ | $C\%$ | $\rho, \text{г/мл}$ | $C\%$ | $\rho, \text{г/мл}$ | $C\%$ | $\rho, \text{г/мл}$ |
|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|
| 0 | 0,998 | 6 | 1,038 | 16 | 1,109 | 40 | 1,303 | 76 | 1,681 |
| 1 | 1,005 | 7 | 1,045 | 19 | 1,132 | 46 | 1,357 | 82 | 1,749 |
| 2 | 1,012 | 8 | 1,052 | 22 | 1,155 | 52 | 1,415 | 88 | 1,802 |
| 3 | 1,018 | 9 | 1,059 | 25 | 1,178 | 58 | 1,477 | 94 | 1,831 |
| 4 | 1,025 | 10 | 1,066 | 31 | 1,227 | 64 | 1,542 | 97 | 1,836 |
| 5 | 1,032 | 13 | 1,087 | 34 | 1,252 | 70 | 1,611 | 100 | 1,840 |

Если измеренное значение плотности не совпадает с табличным, то значение концентрации находят методом интерполяции, считая зависимость плотности от концентрации линейной.

Допустим, найденная плотность равна 1,165. В табл.1 даны плотности 1,155, что соответствует концентрации серной кислоты 22 %, и 1,178 (25 %-ная концентрация).

Находим, что в указанных пределах при изменении концентрации на 3 % плотность раствора меняется на 0,023. Наш раствор отличается от 22 %-ного по плотности на 0,01.

Составляем пропорцию: 3,0 % - 0,023,

X - 0,01.

X = 1,3 %.

Исходный раствор содержал 22 + 1,3 = 23,3 % серной кислоты. Рассчитайте, сколько мл этой кислоты надо взять для приготовления 100 мл 0,1 н раствора.

Пример.

Сколько мл 20 %-ной азотной кислоты нужно взять для приготовления 500 мл 0,1 н раствора? Плотность 20 %-ного раствора равна 1,054 г/мл.

Находим массу кислоты в 500 мл 0,1 н раствора:

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{\varepsilon \cdot C_H \cdot V}{1000} = \frac{83 \cdot 0,1 \cdot 500}{1000} = 3,15 \text{ г.}$$

Это же количество кислоты должно содержаться в V' мл исходного 20 %-ного раствора. Из пропорции

m_{HNO_3} содержится в V' мл раствора,

$C\%$ содержится в $\left(\frac{100}{d}\right)$ мл раствора

$$V = \frac{m \cdot 100}{C\% \cdot d} = \frac{3,15 \cdot 100}{20 \cdot 1,054} = 15 \text{ мл.}$$

б) Требуется приготовить 100 мл 0,1 н раствора серной кислоты из имеющегося раствора серной кислоты, концентрация которого определена с помощью ареометра.

После определения процентной концентрации имеющегося раствора и расчета его объема, необходимого для приготовления 100 мл 0,1 н раствора, в мерную колбу на 100 мл налейте около 50 мл

дистиллированной воды, отмерьте пипеткой рассчитанный объем исходной кислоты и перелейте его в мерную колбу. Перемешайте жидкость в колбе, охладите и долейте воды до метки, добавляя воду по каплям из пипетки. Тщательно перемешайте приготовленный раствор кислоты и сохраните его для опыта 2.

Опыт 2. Определение концентрации раствора кислоты методом титрования с индикатором.

Определение нормальности и титра раствора кислоты основано на реакции нейтрализации ее раствором щелочи точно установленной концентрации (так называемым титрованным раствором). Сам процесс называется титрованием.

Титрование заключается в том, что к определенному объему исследуемого раствора приливают из бюретки титрованный раствор до полного взаимодействия. Определяют точный объем пошедшего на реакцию титрованного раствора. Реакция должна идти строго количественно, т.е. чтобы после реакции не осталось избытка ни одного из реагирующих веществ. Окончание реакции (точка эквивалентности) определяется с помощью индикаторов - веществ, которые в момент окончания реакции меняют свою окраску. Для разных реакций применяют разные индикаторы.

Растворы одинаковой нормальности реагируют в равных объемах (закон эквивалентов). При разных нормальностях эти растворы реагируют между собой в объемах, обратно пропорциональных их нормальностям:

$$\frac{(C_H)_K}{(C_H)_{Щ}} = \frac{V_{Щ}}{V_K},$$

где $C_{нк}$ и $C_{нщ}$ - нормальности кислоты и щелочи;

V_K и $V_{щ}$ - объемы растворов кислот и щелочей.

Зная какие-либо три величины этого уравнения, легко определить четвертую.

В бюретку на 25-50 мл налейте титрованный раствор щелочи $C_H = 0,1$. Кончик бюретки должен быть заполнен раствором. Доведите уровень жидкости в бюретке до нуля. Отсчет следует вести по нижнему уровню мениска. Пипетку сполосните приготовленным раствором кислоты, затем отберите ею 5 мл этого раствора, перелейте его в чистую коническую колбу для титрования (емкость 50-100 мл) и прибавьте немного воды, доведя объем раствора до 8-10 мл. Внесите в раствор одну каплю индикатора метилового оранжевого.

Проведите ориентировочный опыт. Для этого прибавляйте из бюретки в колбу с кислотой по 0,5 мл щелочи, все время перемешивая жидкость вращением колбы. Конец реакции определяется по изменению окраски раствора от розового до желтого. Отсчитайте объем израсходованной щелочи с точностью до 0,1 мл.

Повторите титрование еще три раза, но более точно. Для этого последние порции щелочи прибавляйте по каплям до тех пор, пока от прибавления одной капли раствора щелочи не произойдет изменение окраски раствора. Объем израсходованной на титрование щелочи отсчитывают с точностью до 0,05 мл.

Перед каждым титрованием колбу для кислоты необходимо мыть и ополаскивать дистиллированной водой. Из полученных данных, которые не должны различаться между собой более, чем на 0,1 мл (первый замер не учитывается, как ориентировочный), берут среднее.

Результаты опыта запишите в табл.2.

Таблица 2

| Титрование | Объем взятого раствора кислоты, мл | Объем израсходованного | Среднее значение объема щелочи, мл |
|------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| | | | |

| | | раствора щелочи, мл | |
|------------------|------|---------------------|------|
| 1-ое определение | 5,00 | 5,20 | 5,25 |
| 2-ое определение | 5,00 | 5,30 | |
| 3-е определение | 5,00 | 5,25 | |

Рассчитайте нормальность, титр и процентную концентрацию приготовленного раствора кислоты. Сравните нормальность приготовленного раствора кислоты с той, которая была задана, и определите относительную ошибку, допущенную при приготовлении раствора.

Относительную ошибку Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta = \frac{0,1 - C_H^x}{0,1} \cdot 100,$$

где 0,1 - заданная нормальная концентрация раствора;

C_H^x - нормальная концентрация раствора, найденная титрованием.

Опыт 3. Приготовление раствора заданной процентной концентрации.

Требуется приготовить 150 г 3 %-ного раствора NaCl.

Для приготовления требуемой массы раствора заданной процентной концентрации необходимо рассчитать массы растворенного вещества и растворителя.

Пример. Сколько г NaCl и воды требуется для приготовления 1 кг 7 %-ного раствора?

По определению С %'в 100 г 7 %-ного раствора содержится 7 г растворенного вещества. Соответственно в 1 кг такого раствора должно содержаться 70 г растворенного вещества NaCl. Так как общая масса раствора (растворителя и растворенного вещества) 1 кг, масса растворителя (воды) составит: 1000 г - 70 г = 930 г. Поэтому для приготовления 1 кг 7 %-ного раствора NaCl потребуется 70 г NaCl и 930 воды.

Рассчитайте, сколько г NaCl и воды необходимо для приготовления 150 г 3 %-ного раствора NaCl.

Расчетное число г NaCl отвесьте на лабораторных весах с точностью 0,1 г. Внесите навеску NaCl в коническую колбу объемом 250 мл. Так как при нормальных условиях (н.у.) плотность d воды 1 г/мл, масса воды в г и ее объем в мл численно совпадают. Отмерьте мерным цилиндром объем воды, численно совпадающий с расчетной массой воды, и перелейте ее в колбу с NaCl. Раствор перемешайте до полного растворения NaCl.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое раствор? Приведите примеры жидкого, газообразного и твердого раствора.
2. Как измеряют плотность раствора?
3. Какие способы выражения концентрации растворов Вы знаете?
4. В чем сущность метода титрования? Для чего служат индикаторы?
5. Плотность 10 %-ного раствора NaCl 1,071 г/мл. Сколько г NaCl необходимо для приготовления 1 л 10 %-ного раствора? Сколько г NaCl требуется для приготовления 1 кг 10 %-ного раствора NaCl?
6. Вычислите титр, нормальность и молярность растворов серной кислоты следующих концентраций: а) 34 %; б) 70 %; в) 96 % (плотности см. в табл.1).
7. На титрование 10 мл 0,122 н раствора каустика пошло 12,2 мл раствора соляной кислоты. Определите нормальную концентрацию кислоты.

8. Какой объем 3,0 н раствора серной кислоты требуется для нейтрализации 8,415 г **КОН**?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель работы: изучить влияние различных факторов (концентрации, температуры, присутствия катализатора, степени измельчения) на скорость реакции.

ТЕОРИТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Химическая кинетика - это учение о скорости химических реакций и ее зависимости от внешних факторов. Скорость химических реакций определяется изменением концентраций веществ в единицу времени:

$$\bar{V} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{или} \quad V = \pm \frac{dC}{dt},$$

\bar{V} - средняя скорость, моль/л·с;

v - истинная скорость, моль/л·с;

C - концентрация вещества, моль/л;

dC - бесконечно малое изменение концентрации;

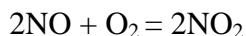
dt - бесконечно малый промежуток времени; .

Δ - знак разности.

Знак (+) берется в том случае, если C - концентрация продуктов реакции; знак (-) - если скорость определяется по изменению концентрации исходных веществ.

Скорость реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, присутствия катализатора и его свойств, степени измельчения твердой фазы, от облучения квантами света и др. факторов.

Количественную характеристику зависимости скорости процесса от концентрации устанавливает закон действующих масс (Гульдберг и Вааге, 1867 г.): "Скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции". Так для реакции



скорость прямого процесса $\bar{V} = \bar{K}[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$ или $\bar{V} = \bar{K} \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$,

скорость обратного процесса $\bar{V} = \bar{K} \cdot [\text{NO}_2]^2$ или $\bar{V} = \bar{K} \cdot C_{\text{NO}_2}^2$,

где K - коэффициент пропорциональности, равный скорости реакции при единичной концентрации вещества. Зависит от природы реагирующих веществ, температуры, способа выражения концентрации, но не зависит от величины концентрации реагирующих веществ.

Для гетерогенных реакций концентрации твердых веществ в уравнение скорости не включаются, так как реакция идет только на поверхности раздела фаз.

Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа (1884 г.): "При повышении температуры на каждые десять градусов скорость реакции возрастает примерно в 2 - 4 раза".

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где V_{t_1} и V_{t_2} - скорости реакции при t_1 и t_2 ;

γ - температурный коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°C .

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса (1889 г.):

$$K = A \cdot e^{-E/RT},$$

где E - энергия активации, кал/моль; Дж/моль;

e - основание натурального логарифма;

A - постоянная, не зависящая от температуры;

R - газовая постоянная.

Для химической реакции необходимо соударение активных молекул, т.е. молекул с повышенным запасом энергии по сравнению со средней. В таких молекулах внутренние связи ослаблены, это и позволяет им легко вступать в реакцию. Минимальная избыточная энергия (по сравнению со средней), которой должны обладать молекулы для того, чтобы было возможно осуществление химического взаимодействия при их столкновении, называется энергией активации. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции. Влияние температуры на скорость реакции объясняется тем, что при повышении температуры резко (в геометрической прогрессии) возрастает число активных молекул.

Одним из методов ускорения химической реакции является катализ, который осуществляется при помощи введения катализаторов, увеличивающих скорость реакции, но не расходуемых в результате ее протекания.

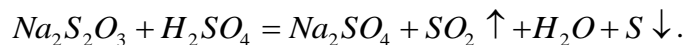
Механизм действия катализатора сводится к уменьшению энергии активации реакции, т.е. к уменьшению разности между средней энергией активных молекул и средней энергией молекул исходных веществ. Скорость химической реакции при этом увеличивается.

Оборудование и реактивы: штатив с пробирками, пипетки, термометры на 50°C - 3 шт., стаканы емкостью 300 мл - 3 шт., секундомер, электрическая плитка, 1 н раствор тиосульфата натрия, 0,5 н раствор серной кислоты, 10 %-ный раствор перекиси водорода, порошок диоксида марганца.

ХОД РАБОТЫ

Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ удобно исследовать на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Выделяющаяся сера вызывает помутнение раствора, которое становится заметным только после того, как концентрация серы достигнет определенной величины.

Время от начала реакции (началом реакции считается момент сливания растворов) до заметного помутнения раствора зависит от скорости реакции: чем больше скорость, тем меньше время.

Приготовьте три раствора различной концентрации. Для этого возьмите три сухие пробирки, внесите в первую 4 капли 1 н раствора тиосульфата натрия и восемь капель воды, во вторую - 8 капель

1 н тиосульфата натрия и 4 капли воды, в третью - 12 капель 1 н раствора тиосульфата натрия. Первую и вторую пробирки осторожно встряхните.

Добавьте в первую пробирку одну каплю 0,5 н раствора серной кислоты, одновременно включите секундомер. Измерьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. То же проделайте со второй и третьей пробирками.

Результаты опыта занесите в табл.1. Постройте график зависимости скорости V (ось ординат) от концентрации C (ось абсцисс). Согласно закону действия масс зависимость скорости от концентрации должна выражаться прямой линией, проходящей через начало координат. Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость реакции.

В три пробирки внесите по 10 капель 1 н раствора тиосульфата натрия, в другие три - по 10 капель 0,5 н раствора серной кислоты и опустите в них пипетки. По одной пробирке с тиосульфатом и серной кислотой поставьте в стакан с водой при комнатной температуре. Остальные попарно поместите в два других стакана с водой, опустите в них термометры, нагрейте один на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше комнатной, другой - выше на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следите за тем, чтобы температура растворов не поднималась выше указанной. Нагрев растворы, одновременно слейте их попарно, тотчас включите секундомер, определите время до начала появления мути. Полученные данные занесите в табл. 2.

Таблица 2

| № | Температура, $^{\circ}\text{C}$ | Промежуток времени от начала отсчета до помутнения τ , с | Скорость реакции $V = \frac{1}{\tau}$ |
|---|---------------------------------|---|--|
| | | | |

Вычислите температурный коэффициент изучаемой реакции. Как изменится скорость химической реакции при повышении температуры на каждые $10\text{ }^{\circ}\text{C}$?

Опыт 3. Влияние катализатора на скорость реакции.

В пробирку внесите 5 - 10 капель 10 %-ного раствора перекиси водорода. Отметьте, что в обычных условиях заметного разложения перекиси водорода не наблюдается. Добавьте в пробирку несколько крупинок диоксида марганца. Наблюдайте энергичное выделение кислорода. Составьте уравнение реакции. В отчете укажите, что называется катализатором, вскройте механизм его действия.

Опыт 4. Влияние величины поверхности соприкосновения веществ на скорость гетерогенной реакции.

а) Взаимодействие карбоната кальция с соляной кислотой.

Приготовьте, два небольших приблизительно одинаковых кусочка мела. Один из них разотрите пестиком на листе бумаги и пересыпьте в коническую пробирку, второй поместите в другую пробирку. В обе пробирки одновременно, добавьте: по 15 капель соляной кислоты плотностью 1,19 г/мл. В какой из пробирок реакция протекает быстрее и почему? Напишите уравнение реакции.

б) Взаимодействие нитрата свинца с иодидом калия.

Несколько кристаллов иодида калия и нитрата свинца поместите в две сухие чистые ступки и тщательно разотрите пестиком. Приготовьте две сухие пробирки. В одну из них положите по несколько кристаллов нитрата свинца и иодида калия, в другую насыпьте приблизительно такое же количество солей, растертых в порошок. Для перемешивания реагирующих веществ обе пробирки энергично встряхните, закрыв отверстие. Поставьте пробирки в штатив и наблюдайте образование

иодида свинца.

Отметьте влияние поверхности соприкосновения реагирующих веществ на скорость реакции. Напишите уравнение реакции.

Контрольные вопросы и задачи

1. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?
2. Напишите выражение скорости реакции $2A + B = A_2B$. Как изменится скорость реакции при увеличении концентрации исходных веществ в два раза?
3. Как изменится скорость реакции $CO_2(г.) + C(т.) = 2CO(г.)$ при увеличении объема системы в два раза при постоянной температуре?
4. Вычислите температурный коэффициент реакции, если при повышении температуры от 10 °С до 60 °С скорость реакции увеличилась в 1000 раз?
5. Как изменится скорость реакции $FeO(т.) + H_2(г.) = Fe(т.) + H_2O(г.)$ при увеличении концентрации исходных веществ в два раза?

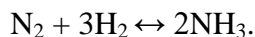
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3.

РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель работы: исследовать влияние концентраций реагирующих веществ, температуры и рН среды на химическое равновесие.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Большинство химических реакций являются обратимыми, т.е. идут в двух направлениях:



В первый момент времени скорость прямой реакции будет наибольшей, скорость обратной - наименьшей. С течением времени наступает химическое равновесие, когда прямая и обратная реакции не прекращаются, а идут с одинаковыми скоростями: $\vec{V}_1 = \vec{V}_2$ ($\Delta G = 0$). Концентрации веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными.

Применим закон действия масс и определим скорости прямой и обратной реакций:

$$V_1 = K_1[N_2] \cdot [H_2]^3, \quad V_2 = K_2[NH_3]^2.$$

В состоянии равновесия

$$K_1[N_2] \cdot [H_2]^3 = K_2[NH_3]^2.$$

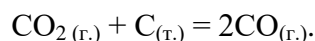
Разделим переменные и постоянные величины:

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Отношение K_1/K_2 является постоянной величиной и называется константой равновесия K_p . Константа равновесия показывает соотношение между равновесными концентрациями образующихся и исходных веществ. Величина K_p зависит от природы реагентов, температуры. Она связана с изменением стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta G = -RT \ln K_p = 2,3 \cdot RT \lg K_p$$

Если в реакции участвуют твердые вещества, то концентрации их не входят в выражение константы равновесия, так как их концентрации постоянны при состоянии химического равновесия. Например:



$$K_p = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

В состоянии равновесия система может оставаться до тех пор, пока не изменятся внешние условия: концентрация, температура, а для газов - давление. Направление смещения химического равновесия можно определить с помощью принципа Ле-Шателье: если в системе, находящейся в состоянии химического равновесия, изменить одно из условий (концентрацию, температуру, давление), то равновесие сместится в сторону той реакции, которая противодействует внешнему воздействию, т.е. стремится восстановить равновесие.

Увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции и наоборот. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции. Увеличение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объема. При понижении давления равновесие смещается в сторону больших объемов. Например, для реакции



могут происходить следующие сдвиги химического равновесия:

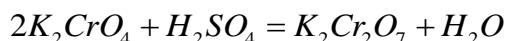
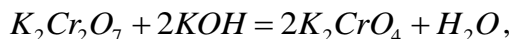
1. При увеличении концентрации N_2 или O_2 а также при уменьшении концентрации NO_2 равновесие сместится вправо. Наоборот, увеличение концентрации NO_2 или уменьшение концентрации N_2 или O_2 сдвигает равновесие влево.
2. При понижении температуры равновесие сдвинется вправо, так как реакция идет с выделением тепла. Если же температуру повысить, равновесие сдвинется влево.
3. При повышении давления равновесие сдвинется вправо, так как при этом давление снова понизится вследствие уменьшения общего числа молекул в системе. Уменьшение давления вызовет сдвиг равновесия влево, в сторону увеличения общего числа молекул в системе.

На смещение химического равновесия может влиять величина рН, определяющая среду, т. е. концентрацию ионов водорода H^+ в растворе.

Рассмотрим реакции получения хроматов CrO_4^{2-} и бихроматов $Cr_2O_7^{2-}$. Как видно из уравнения



прибавление к раствору кислот (ионов H^+) должно смещать равновесие вправо, а прибавление щелочей (ионов OH^-) - влево. В соответствии с этим из хроматов легко получить бихроматы и наоборот, например, по реакциям:

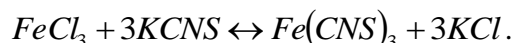


Оборудование и реактивы: пробирки, термостойкие стаканы, водяная баня, хлорид железа (III), бихромат калия, хромат калия, гидроксид калия, серная кислота, водный раствор аммиака, фенолфталеин, крахмал, иод.

ХОД РАБОТЫ

Опыт 1. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие.

Для опыта воспользуемся следующей реакцией:



Из веществ этой реакции только роданид железа интенсивно окрашен в красный цвет. Поэтому изменение его концентрации сказывается на интенсивности окраски раствора. Это и позволяет наблюдать, в каком направлении смещается равновесие при изменении концентрации реагирующих веществ.

В четыре пробирки внесите по 5-7 капель 0,0025 н раствора хлорида железа (III) и роданида калия. Е первую пробирку добавьте одну каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую одну каплю насыщенного раствора роданида калия, в третью - несколько кристалликов хлорида калия. Четвертую пробирку оставьте для сравнения.

Сопоставляя интенсивность окраски полученных растворов с цветом раствора четвертой пробирки и пользуясь выражением константы химического равновесия

$$K_p = \frac{[Fe(CNS)_3] \cdot [KCl]^3}{[FeCl_3] \cdot [KCNS]^3},$$

объясните изменение окраски в первой, второй и третьей пробирках. Результаты опытов сведите в таблицу.

Таблица

| № | Добавленный раствор | Изменение интенсивности окраски (усиление, ослабление) | Направление смещения равновесия (вправо, влево) | Изменение концентрации компонентов (увеличение, уменьшение) | | | |
|---|---------------------|--|---|---|--------|-------|-------------|
| | | | | $FeCl_3$ | $KCNS$ | KCl | $Fe(CNS)_3$ |
| | | | | | | | |

Как можно обратимую реакцию довести практически до конца?

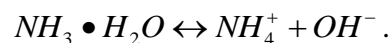
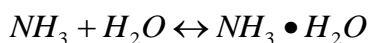
Заполните наполовину две пробирки раствором бихромата калия $K_2Cr_2O_7$, а две другие - хроматом калия $KCrO_4$. Укажите цвет каждой из пробирок с этими растворами. Отличаются ли они?

В одну из пробирок с бихроматом калия прилейте 1-2 мл 2 н раствора гидроксида калия KOH. Вторая пробирка служит для сравнения. Изменилась ли окраска? О чем это свидетельствует? Напишите в ионной и молекулярной форме уравнение реакции перехода бихромата в хромат.

В одну из пробирок с хроматом калия прилейте 1-2 мл 2 н раствора серной кислоты H_2SO_4 . Как изменяется цвет раствора? На что это указывает? Напишите в ионной и молекулярной форме уравнение соответствующей реакции.

Опыт 3. Влияние изменения температуры на химическое равновесие.

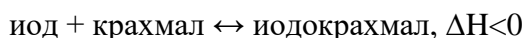
А. В водном растворе аммиака существуют равновесия:



При повышении температуры равновесие этих реакций смещается влево (гидратация сопровождается выделением тепла).

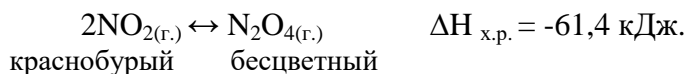
В пробирку налейте 3-4 мл воды, добавьте 1 каплю 3 %-ного раствора аммиака и одну каплю раствора фенолфталеина. Нагрейте пробирку на водяной бане. Наблюдайте исчезновение красной окраски. Затем охладите пробирку водой из-под крана - окрашивание появляется вновь. Объясните наблюдаемое явление в соответствии с принципом Ле-Шателье.

Б. При взаимодействии иода с крахмалом образуется сложное вещество синего цвета - иодокрахмал. Эта реакция протекает с выделением тепла. Равновесие ее можно представить условно схемой:



В две пробирки налейте по 2-3 мл крахмала и по 1 -2 капли 0,1 н раствора иода до появления синей окраски. Одну из пробирок нагрейте на водяной бане и наблюдайте изменение окраски. Вторая пробирка служит для сравнения. Затем охладите нагретую пробирку водой из-под крана - синее окрашивание появляется снова. Объясните наблюдаемое явление, используя принцип Ле-Шателье.

В. Рассмотрим реакцию образования димера диоксида азота N_2O_4 из диоксида азота NO_2 , состояние равновесия которой зависит от температуры:



Прибор, в котором изучается равновесие этой реакции, состоит из двух круглых, соединенных между собой небольших стеклянных баллонов, заполненных, диоксидом азота.

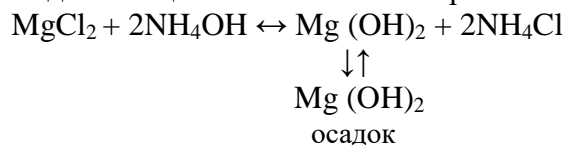
Один из баллонов опустите в стакан с горячей водой, другой в стакан с ледяной водой (холодную и горячую воду приготовить заранее). Наблюдайте изменение окраски в том и другом баллоне. Выньте баллоны из стаканов, и тот баллон, который был в холодной воде, опустите в горячую воду, а баллон из горячей воды - в холодную. Наблюдайте вновь изменение окраски в каждом баллоне.

В каком направлении происходит смещение равновесия данной реакции при нагревании и охлаждении? Объясните смещение равновесия, исходя из принципа Ле-Шателье.

Опыт 4. Наблюдение сдвига равновесия по растворению осадка.

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора хлорида магния и столько же гидроксида аммония. Затем при перемешивании добавляйте понемногу раствор хлорида аммония до растворения образовавшегося осадка.

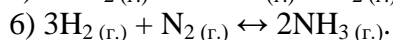
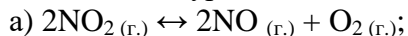
Объясните растворение осадка смещением химического равновесия, пользуясь схемой раствор



Контрольные вопросы и задачи

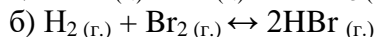
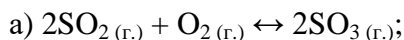
1. Какое состояние обратимой химической реакции называется равновесием?

2. Напишите уравнение константы равновесия для следующих реакций:



Как сместится равновесие в каждом из указанных случаев при увеличении давления?

3. В каком направлении сместится равновесие при понижении давления в следующих обратимых реакциях:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4.

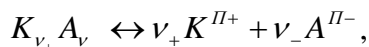
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Цель работы: изучить электропроводность различных растворов электролитов и ионные реакции в растворах электролитов.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Электролиты - это вещества, расплавы и растворы которых проводят электрический ток. Электролитами бывают соли, кислоты и основания (гидроксиды).

Электролитическая диссоциация - это распад молекул электролита под действием растворителя на ионы.



где $\nu_+ + \nu_- = \nu$ (общее число ионов электролита).

Катионы - положительно заряженные ионы.

Анионы - отрицательно заряженные ионы.

Степень диссоциации α , - отношение числа молекул электролита распавшихся на ионы, к общему числу молекул. Изотонический коэффициент i - это отношение суммы числа ионов и непродиссоциированных молекул к начальному числу молекул электролита. Между величинами i и α имеется связь:

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1}$$

Константа диссоциации K_D - константа равновесия распада электролита на ионы, которая отражает закон действия масс. Для электролита $K_{v_+} A_{v_-}$

$$K_D = \frac{[K^{n+}]^{v_+} \cdot [A^{n-}]^{v_-}}{[K_{v_+} A_{v_-}]},$$

где $[K^{n+}]$, $[A^{n-}]$, $[K_{v_+} A_{v_-}]$ - концентрации катионов, анионов и непродиссоциированных молекул в растворе электролита.

Константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Чем выше K_D , тем легче электролит распадается на ионы.

Константа и степень диссоциации связаны между собой уравнением, называемым законом разбавления Освальда. Для электролита, распадающегося на два иона, это уравнение имеет вид

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

где C - молярная концентрация электролита, моль/л.

При $\alpha \ll 0,01$, что имеет место для слабых электролитов,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}.$$

Из закона разбавления видно: степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.

Слабые электролиты - это электролиты, диссоциирующие в растворах неполностью. В их растворах устанавливается равновесие между молекулами и продуктами диссоциации - ионами. Условно к слабым электролитам относятся электролиты, у которых при обычных концентрациях $\alpha < 0,01$. Например, уксусная кислота $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$,

$$K_D = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]},$$

К слабым электролитам применим закон действия масс и закон разбавления Освальда.

Сильные электролиты - это электролиты, диссоциирующие в растворах полностью. Например, поваренная соль $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$. В растворах сильных электролитов (согласно спектральным данным) нет нейтральных молекул. Поэтому закон действия масс для них неприменим. Благодаря полной диссоциации в растворах сильных электролитов наблюдается высокая концентрация ионов, из-за чего большое значение приобретают силы межйонного взаимодействия (в растворах слабых электролитов это взаимодействие не учитывается). В результате взаимного притяжения ионов их движение заторможено. Это приводит к изменению свойств растворов в том же направлении, что и при уменьшении степени диссоциации, т.е. при частичном соединении ионов в молекулы. В различных

процессах (электропроводность, химические реакции) ионы проявляют себя таким образом, будто их концентрации меньше действительной. Поэтому для сильных электролитов введено понятие кажущейся: концентрации, которая названа активностью a , формально заменяющей в уравнении закона действия масс концентрацию.

$$a = f \cdot C$$

где f - коэффициент активности - величина, которая суммарно отражает все возможные взаимодействия ионов в растворе. Иногда f рассматривают как "кажущуюся степень диссоциации". Из-за сложности и многообразия взаимодействий в растворах сильных электролитов пока что не создана теория сильных электролитов, объясняющая коэффициент активности при любых концентрациях. Сейчас имеется теория Дебая и Хюккеля, которая позволяет рассчитать f ионов при небольших концентрациях электролитов (до 0,1 моль/л).

$$\lg f = -A^{I^2} \sqrt{I},$$

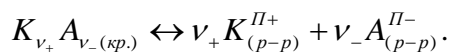
где I - заряд иона;

A - теоретический коэффициент, при 25 °С равный 0,51;

I - ионная сила раствора.

Ионная сила - это полусумма произведений концентраций ионов, из которых состоит электролит, умноженная на квадрат их зарядов. Правило ионной силы: при постоянной ионной силе раствора коэффициенты активности любых электролитов постоянны.

Произведение растворимости $ПР$ - произведение концентраций ионов, на которые распадается малорастворимый электролит в насыщенном растворе, в степени, равной стехиометрическим коэффициентам. При постоянной температуре $ПР$ есть величина постоянная, не зависящая от концентрации. Произведение растворимости вытекает из применения закона действия масс к равновесной системе, состоящей из кристаллов малорастворимого вещества и его ионов в насыщенном растворе.



$$ПР = [K^{I^+}]^{v_+} \cdot [A^{I^-}]^{v_-}.$$

Из понятия $ПР$ вытекают условия:

образования осадка $[K^{I^+}]^{v_+} \cdot [A^{I^-}]^{v_-} > ПР;$

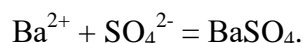
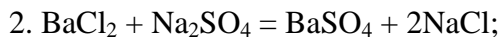
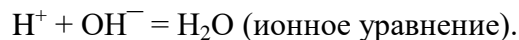
растворения осадка $[K^{I^+}]^{v_+} \cdot [A^{I^-}]^{v_-} < ПР.$

Ионообменные реакции между ионами протекают в тех случаях, когда в результате их взаимодействия образуются вещества либо менее растворимые (осадки, газы), либо в меньшей степени диссоциирующие на ионы, чем исходные. Различают четыре типа обменных реакций:

1) реакции, идущие с образованием осадка; 2) реакции, идущие с образованием летучих (газообразных) веществ; 3) реакции, идущие с образованием слабых электролитов; 4) реакции, идущие с образованием комплексных соединений. При составлении ионных уравнений обменных реакций необходимо придерживаться следующих правил: а) сильные электролиты записывают в виде ионов, так как именно

в таком состоянии они находятся в растворе; б) слабые электролиты, газы, плохо растворимые соединения записывают в виде молекул независимо от того, являются ли они исходными веществами или продуктами реакций. Ионное уравнение выражает сущность процесса.

Примеры:



Оборудование и реактивы: прибор для определения электропроводности растворов, стакан емкостью 100 мл – 6 шт., штатив с пробирками, шпатель; растворы уксусной, соляной, серной кислот, гидроксида аммония, ацетата натрия, гидроксида натрия, хлорида натрия, хлорида калия, иодида калия; дистиллированная вода; сухие реактивы - нитрат свинца, сульфат железа (II), сульфат меди; индикатор фенолфталеин.

ХОД РАБОТЫ

Опыт 1. Электропроводность растворов.

В стакан объемом 50 мл наливают раствор на 1/2 его объема, чтобы площади электродов, опущенных в жидкость, были каждый раз одинаковы. Затем в стакан опускают электроды и прибор включают в сеть переменного тока. Об электропроводности растворов судят по показанию гальванометра, включенного в электрическую цепь.

Испытайте электропроводность следующих растворов: дистиллированной воды, уксусной кислоты, соляной кислоты, гидроксида аммония, гидроксида натрия, хлорида натрия. Расположите электролиты в порядке их силы. Напишите уравнения диссоциации этих электролитов и примените к ним закон действия масс. К сильным или слабым электролитам относятся гидроксид аммония и уксусная кислота? Слейте их в один стакан и проверьте электропроводность. Объясните полученный результат. Зарисуйте прибор.

Опыт 2. Влияние разбавления раствора на степень электролитической диссоциации.

Испытайте электропроводность концентрированной (80 %-ной) и разбавленной (в 4, в 8 и в 16 раз) уксусной кислоты. Как меняется электропроводность с разбавлением раствора? Сделайте вывод о направлении смещения равновесия диссоциации с разбавлением раствора.

Опыт 3. Влияние одноименного иона на степень диссоциации слабого электролита.

В две пробирки влейте по 5-7 капель 0,1 н раствора уксусной кислоты и по одной капле индикатора метилового оранжевого. В одну из пробирок добавьте несколько кристалликов ацетата натрия и перемешайте. Сравните цвет растворов в обеих пробирках. Пользуясь выражением константы

диссоциации, объясните причину смещения равновесия.

Аналогичный опыт проделайте с 0,1 н раствором аммиака, применяя в качестве индикатора фенолфталеин и добавляя хлорид аммония.

Опыт 4. Сравнение химической активности электролитов.

Поместите в две пробирки небольшие кусочки мрамора и добавьте в одну из них соляную, а в другую - уксусную кислоту одинаковой концентрации. Объясните различие в скорости реакций.

Опыт 5. Реакции, идущие с образованием слабого электролита.

В пробирку с 5-7 каплями раствора ацетата натрия добавьте несколько капель серной кислоты (1:1), растворы перемешайте и слегка подогрейте. Определите по запаху образование слабой уксусной кислоты. Во вторую пробирку внесите 5-7 капель раствора хлорида аммония и несколько капель 4 н раствора щелочи, подогрейте раствор. Определите по запаху выделение аммиака.

Опыт 6. Реакции нейтрализации.

В две пробирки внесите по 5-7 капель 2 н раствора щелочи и по одной капле фенолфталеина. В одну пробирку добавляйте по каплям 2 н раствор серной кислоты, в другую - 2 н раствор уксусной кислоты до обесцвечивания раствора. В каком случае обесцвечивание наступило быстрее? Почему равновесие второй реакции смещается в сторону образования воды при наличии в левой части равенства малодиссоциированных молекул уксусной кислоты?

Опыт 7. Реакции, идущие с образованием осадка. Условие выпадения осадка.

В две пробирки налейте по 3-4 капли 0,005 м раствора нитрата свинца. В одну из них прибавьте такой же объем 0,05 м раствора хлорида калия, а в другую - иодида калия. В какой из пробирок выпал осадок? Объясните полученный результат, используя значения произведений растворимости (см. таблицу).

Опыт 8. Условия растворения осадков.

Получите осадки сульфидов железа (II) и меди (II). Для этого к 2-3 каплям раствора сульфата железа (II) и сульфата меди добавьте по 3-4 капли раствора сульфида аммония. К полученным осадкам прилейте немного 2 н раствора соляной кислоты. Какой из осадков растворяется? Объясните различие в растворимости осадков, используя значения произведений растворимости (ПР) при 25 °С.

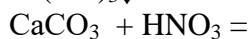
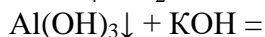
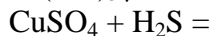
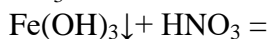
Таблица

| Соединение | ПР | Соединение | ПР |
|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| CaCO ₃ | $4,8 \cdot 10^{-9}$ | PbCl ₂ | $1,7 \cdot 10^{-5}$ |
| CaSO ₄ | $6,1 \cdot 10^{-5}$ | PbI ₂ | $8,7 \cdot 10^{-9}$ |
| CuS | $4,0 \cdot 10^{-38}$ | PbS | $1,0 \cdot 10^{-29}$ |
| FeS | $4,0 \cdot 10^{-19}$ | PbSO ₄ | $2,0 \cdot 10^{-8}$ |

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое сильные и слабые электролиты? Перечислите сильные и слабые кислоты и основания.
2. В чем заключается основная причина диссоциации? Как зависит способность электролитов к диссоциации от вида химической связи?

3. От каких факторов зависит степень диссоциации? Как ее увеличить или уменьшить?
4. Что такое константа диссоциации? Чем она отличается от степени диссоциации и от чего зависит?
5. Почему закон действия масс неприменим к сильным электролитам? Что такое активность?
6. При каких условиях обменные реакции протекают до конца? Приведите примеры.
7. Что называется произведением растворимости? Каковы условия образования и растворения осадков?
8. Написать все возможные уравнения электролитической диссоциации угольной и сернистой кислот, гидроксида железа (III) и выразить в общем виде их константы диссоциации.
9. Составьте ионные и молекулярные уравнения следующих реакций:



10. Почему концентрация водородных ионов уменьшается от добавления нитрита калия в раствор азотистой кислоты?
11. Как влияет на растворимость карбоната бария добавление в раствор карбоната натрия?
12. Зная, что произведение растворимости CaSO_4 равно $6,1 \cdot 10^{-5}$, вычислить, выпадает ли осадок этой соли при сливании 100 мл 0,004 м CaCl_2 с 100 мл 0,001 м Na_2SO_4
13. В 2 л раствора содержится 0,1 моль слабого бинарного электролита (AB), в том числе 0,004 моля находится в виде ионов. Найдите константу диссоциации, степень диссоциации и изотонический коэффициент.
 Ответ: $8,3 \cdot 10^{-5}$; 4 %; 1,04.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5.

ХАРАКТЕРИСТИКА СРЕДЫ РАСТВОРОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы: научиться определять среду раствора при помощи универсального индикатора, изучить характер гидролиза различных солей.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Гидролизом солей называется реакция обменного разложения между водой и солью, сопровождающаяся взаимодействием ионов соли с молекулами воды, ведущая к образованию слабых электролитов, малорастворимых веществ, газов. При гидролизе нарушается равновесие электролитической диссоциации воды, изменяется рН раствора.

Так как вода слабый электролит, то для описания процесса ее электролитической диссоциации $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ применим закон действия масс:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \cdot 10^{-16}, (298 \text{ K})$$

Концентрация недиссоциированных молекул примерно равна общему количеству молей в одном литре.

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000:18 = 55,56 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{дисс.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = K_B$ - это постоянная величина и называется ионным произведением воды. Концентрации ионов водорода H^+ и OH^- чистой воде

$$[H^+] \cdot [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

Для облегчения расчетов концентрацию ионов водорода выражают в логарифмической шкале, используя водородный показатель рН.

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

Следовательно, для нейтрального раствора $pH = 7$, для кислого $pH < 7$ ($[H^+] > [OH^-]$), для щелочного $pH > 7$ ($[H^+] < [OH^-]$).

Зависимость между концентрацией ионов водорода, величиной рН и реакцией среды раствора можно выразить схемой



Для приближенного определения рН раствора пользуются универсальными индикаторами; представляющими собой смесь нескольких индикаторов и дающими различную окраску раствора в зависимости от рН среды (табл.1).

Таблица 1

| Индикатор | Окраска индикатора в зависимости от рН среды | | | Интервалы перехода окраски индикатора, рН |
|--------------|--|------------|-----------|---|
| | Среда | | | |
| | нейтральная | кислая | щелочная | |
| Лакмус | Фиолетовая | Розовая | Синяя | 5,0 – 8,0 |
| Фенолфталеин | Бесцветная | Бесцветная | Малиновая | 3,0 – 9,8 |
| Метилоранж | Оранжевая | Розовая | Желтая | 3,1 – 3,4 |

Часто пользуются универсальной индикаторной бумагой. По прилагаемой к ней цветной шкале устанавливают, при каких значениях рН индикаторная бумага окрашивается в тот или иной цвет. При помощи такой бумаги можно определить рН раствора с точностью до единицы в интервале рН от 1 до 13. Для количественного определения рН среды используют приборы, называемые рН-метрами.

Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или слабого основания. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, так как ионы таких солей не могут образовывать с ионами воды слабодиссоциирующие или малорастворимые вещества, а раствор имеет нейтральную реакцию $pH = 7$.

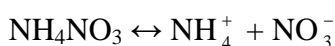
К сильным кислотам относятся: $HClO_4$, HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 , $H_{Mn}O_4$.

К сильным основаниям относятся: KOH , $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

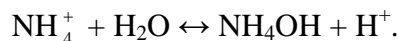
При изучении гидролиза необходимо учитывать, что процесс является обратимым, зависит от рН среды, концентрации соли и температуры. Уменьшение концентрации соли и повышение температуры увеличивают полноту гидролиза.

Гидролизующиеся соли делятся на три группы.

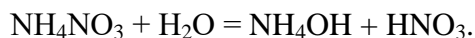
1. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, идет по слабому звену - катиону. Например, соль - нитрат аммония NH_4NO_3 диссоциирует на ионы NH_4^+ и NO_3^- :



NH_4^+ - ион образует с молекулами воды слабодиссоциирующее соединение NH_4OH . Ионное уравнение гидролиза нитрата аммония имеет вид



В молекулярной форме

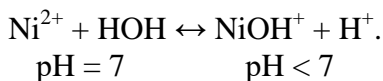


В системе два слабых электролита: H_2O и NH_4OH . Поэтому наряду с реакцией гидролиза (прямая реакция) идет и реакция нейтрализации (обратная реакция), т.е. реакция гидролиза обратима. Константа диссоциации воды равна $1,86 \cdot 10^{-16}$ и меньше, чем константа диссоциации гидроксида аммония ($1,79 \cdot 10^{-5}$), поэтому реакция гидролиза идет в сторону образования более слабого электролита, т.е. в сторону исходных веществ.

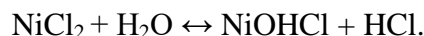
Если катион многозарядный, гидролиз идет ступенчато, в результате гидролиза по первой ступени образуется основная соль. Рассмотрим гидролиз хлорида никеля NiCl_2 .



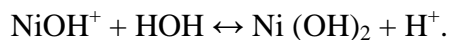
В водном растворе только ионы никеля Ni^{2+} могут взаимодействовать с ионами OH^- , так как образуется прочный ион NiOH^+ - слабый электролит. Краткое ионное уравнение гидролиза, выражающее суть процесса



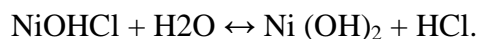
В растворе накапливаются ионы H^+ , которые создают кислую среду и препятствуют прохождению гидролиза по второй ступени. Молекулярное уравнение процесса



По второй ступени гидролиз возможен только при повышении температуры или при большом разбавлении.



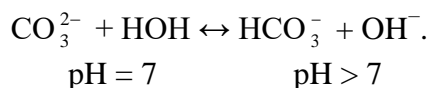
Молекулярная форма



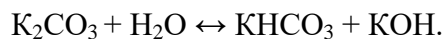
2. Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, идет по слабому звену - аниону. Рассмотрим на примере карбоната калия, диссоциирующего по уравнению



Ионное уравнение гидролиза



Гидролиз в молекулярной форме



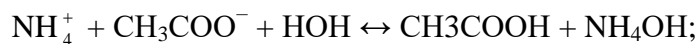
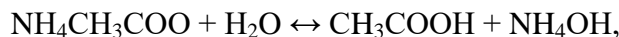
Гидролиз идет практически только по первой ступени с образованием кислой соли, так как появившиеся гидроксид-ионы OH^- препятствуют прохождению гидролиза по второй ступени.

3. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, идет и по катиону, и по аниону. Образующиеся ионы H^+ и OH^- одновременно связываются, сдвигая равновесие диссоциации

воды.

При этом в зависимости от заряда ионов могут образоваться:

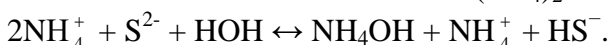
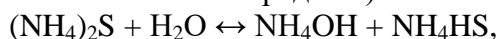
слабая кислота и слабое основание



слабая кислота и основная соль (если катион многозарядный)



слабое основание и кислая соль (если анион многозарядный)



При гидролизе таких солей pH раствора может быть равен 7 (обычно 6-8), если образующиеся кислота и основание одинаковы по силе.

Гидролиз солей, образованных очень слабым основанием и очень слабой кислотой, будет необратимым (полным). Например, гидролиз сульфидов и карбонатов трехзарядных катионов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}):



Поэтому сульфиды и карбонаты этих элементов в водных растворах не существуют, могут быть получены только сухим путем.

Количественно гидролиз характеризуют с помощью константы и степени гидролиза.

Степень гидролиза α - это отношение числа молекул, подвергающихся гидролизу, к общему числу молекул в растворе. Степень гидролиза зависит от концентрации (чем меньше концентрация, тем больше степень гидролиза), от температуры (с увеличением температуры степень гидролиза увеличивается). Для того, чтобы растворы не подвергались гидролизу, их необходимо хранить при более низкой температуре и в более высокой концентрации. От гидролиза можно избавиться также путем подкисления или подщелачивания растворов.

Гидролиз солей - процесс обратимый, поэтому к реакции гидролиза применим закон действия масс. Например, для гидролиза по иону CH_3COO^-



$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Величина $[\text{H}_2\text{O}]$ постоянна, она может быть перенесена в левую часть уравнения и включена в константу равновесия, а в правой части уравнения числитель и знаменатель умножить на величину $[\text{H}^+]$, тогда

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{равн.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}$$

Видно, что выражение константы гидролиза состоит из величины константы диссоциации кислоты и ионного произведения воды K_B :

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл.}}}$$

Константа гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты определяется по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{осн.}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{осн.}}}$$

Константа гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}$$

Константа гидролиза есть величина постоянная и не зависит от концентрации ионов в растворе. Чем больше константа гидролиза, тем в большей степени проходит гидролиз. Константа гидролиза связана со степенью гидролиза уравнением

$$K_{\Gamma} = \alpha_{\Gamma}^2 \cdot C, \quad \text{откуда} \quad \alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K}{C}},$$

Где C - концентрация.

Гидролизу подвергаются разные вещества: соли, галогенангидриды, карбиды, белки, углеводы, жиры и т.д. Разрушение горных пород в значительной мере зависит от гидролиза составляющих их минералов - силикатов. В живых организмах происходит гидролиз белков, полисахаридов и других органических веществ. Состав и функция крови обусловлены гидролизом солей, растворенных в плазме.

Оборудование и реактивы: штатив с пробирками, стеклянные палочки, растворы солей, кристаллические вещества, дистиллированная вода, мерный цилиндр на 100 мл, термометр, фенолфталеин, универсальная индикаторная бумага.

ХОД РАБОТЫ

Опыт 1. Реакция среды водного раствора соли. Определение pH раствора при помощи универсального индикатора.

Опыт выполняется по вариантам А, Б, В (табл. 2).

Таблица 2

| Вариант | Соль | | |
|---------|--------------------------------|---|---|
| | А | Б | В |
| 1. | NaCl | CuCl ₂ | NaHCO ₃ |
| 2. | K ₂ SO ₄ | Pb(NO ₃) ₂ | Na ₂ S |
| 3. | NaNO ₃ | NH ₄ Cl | Na ₂ CO ₃ |
| 4. | LiCl | CuSO ₄ | Na ₂ C ₂ O ₄ |
| 5. | CaCl ₂ | CrCl ₃ | NaNO ₂ |
| 6. | NaSO ₄ | Al ₂ (SO ₄) ₃ | NaCH ₃ COO |
| 7. | BaCl ₂ | FeCl ₂ | Na ₂ SO ₃ |
| 8. | KNO ₃ | BeSO ₄ | K ₂ SiO ₃ |
| 9. | CsCl | SnCl ₂ | K ₂ CO ₃ |
| 10. | SrCl ₂ | Cr ₂ (SO ₄) ₃ | KCH ₃ COO |

| | | | |
|-----|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 11. | KBr | NH ₄ NO ₃ | K ₂ S |
| 12. | NaF | NiSO ₄ | KNO ₂ |
| 13. | KCl | ZnSO ₄ | Na ₃ PO ₄ |
| 14. | LiNO ₃ | MnCl ₂ | K ₂ S |

В пробирках растворите в небольшом количестве воды кристаллические соли и с помощью универсальной индикаторной бумаги определите реакцию среды раствора. Для этого на индикаторную бумагу нанесите стеклянной палочкой каплю испытуемого раствора и полученную окраску сравните с окраской эталонов.

Характер гидролиза растворенного вещества определяется природой соли.

Анализируя природу ионов соли, установите, происходит ли гидролиз и какой из ионов вызывает смещение равновесия диссоциации воды. Результаты оформите в табл. 3.

Таблица 3

| Соль | Происходит ли гидролиз | | Реакция среды | pH раствора |
|------|------------------------|-----------|---------------|-------------|
| | по катиону | по аниону | | |

Для каждой соли напишите ионное и молекулярное уравнения гидролиза. Пользуясь соотношением

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{сл. электролит а}}},$$

рассчитайте константы гидролиза по первой ступени (используя константы соединений, указанных в табл. 4).

Таблица 4

| Соединение | K _{дисс.} | Соединение | K _{дисс.} |
|--|--|---------------------|---|
| HNO ₂ | 4,6 • 10 ⁻¹⁴ | NH ₄ OH | 1,8 • 10 ⁻⁵ |
| H ₂ SO ₃ | K ₁ = 1,7 • 10 ⁻² | Cr(OH) ₃ | K ₃ = 1,02 • 10 ⁻¹⁰ |
| | K ₂ = 6,8 • 10 ⁻⁸ | Al(OH) ₃ | K ₃ = 1,4 • 10 ⁻⁹ |
| H ₂ S | K ₁ = 8,7 • 10 ⁻⁸ | Cu(OH) ₂ | K ₂ = 3,4 • 10 ⁻⁷ |
| | K ₂ = 3,6 • 10 ⁻¹³ | Pb(OH) ₂ | K ₁ = 9,6 • 10 ⁻⁴ |
| HCl | 4,9 • 10 ⁻¹⁰ | Zn(OH) ₂ | K ₂ = 4,0 • 10 ⁻⁵ |
| H ₂ CO ₃ | K ₁ = 4,3 • 10 ⁻⁷ | Mg(OH) ₂ | K ₂ = 2,5 • 10 ⁻³ |
| | K ₂ = 5,6 • 10 ⁻¹¹ | Fe(OH) ₂ | K ₂ = 1,3 • 10 ⁻⁴ |
| CH ₃ COOH | 1,8 • 10 ⁻⁵ | Fe(OH) ₃ | K ₃ = 1,35 • 10 ⁻¹² |
| H ₃ PO ₄ | K ₁ = 7,6 • 10 ⁻³ | Ca(OH) ₂ | K ₂ = 4,3 • 10 ⁻² |
| | K ₂ = 6,2 • 10 ⁻⁶ | Ni(OH) ₂ | K ₂ = 2,5 • 10 ⁻⁵ |
| | K ₃ = 4,4 • 10 ⁻¹² | Mn(OH) ₂ | K ₂ = 5,0 • 10 ⁻⁴ |
| H ₂ C ₂ O ₄ | K ₁ = 5,6 • 10 ⁻² | | |
| | K ₂ = 5,1 • 10 ⁻⁵ | | |

Опыт 2. Влияние температуры на степень гидролиза.

Налейте в пробирку 2-3 мл 1 н раствора ацетата натрия и 2-3 капли фенолфталеина. Нагрейте раствор почти до кипения и наблюдайте появление розовой окраски. Охладите пробирку под краном с холодной водой и наблюдайте уменьшение интенсивности окрашивания.

Объясните изменение окраски раствора с изменением температуры. Напишите ионное и молекулярное уравнения реакции. Сделайте вывод о среде раствора.

Опыт 3. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза.

а) Внесите в пробирку 2-3 кристаллика хлорида олова (II) и добавьте по каплям воду до выпадения осадка основного хлорида олова SnOHCl . При подкислении соляной кислотой осадок растворяется.

Объясните влияние разбавления раствора и добавления соляной кислоты, исходя из принципа Ле-Шателье.

б) В коническую колбу налейте 50 мл дистиллированной воды и добавьте 1-2 капли концентрированного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Наблюдайте образование осадка.

Укажите гидролизующийся ион, составьте уравнения реакции гидролиза в ионной и молекулярной форме. Объясните, почему при разбавлении в колбе появился осадок.

Опыт 4. Особые случаи полного (необратимого) гидролиза.

В две пробирки внесите по 6-8 капель раствора хлорида алюминия AlCl_3 . В одну пробирку добавьте такой же объем раствора сульфида аммония, в другую - раствора карбоната натрия. Наблюдайте в обеих пробирках выпадение осадка гидроксида алюминия, сопровождающееся в первом случае выделением газообразного сероводорода, во втором - пузырьков диоксида углерода.

В результате обменной реакции образуется две соли. Одна из них - соль сильного основания и сильной кислоты, гидролизу не подвергается, другая - подвергается гидролизу, причем гидролиз таких солей идет обычно до конца. Напишите молекулярные уравнения процессов.

УЧЕБНАЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА (УИРС) ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА, НЕ ПОДВЕРГАЮЩЕГОСЯ ГИДРОЛИЗУ, НА ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы: изучить влияние концентрации негидролизующегося электролита KCl на степень гидролиза CH_3COOK (ацетат калия) в водных растворах.

ТЕОРИТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

При гидролизе солей необходимо учитывать процессы гидратации ионов, межионное взаимодействие в растворах. Эти процессы проявляются заметно, когда в раствор, содержащий гидролизующийся электролит, например, CH_3COOK , добавить электролит, который не подвергается гидролизу, например, KCl , NaCl и др., так как равновесие гидролиза смещается. Смещение равновесия объясняется изменением гидратации ионов гидролизующегося соединения, усилением межионного взаимодействия и уменьшением степени диссоциации с ростом концентрации.

ХОД РАБОТЫ

В пять мерных колб на 100 мл прибавляют по 10 мл 0,1 м раствора гидролизующегося электролита CH_3COOK и разные количества негидролизующегося электролита 4 м KCl , доводят объем водой до метки. Для приготовления растворов используют свежеперегнанную дистиллированную воду и сухие соли. Количество раствора, необходимое для приготовления исследуемой соли, приведено в табл. 5.

Таблица 5

| Номер опыта | V, мл CH ₃ COOK | C, моль/л CH ₃ COOK | V, мл 4 м KCl | C, моль/л 4 м KCl | pH | α_T | K_T |
|-------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------|----|------------|-------|
| 1 | 10 | 0,1 | 0 | 0 | | | |
| 2 | 10 | 0,1 | 12,5 | 0,5 | | | |
| 3 | 10 | 0,1 | 25,0 | 1,0 | | | |
| 4 | 10 | 0,1 | 37,5 | 1,5 | | | |
| 5 | 10 | 0,1 | 50,0 | 2,0 | | | |

Измеряют pH приготовленных растворов, рассчитывают степень и константу гидролиза. Результаты измерений и расчетов записывают в табл. 5. Строят график зависимости степени гидролиза от концентрации добавленного негидролизующегося электролита. Делают вывод о характере влияния концентрации электролита на степень гидролиза.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое ионное произведение воды, каково его численное значение?
2. Что называется гидролизом солей? Приведите примеры четырех случаев гидролиза солей.
3. Почему соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, не гидролизуется?
4. Какие соли гидролизуются с образованием кислых и основных солей?
5. Какие соли, гидролизуются полностью и почему? Приведите примеры.
6. Какие факторы влияют на степень гидролиза?
7. Дайте определение водородного показателя pH. Покажите взаимосвязь между характером среды и pH.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка Н.Л. Общая химия.- Л: Химия, 1987.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии.- Л.: Химия, 1986.
3. Фролов В.В. Химия. - М.: Высшая школа , 1986.
4. Хомченко Г.П. Химия для поступающих в вузы. - М.: Высшая школа , 1993.

ОГЛАВЛЕНИЕ

- Лабораторная работа № 1. Приготовление растворов. Определение концентрации растворов.
 Лабораторная работа № 2. Кинетика химических реакций.
 Лабораторная работа № 3. Равновесие химических реакций.
 Лабораторная работа №4. Электролитическая диссоциация. Реакции в растворах электролитов.
 Лабораторная работа №5. Характеристика среды растворов. Гидролиз солей.
 Учебная исследовательская работа (УИРС). Исследование влияния концентрации электролита, не подвергающегося гидролизу, на гидролиз солей.
 БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.

