

*«Химии никоим образом научиться
невозможно, не видав самой
практики и не принимаясь
за химические операции»*

М.В. Ломоносов

Рекомендации по выполнению лабораторных работ

Неотъемлемой частью изучения курса химии является лабораторный практикум, выполнение которого помогает усвоить основные понятия и законы химии, экспериментально изучить закономерности протекания химических реакций и овладеть основами техники химического эксперимента.

Полученные знания и экспериментальные навыки помогут студенту при изучении других естественнонаучных и специальных дисциплин.

Для осмысленного выполнения и удобства оформления лабораторных работ преподавателями кафедры АТО и РЛА и разработано данное пособие.

После завершения лабораторного практикума данное пособие сдается на экзамене преподавателю.

В соответствии с учебным планом в течение года студент обязан:

- выполнить и оформить лабораторные работы, предусмотренные календарным планом;
- отчитаться за лабораторные работы преподавателю, ведущему лабораторный практикум.

1. Лабораторные работы

Данное пособие содержит лабораторные работы, описание которых изложено со следующей последовательностью:

- название лабораторной работы;
- цель работы;
- теоретическое введение;
- экспериментальная часть с используемыми в работе реактивами и оборудованием;
- описание выполненных опытов;
- вопросы для собеседования и задачи.

Для выполнения лабораторной работы студенту предварительно необходимо:

- иметь индивидуальное пособие;
- тщательно изучить основные правила работы и технику безопасности в химической лаборатории;
- перед выполнением лабораторной работы изучить теоретический материал, используя конспекты лекций и теоретическое введение к выполняемой лабораторной работе;
- иметь ясное представление о цели работы и последовательности ее выполнения;

- уяснить назначение и устройство приборов и установок, а также правила работы на них.

Выполнение лабораторной работы следует начать с записи даты выполняемой работы на титульном листе. Опыты выполняются бригадами, на которые предварительно делятся подгруппы студентов.

Записи результатов опыта и наблюдаемых изменений следует производить сразу же после его выполнения и не приступать к выполнению следующего опыта без записи результатов предыдущего. Результаты записываются после названия и описания опыта в отведенном месте или таблице данного пособия.

В конце лабораторной работы следует привести выводы по лабораторной работе.

Результаты лабораторной работы подписываются ассистентом на титульном листе с указанием даты ее выполнения. После защиты лабораторной работы на титульном листе ставится подпись преподавателя и дата защиты работы.

2. Самостоятельная внеаудиторная работа

Важная составляющая части лабораторного практикума и лекционного материала – самостоятельная внеаудиторная работа студентов, которая включает следующие виды работ.

2.1. Выполнение контрольных домашних заданий (КДЗ). После изучения части теоретического материала, студент получает вариант домашнего задания на определенное время, данное преподавателем, читающим лекции. Для решения домашнего задания рекомендуется пользоваться конспектом лекций и примерами расчетов, приведенными в описании лабораторных работ. При необходимости следует воспользоваться учебно-методической литературой, которая была рекомендована преподавателем, читающим лекции по предмету. При возникновении трудностей при выполнении самостоятельной работы студент может получить консультацию у преподавателей, с графиком работы которых можно ознакомиться на кафедре.

2.2. Подготовка к лабораторной работе. Перед выполнением лабораторной работы необходимо предварительно изучить теоретическое и экспериментальное содержание лабораторной работы.

2.3. Закрепление знаний по выполненной лабораторной работе заключается в письменных ответах на вопросы и решении задач, приведенных в каждой лабораторной работе в разделе «Вопросы для собеседования». Письменные ответы и решения задач необходимо привести в данном пособии после каждой лабораторной работы.

Не следует откладывать выполнение и защиту лабораторной работы, поскольку успешное усвоение знаний и выполнение учебного плана требует регулярной работы в течение всего учебного года.

3. Текущий и итоговый контроль знаний

Текущий контроль знаний осуществляется при собеседованиях – устных и письменных ответах студента по выполненным лабораторным работам и оценкам по выполненным контрольным домашним заданиям (КДЗ) в течение всего учебного года.

Итоговый контроль знаний включает зачет или экзамен.

Зачет получают студенты, выполнившие и защитившие все лабораторные работы и получившие положительные оценки за выполнение КДЗ. Студенты, не выполнившие лабораторные работы в установленные сроки, допускаются к их отработке с разрешения заведующего кафедрой.

Экзамен. К экзамену допускаются студенты, имеющие зачет по лабораторному практикуму и выполнившие все КДЗ на положительную оценку.

4. Основные правила работы в химической лаборатории и техника безопасности

1. Перед выполнением лабораторного практикума необходимо пройти инструктаж по технике безопасности и расписаться в журнале преподавателя, ведущего лабораторные занятия.

2. Рабочее место необходимо содержать в чистоте и порядке и по окончании лабораторной работы использованную химическую посуду следует промыть водопроводной водой.

3. Все опыты выполняются под наблюдением лаборанта.

4. Использовать реактивы для опытов в количествах, предусмотренных описанием опыта. Сухие вещества следует брать чистым шпателем или стеклянной ложечкой.

5. Пользоваться только реактивами из пробирок или банок, имеющих этикетки с названиями.

6. Не отсыпать и не выливать излишки реактивов обратно в сосуды, из которых они были взяты.

7. Опыты, связанные с использованием открытого пламени, следует проводить в вытяжном шкафу. При нагревании растворов в пробирке необходимо пользоваться держателем и открытую часть пробирки направлять от себя и окружающих.

8. Все операции в вытяжном шкафу проводить руками при закрытом стекле, не наклоняясь внутрь шкафа.

9. Операции с сухими и жидкими реактивами следует проводить над рабочими столами для предотвращения попадания реактивов на одежду и обувь.

10. Запах газообразных веществ определять движением руки над пробиркой, не наклоняясь над ней и не вдыхая глубоко воздух.

11. Работа с электроприборами проводится только под наблюдением лаборанта.

12. Не бросать в водопроводную раковину бумагу, битое стекло, остатки металлов. Необходимо пользоваться специальными бачками.

13. Категорически запрещается принимать пищу в лаборатории.

ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ

При попадании на кожу кислот и щелочей пораженные места немедленно промыть водой. При тепловых ожогах кожи пораженные участки промыть 3% раствором перманганата калия и наложить повязку с мазью от ожогов. При порезе стеклом следует промыть места пореза водой, смазать рану 5% раствором йода и наложить повязку. Аптечка с необходимыми средствами находится в лаборатории.

Студенты, не прошедшие инструктаж и нарушающие правила работы в лаборатории, не допускаются к выполнению лабораторных работ.

Лабораторная работа № 1

ЭКВИВАЛЕНТЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: ознакомиться с понятием «эквивалент». Научиться определять эквиваленты простых и сложных веществ.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

С открытием закона постоянства состава, в соответствии с которым каждое химическое соединение имеет вполне определенный состав, открылась возможность точно изучать весовые отношения, в которых соединяются между собой различные химические элементы. Эти соотношения были изучены и систематизированы, главным образом, Дальтоном. Им было введено в науку представление о «соединительных весах элементов», впоследствии названных **ЭКВИВАЛЕНТАМИ**.

Путём анализа большого числа соединений, содержащих водород, было найдено, что этот элемент всегда присутствует в этих соединениях в меньшем соотношении, чем элемент, с которым он соединяется. Исходя из этих данных, было дано определение эквивалента.

ЭКВИВАЛЕНТОМ НАЗЫВАЕТСЯ ВЕСОВОЕ КОЛИЧЕСТВО ЭЛЕМЕНТА, СОЕДИНЯЮЩЕЕСЯ С ОДНОЙ (ТОЧНЕЕ С 1,008) ВЕСОВОЙ ЧАСТЬЮ ВОДОРОДА ИЛИ ЗАМЕЩАЮЩЕЕ ЕЕ В СОЕДИНЕНИЯХ.

Многие элементы не соединяются с водородом, но соединяются с кислородом. В этом случае ЭКВИВАЛЕНТОМ НАЗЫВАЕТСЯ ВЕСОВОЕ КОЛИЧЕСТВО ЭЛЕМЕНТА В ГРАММАХ, КОТОРОЕ СОЕДИНЯЕТСЯ С 8 ГРАММАМИ КИСЛОРОДА.

Эквивалентная масса водорода равна 1,008 г/моль, эквивалентная масса кислорода равна 8,00 г/моль.

Используя закон Авогадро, можно определить объемные эквиваленты водорода и кислорода при нормальных условиях (Н.У.), которые составляют соответственно 11,2 литра и 5,6 литра.

Весовые эквиваленты водорода и кислорода равны:

$$\mathcal{E}(\text{H}) = 1,008 \text{ г/моль}; \quad \mathcal{E}(\text{O}) = 8,00 \text{ г/моль.}$$

Объемные эквиваленты водорода и кислорода равны:

$$\mathcal{E}_V(\text{H}_2) = 11,2 \text{ литра}; \quad \mathcal{E}_V(\text{O}_2) = 5,6 \text{ литра.}$$

Эквиваленты простых веществ или элементов, проявляющих постоянную валентность в химических соединениях теоретически определяются по уравнению:

$$\mathcal{E} = \frac{A}{B}, \quad (1.1)$$

где А – атомная масса элемента;

В – валентность элемента в его соединениях.

Например, определить эквивалент Zn – цинка: $\mathcal{E}_{\text{Zn}} = \frac{A_{\text{Zn}}}{B} = \frac{65,37}{2} = 32,685$.

Если элементы проявляют переменную валентность, то их эквиваленты можно определить по закону эквивалентов.

ЭЛЕМЕНТЫ ВСЕГДА СОЕДИНЯЮТСЯ МЕЖДУ СОБОЙ В ОПРЕДЕЛЕННЫХ ВЕСОВЫХ КОЛИЧЕСТВАХ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ ИХ ЭКВИВАЛЕНТАМ. (Закон эквивалентов)

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \quad (1.2)$$

(Математическое выражение закона эквивалентов),

где m_1 и m_2 – массы веществ, вступающих в химическую реакцию;

\mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 – эквиваленты веществ.

Количество вещества в граммах, численно равное его эквиваленту, называется ГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТОМ.

Существует несколько методов определения эквивалентов. Если элемент образует соединение с водородом или кислородом, его эквивалент может быть определен из этого соединения методом прямого определения. Если элемент вытесняет водород из его соединения, то эквивалент такого соединения можно определить по количеству выделенного водорода (метод вытеснения).

Во многих случаях эквивалент элемента определяется по соединению его с другим элементом, эквивалент которого известен (метод косвенного определения).

Нахождение числовых значений эквивалентов не представляет трудностей, если известен процентный состав рассматриваемого элемента в соединении с другим элементом, с известным значением эквивалента.

Так, эквивалент меди в оксиде, состоящем из 79,95% меди и 20,15% кислорода, может быть вычислен по эквиваленту кислорода:

$$\frac{m_{Cu}}{m_{O_2}} = \frac{\mathcal{E}_{Cu}}{\mathcal{E}_{O_2}} \quad \text{или} \quad \mathcal{E}_{Cu} = \frac{m_{Cu} \mathcal{E}_{O_2}}{m_{O_2}} = \frac{79,95 \cdot 8}{20,15} = 31,82 / \text{моль}.$$

Эквиваленты сложных веществ

Понятие об эквивалентах распространяется и на сложные вещества – соли, кислоты, основания, окислы (оксиды).

ЭКВИВАЛЕНТОМ КИСЛОТЫ называется весовое количество ее, содержащее один эквивалент водорода, способного замещаться на металл.

ЭКВИВАЛЕНТОМ ОКСИДА называется весовое количество его, содержащее один эквивалент кислорода.

ЭКВИВАЛЕНТОМ СОЛИ ИЛИ ОСНОВАНИЯ называется весовые количества этих соединений, в которых содержится один грамм-эквивалент металла.

Для вычисления эквивалентов сложных веществ при реакциях обмена удобно пользоваться формулой:

$$\mathcal{E}_{\text{соед}} = \frac{M}{nB}, \quad (1.3)$$

где M – молекулярная масса соединений;

n – число атомов металла (для солей или оснований), водорода (для кислот) или гидроксильных групп (для оснований);

V – валентность металла (для солей или оснований).

Определение эквивалентов кислот.

Пример 1. Эквивалент серной кислоты равен:

$$\mathcal{E}_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49,0 \text{ г / моль} .$$

Пример 2. Необходимо определить эквивалент для многоосновной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , если в результате химической реакции образуются соединения: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 .

По уравнению (1.3.) определяем:

$$\mathcal{E}_{H_3PO_4(1)} = \frac{MH_3PO_4}{1} = 98 \text{ г / моль};$$

$$\mathcal{E}_{H_3PO_4(2)} = \frac{MH_3PO_4}{2} = 49 \text{ г / моль};$$

$$\mathcal{E}_{H_3PO_4(3)} = \frac{MH_3PO_4}{3} = 32,6 \text{ г / моль}.$$

Определение эквивалентов окислов (оксидов).

Например, эквивалент оксида хрома(III)

$$\mathcal{E}_{Cr_2O_3} = \frac{152}{2 \cdot 3} = 25,3 \text{ г / моль} .$$

Определение эквивалентов солей.

Например, эквивалент сульфата калия

$$\mathcal{E}_{K_2SO_4} = \frac{134}{2 \cdot 1} = 67 \text{ г / моль} .$$

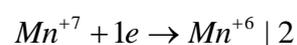
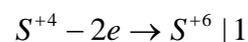
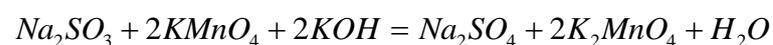
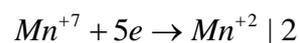
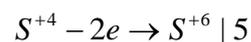
Определение эквивалентов оснований.

Например, эквивалент едкого натра (гидроксида натрия)

$$\mathcal{E}_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40 \text{ г / моль} .$$

Если сложное вещество участвует в процессе окисления-восстановления, то его эквивалент равен молекулярной массе, деленной на число электронов, приобретенных или отданных этим веществом в изучаемой реакции, т.е. принимающих участие в электронном обмене.

Например: Определить эквивалент соли $KMnO_4$ в реакциях:



$$\mathcal{E}_{KMnO_4}(1) = \frac{MKMnO_4}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}$$

$$\mathcal{E}_{KMnO_4}(2) = \frac{MKMnO_4}{1} = \frac{158}{1} = 158 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества.

Эквивалент сложных веществ, состоящих из двух химических элементов, равен сумме эквивалентов элементов, составляющих эти вещества. Например, эквивалент воды: $\mathcal{E}_{H_2O} = \mathcal{E}_{H_2} + \mathcal{E}_{O_2} = 1 + 8 = 9 \text{ г/моль}$.

Наиболее распространенный способ определения эквивалентов основан на измерении количества водорода, вытесняемого веществом из кислот, если это вещество металл. Зная навеску вещества (металла) и измерив объем или массу выделившегося водорода, вычисляют эквивалент вещества по закону эквивалентов (уравнение (1.2)). Установка для определения эквивалентов металлов по водороду изображена на рис. 1.1.

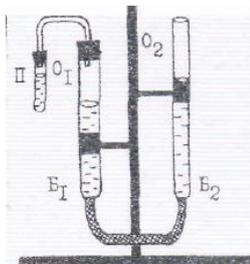


Рис. 1.1. Установка для определения эквивалентов металла по водороду

Бюретки B_1 и B_2 наполовину заполнены водой и соединены между собой гибким резиновым шлангом. К неподвижной бюретке B_1 присоединяется пробирка «П», в которой идет реакция взаимодействия металла с кислотой с выделением газообразного водорода. Через изогнутую под углом стеклянную трубку водород из пробирки проходит в бюретку B_1 и оказывает давление на воду, вследствие чего ее уровень понижается до тех пор, пока не закончится реакция и весь металл не растворится в кислоте. Объем выделившегося водорода определяют по разнице в уровнях воды в бюретке B_1 до и после химической реакции.

Для того, чтобы полученный объем водорода использовать для определения его массы или для расчетов по уравнению (1.2), его следует привести к нормальным условиям (т.е. учесть атмосферное давление и температуру окружающего воздуха в лаборатории) по объединенному газовому закону, учитывая еще тот факт, что общее давление газа в бюретке, равное атмосферному давлению, складывается из парциальных давлений водорода и водяного пара.

Значение объема водорода, полученного опытным путем, приводим к нормальным условиям по формуле:

$$V_0 = \frac{V_{\text{экс}} (P_{\text{атм}} - h) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760} \text{ мл}, \quad (1.4)$$

где $V_{\text{экс}}$ – экспериментальный объем водорода, мл;

h – парциальное давление водяного пара при температуре опыта, мм. рт. ст. (табличные значения).

По закону эквивалентов эквивалент металла составляет:

$$\mathcal{E}_{\text{ме}} = \frac{11200 \cdot m_{\text{ме}}}{V_0} \text{ г/моль}, \quad (1.5)$$

где $m_{\text{ме}}$ – навеска металла;

V_0 – экспериментальный объем водорода, приведенный к нормальным условиям, мл.

$\mathcal{E}_V(\text{H}_2) = 11200$ мл (11,2 литра) – объемный эквивалент водорода.

Величина ошибки опыта в процентах определяется по уравнению:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\mathcal{E}_{\text{теор}} - \mathcal{E}_{\text{экспер}}}{\mathcal{E}_{\text{теор}}}, \quad (1.6)$$

где $\mathcal{E}_{\text{теор}}$ – эквивалент металла, определенный теоретически по уравнению (1.1).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и реактивы

Установка для определения эквивалентов металла по водороду, соляная кислота, металлический цинк.

2.2. Выполнение эксперимента

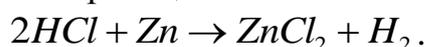
Опыт.

Для проведения эксперимента используйте установку, представленную на рис. 1.1. Перед началом работы проверьте прибор на герметичность. Для этого, проверив плотно ли пробирки закрывают отверстия O_1 и O_2 , поднимите бюретку B_2 на 15-20 см и, закрепив ее в штанге, наблюдайте за изменением в ней уровня воды. Если прибор герметичен, то уровень воды в бюретке остается постоянным и можно приступить к проведению опыта.

Снимите пробирку (П) и движением подвижного колена B_2 установите уровень воды в бюретке B_1 на нулевом делении. После этого в пробирку налейте (очень аккуратно!) примерно 5 мл разбавленной соляной кислоты HCl.

Затем пробирку с кислотой слегка наклоните и поместите полученную у лаборанта навеску металла таким образом, чтобы он не соприкасался с кислотой.

Осторожно! Вставьте пробирку в установку. Легким постукиванием по стенке пробирки стряхните металл в кислоту. Наблюдайте за выделением водорода в результате химической реакции:



При этом уровень в бюретке B_1 понижается. Реакция считается законченной, когда прекратится выделение пузырьков водорода.

Определите объем выделившегося водорода по уровню воды в бюретке B_1 (отсчет производите по нижнему краю мениска).

Данные измерений и результаты расчета запишите в табл. 1.1. Расчеты произведите по уравнениям 1.4, 1.5, 1.6.

Таблица 1.1

Экспериментальное определение эквивалента простого вещества

Масса металла (г)	Объем водорода (мл)	Температура ($^{\circ}\text{C}$)	Атмосферное давление (мм. рт. ст.)	Давление насыщенного водяного пара (мм. рт. ст.)	Экспериментальный эквивалент металла	% ошибки опыта

3. ВОПРОСЫ ДЛЯ СОБЕСЕДОВАНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Закон постоянства состава. Дайте определение эквивалента.
2. Напишите математическое выражение закона эквивалентов
3. На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 литра водорода (нормальные условия). Вычислите эквивалентную массу металла. Определите, какой это металл?
4. Определите эквивалентные массы металла и серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.
5. При взаимодействии 6,48 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 8,06 л водорода (нормальные условия). Вычислить эквивалентную массу металла.
6. При 25°C и давлении 99,3 кПа некоторое количество газа занимает объем 152 мл. Найти, какой объем займет это же количество газа при 0°C и давлении 101,33 кПа.
7. Какой объем при 20°C и давлении 1,5 атм займут 8 г кислорода?
8. Вычислить молекулярную массу бензола, зная, что 0,6 л его паров при 86°C и давлении 624,156 мм. рт. ст. равна 1,3 г.
9. Какой объем при нормальных условиях занимают $27 \cdot 10^{19}$ молекул газа?

Лабораторная работа № 2 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

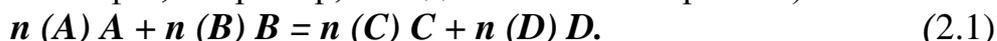
Цель работы: изучить влияние различных факторов на скорость химических реакций в водных растворах электролитов.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических реакций в зависимости от различных внешних факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, катализаторов, давления и др.

Скорость химических реакций определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Для гомогенных химических реакций (в реакции участвуют вещества, находящиеся в одной из фаз, например, в жидкой или газообразной):



Скорость реакции можно выразить через изменение молярной концентрации одного из исходных веществ $C(A)$ или продуктов реакции $C(D)$ за некоторый промежуток времени $\Delta\tau = (\tau_1 - \tau_2)$. Так как в ходе химической реакции концентрация исходных веществ убывает, а продуктов реакции возрастает, то выражение для скорости реакции V можно записать

$$V = -\frac{C_2(A) - C_1(A)}{\tau_2 - \tau_1} \text{ – для исходного вещества } A;$$

$$V = \frac{C_2(D) - C_1(D)}{\tau_2 - \tau_1} \text{ – для продукта реакции } D.$$

В общем случае

$$V = \pm \frac{C_2(A) - C_1(A)}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}. \quad (2.2)$$

Скорость химических реакций зависит от природы и концентрации реагирующих веществ и условий ее протекания – температуры, катализаторов и т.д.

Влияние концентрации реагирующих веществ.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов в гомогенных системах определяется законом действия масс:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов (закон действия масс).

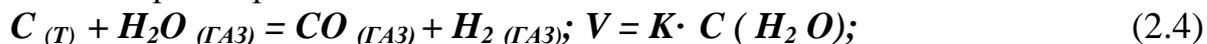
Для реакции (2.1) скорость равна:

$$V = K \cdot C^{n(A)}(A) \cdot C^{n(B)}(B). \quad (2.3)$$

Коэффициент пропорциональности K называется константой скорости химической реакции. Константа скорости химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ. Скорость гетерогенных химических реакций (реагирующие вещества находятся в различных фазах, например, «твердая фаза – газ») зависит от площади границы раздела двух фаз.

Повышение степени измельчения твердой фазы увеличивает поверхность соприкосновения реагирующих веществ и, соответственно, – скорость реакции.

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы не входит в выражение скорости реакции:



Влияние температуры.

Повышение температуры ускоряет протекание химической реакции согласно правилу Вант-Гоффа:

при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза.

Влияние температуры на скорость химической реакции характеризуется температурным коэффициентом реакции γ , который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на 10 градусов:

$$\frac{V_{t+10}}{V_t} = \gamma, \quad (2.6)$$

где V_t и V_{t+10} – скорость реакции при температуре (t) и $(t + 10)$.

Для небольших интервалов температуры значение температурного коэффициента практически постоянно и при повышении температуры с t_1 до t_2 с учетом уравнения (2.6) увеличение скорости реакции выражается уравнением:

$$\frac{V_{t+10}}{V_t} = \gamma^{(t_2-t_1)/10}. \quad (2.7)$$

Используя закон действия масс и учитывая, что повышение температуры не оказывает влияния на концентрацию реагирующих веществ, можно получить выражение:

$$\frac{Kt_2}{Kt_1} = \gamma^{(t_2-t_1)/10} \text{ или } \gamma = \sqrt[10]{\frac{K_{t_2}}{K_{t_1}}}, \quad (2.8)$$

из которого следует, что повышение температуры увеличивает константу скорости химической реакции.

Более точно зависимость константы скорости реакции K от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$\lg K = A - \frac{E_a}{2,3RT}, \quad (2.9)$$

где A – постоянная величина;

$R = 8,31$ Дж/моль;

K – универсальная газовая постоянная;

E_a – энергия активации, кДж/моль.

Для осуществления химического взаимодействия необходимо столкновение двух реагирующих частиц. Однако в химическое взаимодействие

вступают только активные частицы, обладающие избыточной энергией и составляющие часть общего числа реагирующих частиц.

Избыточная энергия по сравнению со средней величиной, которой должны обладать частицы для осуществления химического взаимодействия, называется энергией активации.

С повышением температуры энергия активации возрастает для активных молекул и соответственно увеличивается константа скорости реакции.

Влияние катализатора.

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость реакции и остающиеся по окончании реакции в химически неизменном виде.

Катализаторы (активаторы) могут увеличивать скорость реакции (положительный катализ) или уменьшать ее (отрицательный катализ). Отрицательные катализаторы имеют название **ингибиторы**. По агрегатному состоянию участвующих в реакции веществ катализ делят на гомогенный (катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе) и гетерогенный (катализатор и реагирующие вещества находятся в различных фазах).

Характерными особенностями действия катализаторов являются:

- 1) избирательность действия;
- 2) небольшое количество по сравнению с реагирующими веществами;
- 3) снижение активности при длительном применении и т.д.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции можно разделить на два типа: **необратимые и обратимые**.

Обратимыми являются реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, необратимыми – реакции, протекающие практически до конца в одном направлении.

Для обратимой химической реакции



скорость прямой реакции по закону действия масс выражается уравнением

$$v_1 = K_1 \cdot [A]^n \cdot [B]^m, \quad (2.11)$$

скорость обратной реакции также можно выразить уравнением

$$v_2 = K_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q. \quad (2.12)$$

Если скорости прямой и обратной реакций становятся равными, в системе устанавливается подвижное (динамическое) химическое равновесие. В этом случае

$$v_1 = v_2 \quad (2.13)$$

$$\text{или } K_1 [A]^n [B]^m = K_2 [C]^p [D]^q; \quad (2.14)$$

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^n \cdot [B]^m} = \frac{K_1}{K_2} = K, \quad (2.15)$$

где K – константа равновесия, заменяющая отношение постоянных K_1 и K_2 .

Последнее выражение характеризует химическое равновесие в системе.

В обратимых реакциях равновесие устанавливается, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных реагентов становится равным постоянной величине K при определенной температуре.

Химическое равновесие сохраняется до тех пор, пока не будет изменено одно из условий данного равновесия: концентрация реагентов, температура, давление (если в реакции участвуют газы). Изменение любого из этих условий вызывает **смещение равновесия**, характеризуемого преобладанием прямой либо обратной реакции.

Направление смещения равновесия определяется правилом *Ле-Шателье*:

«Если изменить одно из условий, при которых обратимая система находится в состоянии химического равновесия (давление, температуру, концентрацию), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая противодействует произведенному изменению».

Пусть, например, имеется обратимая система в состоянии химического равновесия: $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 - q$. При *увеличении концентрации* O_2 или CO (*исходных веществ*) равновесие смещается *вправо*, т.е. в сторону реакции, понижающей концентрацию этих веществ. Если *увеличить концентрацию* CO_2 (*продуктов реакции*), равновесие сместится *влево*.

При увеличении давления равновесие сместится *вправо* – в сторону реакции образования *меньшего числа молекул газа*, приводящего к уменьшению давления. *При понижении давления* равновесие сместится *влево*.

Прямая реакция является экзотермической, т.к. тепло выделяется. (Обозначения: энтальпия (минус) $-\Delta H$; для внешней среды $+Q$). Поэтому *при понижении температуры* равновесие будет смещаться *слева направо*, т.е. в сторону экзотермической реакции, и наоборот, *при повышении температуры* химическое равновесие будет смещаться *справа налево* – в сторону эндотермической реакции ($+\Delta H$ или $-Q$).

Примеры расчетов.

Пример 1. Рассчитать скорость химической реакции, если через 30 минут после начала реакции концентрация одного из исходных веществ уменьшилась с 0,5 моль/л до 0,08 моль/л.

Решение:

Запишем выражение для скорости химической реакции (формула (2.2)) и подставим в условие задачи:

$$V = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{0,08 - 0,5}{30} = \frac{0,42}{30} = 0,014 \text{ моль/л} \cdot \text{мин}.$$

Пример 2. Рассчитать константу скорости реакции $\text{H}_{2(\text{ГАЗ})} + \text{J}_{2(\text{ГАЗ})} = 2\text{HJ}_{(\text{ГАЗ})}$, если при концентрации $C(\text{H}_2) = 0,5$ моль/л и $C(\text{J}_2) = 1$ моль/л скорость реакции равнялась 0,75 моль/л·с.

Решение:

Для данной реакции $V = K \cdot C(H_2) \cdot C(J_2)$. Из этого уравнения находим константу скорости **K**:

$$K = \frac{V}{C(H_2) \cdot C(J_2)} = \frac{0,75}{0,5} = 1,5 \text{ л / моль} \cdot \text{с}.$$

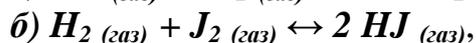
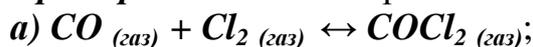
Пример 3. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры с 20⁰С до 40⁰С, если температурный коэффициент $\gamma = 2,5$.

Решение:

В соответствии с правилом Вант-Гоффа (формула (2.7))

$$\frac{V_{t2}}{V_{t1}} = 2,5^{(40-20)/10} = 6,25.$$

Пример 4. В каком направлении сместится равновесие в системах:



если при неизменной температуре увеличить давление путем уменьшения объема газовой смеси?

Решение:

а) протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа молей газов, т.е. к уменьшению давления в системе.

Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции;

б) протекание реакции не сопровождается изменением числа молей газов и не приводит, следовательно, к изменению давления. В этом случае изменение давления не вызовет смещение равновесия.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

Классическим примером гомогенной реакции является взаимодействие между растворами тиосульфата натрия и серной кислоты, протекающее по уравнению:



Выделяющаяся при этой реакции сера в первый момент образует с водой коллоидный раствор, напоминая по внешнему виду очень разбавленный мыльный раствор (едва заметное помутнение). Измерив секундомером время от момента сливания растворов до появления *едва заметной мути*, легко определить скорость реакции, так как $\vartheta = 1/\tau$, где τ – время появления мути.

Возьмите 9 чистых пробирок, на которых проставлены номера: 1а, 1б, 1в, 2а, 2б, 2в, 3а, 3б, 3в.

В каждую из этих пробирок налейте из бюреток указанное количество тиосульфата натрия и воды (см. табл. 2.1.). Затем поочередно в каждую из этих же пробирок налейте из бюретки по 4 мл раствора серной кислоты и тут же включите секундомер. Перемешивайте растворы в пробирках, закрыв отверстия

резиновыми пробками, опрокидывая дном кверху и обратно. Как только появится *слабое помутнение раствора*, выключите секундомер и данные запишите в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Зависимость скорости химической реакции
от концентрации реагирующих веществ**

Номер пробирки	Объём, мл			Относительная концентрация $C = e/e+a$	Время по секундомеру τ , с	Скорость реакции $v=1/\tau \cdot 100c^{-1}$
	Раствор $Na_2S_2O_3$ (e)	H_2O (a)	Раствор H_2SO_4			
1а 1б 1в	4 4 4	0 0 0	4 4 4	1 1 1	$\tau_a =$ $\tau_b =$ $\tau_v =$ $\tau_{1cp} =$	$v_{1cp} =$
2а 2б 2в	3 3 3	1 1 1	4 4 4	0,75 0,75 0,75	$\tau_a =$ $\tau_b =$ $\tau_v =$ $\tau_{2cp} =$	$v_{2cp} =$
3а 3б 3в	2 2 2	2 2 2	4 4 4	0,5 0,5 0,5	$\tau_a =$ $\tau_b =$ $\tau_v =$ $\tau_{3cp} =$	$v_{3cp} =$

На основании данных табл. 2.1. постройте график зависимости $v = f(CNa_2S_2O_3)$. Объясните результаты эксперимента.

Опыт 2. Изучение скорости реакции разложения перекиси водорода в присутствии катализатора MnO_2 .

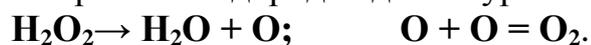
Многие химические процессы, имеющие место при эксплуатации авиационной техники, проходят при повышенных температурах.

Например, окисление перекисных органических соединений, содержащихся в авиационных топливах, маслах и смазках при хранении их в различных климатических условиях; образование нагаров и лаковых пленок в результате высокотемпературных химических превращений продуктов сгорания топлив и масла в камере сгорания.

Для того, чтобы управлять этими процессами, устранять или сводить к минимуму их нежелательные последствия, необходимо знать механизмы химических превращений.

В данном опыте исследование механизма химического процесса проводится на примере реакции разложения перекиси водорода в присутствии катализатора при различных температурах, начиная с комнатной.

Реакция разложения перекиси водорода идет по уравнению:



Исследования проведите на установке, изображенной на рис. 2.1.

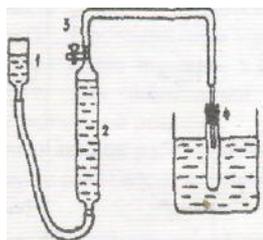


Рис. 2.1. Установка для изучения кинетики разложения перекиси водорода

Установите уровень воды в бюретке (2) выше отметки «0» на 1-2 см.

В пробирку (4) налейте 10 мл 1% раствора (или 5 мл 1,5% р-ра) перекиси водорода. **На стенку пробирки** аккуратно внесите порошок катализатора MnO_2 двуокиси марганца (около 1 мг) таким образом, чтобы он не попал в раствор перекиси водорода. *Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой*, соединенной с бюреткой и, аккуратно наклоняя пробирку несколько раз, добейтесь того, чтобы весь порошок катализатора перешел в раствор перекиси водорода, и началась реакция. При этом выделяющийся при реакции кислород будет вытеснять воздух из бюретки (2). **Как только уровень жидкости в бюретке достигнет нулевой отметки, включите секундомер.**

Выделяющийся при разложении перекиси водорода кислород вытесняет из бюретки (2) воду, и ее уровень постоянно понижается.

Записывайте уровень воды в бюретке (2) каждые 15 секунд в течение одной минуты (15, 30, 45 и 60 с).

К концу опыта реакция сильно замедляется и чтобы определить объем выделившегося кислорода при практически полном разложении перекиси водорода потребовалось бы десятки часов. Поэтому опустите пробирку с реакционной смесью (4) в стакан с горячей водой ($80-90^{\circ}C$). После окончания реакции запишите объем всего выделившегося кислорода ($C_{OA} = v_{\infty}$).

Проделайте этот же эксперимент при температуре на $20^{\circ}C$ выше комнатной. Экспериментальные данные запишите в табл. 2.2 и произведите расчеты.

Расчет константы скорости химической реакции при каждой температуре производится по уравнению:

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_{OA}}{C_{OA} - C_X} \quad (2.16)$$

Расчет энергии активации реакции проводим по уравнению:

$$E_{акт} = \frac{4,575 \lg \left(\frac{K_{T2}}{K_{T1}} \right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (2.17)$$

Температурный коэффициент Вант-Гоффа рассчитаем по формуле:

$$\gamma = \sqrt[10]{\frac{K_{T2}}{K_{T1}}} \quad (2.18)$$

Кроме того по формуле $\tau_{1/2} = \frac{0,623}{K_{cp}}$ определим период полураспада перекиси водорода, т.е. время, за которое концентрация ее уменьшается в 2

раза, а по формуле $\tau_{cp} = \frac{1}{K_{cp}}$ можно рассчитать среднее время жизни, т.е. время, которое необходимо, чтобы концентрация перекиси водорода уменьшалась в e раз. Все расчеты по формулам необходимо обязательно выполнить и полученные результаты перенести в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Температура (Т°К), градус Кельвина	Время (τ), с	Уровень жидкости в бюретке, мл, $v_{x(Cx)}$	v_{∞} (C _{ОА}), мл	Кинетические характеристики				
				К	Е _{акт.} , калории	$\tau_{1/2}$, с	T, с	γ
	15							
	30							
	45							
	60							
	15							
	30							
	45							
	60							

3. ВОПРОСЫ ДЛЯ СОБЕСЕДОВАНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Сформулировать понятие скорости химической реакции.
2. Какие реакции называются гомогенными и гетерогенными?
3. Сформулировать закон действия масс.
4. Чем объясняется увеличение скорости реакции с повышением температуры?

5. При повышении температуры на 30°С скорость реакции возросла в 27 раз. Вычислить температурный коэффициент реакции.

6. В какую сторону сместятся равновесия реакций:



- а) при понижении температуры; б) при повышении давления?

7. Начальные концентрации исходных веществ при реакции, протекающей по уравнению $2NO + O_2 = 2NO_2$, были: $[NO] = 0,06 \text{ моль/л}$; $[O_2] = 0,1 \text{ моль/л}$.

Вычислить концентрации кислорода и двуокиси азота в момент, когда концентрация окиси азота $[NO]$ станет равной $0,04 \text{ моль/л}$.

8. Равновесие реакции $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ установилось при следующих концентрациях моль/л участвующих в ней веществ: $[H_2] = 0,25 \text{ моль/л}$; $[J_2] = 0,05 \text{ моль/л}$; $[HJ] = 0,9 \text{ моль/л}$. Определить исходные концентрации йода и водорода.

Лабораторная работа № 3 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Цель работы: ознакомиться с экспериментальными методами определения и расчета характеристик электролитической диссоциации электролитов.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Большинство растворов, применяемых при эксплуатации и ремонте авиационной техники, являются растворами электролитов. Так, водные растворы щелочных солей используются как моющие средства для удаления загрязнений с поверхности авиадвигателей перед их дефектацией и ремонтом; водные растворы азотной, хромовой, многих органических кислот применяются для удаления оксидов и сульфидов с металлических поверхностей. В подкисленных водных растворах солей различных металлов электролизом наносят на металлические поверхности защитные и декоративные покрытия.

В процессе эксплуатации авиационной техники растворы электролитов представляют собой коррозионно-активные среды. В них протекают процессы окисления-восстановления, используемые в качестве химических источников электрического тока. Растворы электролитов являются проводниками электрического тока второго рода, в которых носителями электрических зарядов являются ионы.

В связи с изложенным становится очевидным необходимость иметь представление о свойствах растворов электролитов и их основных характеристиках.

Под электролитической диссоциацией понимается распад молекул на ионы в растворе под действием полярных молекул растворителя. Под термической диссоциацией понимается распад молекул на ионы за счет высоких температур.

Шведский ученый Сванте Аррениус изучал зависимость электропроводности растворов различных веществ от их природы и концентрации. Его исследования легли в основу теории, получившей название **теории электролитической диссоциации**, которая в настоящее время является общепризнанной. Содержание этой теории можно свести к следующим положениям:

Молекулы при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы – положительно заряженные (катионы) и отрицательно заряженные (анионы).

Свойства ионов **отличны** от свойств образовавших их атомов. Так, атомы металлического натрия энергично разлагают воду с выделением водорода, но его ионы воду не разлагают. Атомы хлора образуют двухатомные молекулы, ядовитые и с резким запахом, хлорид-ионы неядовиты и запаха не имеют.

Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы. Они могут состоять из одного атома – это простые ионы (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и т.д.) или из нескольких атомов – это сложные ионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т.д.).

Многие ионы окрашены: например, ион MnO_4^- – имеет малиновый цвет, CrO_4^{2-} – желтый, Na^+ и Cl^- – бесцветные. В растворе ионы беспорядочно передвигаются в различных направлениях («странствуют»).

Диссоциация – процесс обратимый: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости. Например, уравнение диссоциации молекулы электролита KA на катион K^+ и анион A^- в общем виде записывается так: $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$.

Так как при диссоциации каждое вещество образует два вида ионов: катионы и анионы, то у кислот, оснований и солей положительно заряженными ионами являются ионы водорода и металлов, а отрицательно заряженными – ионы кислотных остатков и гидроксид-ионы.

Число положительных и отрицательно заряженных ионов может быть неравное, но сумма всех положительных зарядов всегда равна сумме отрицательных зарядов, находящихся в растворе, поэтому раствор всегда электронейтрален:



Количественные характеристики электролитической диссоциации:

а) степень диссоциации электролита (α) – отношение количества продиссоциированных молекул (n) к общему количеству молекул в растворе электролита, определяемому концентрацией электролита (c):

$$\alpha = \frac{n}{c}, \quad (3.1)$$

где α – степень диссоциации электролита;

n – количество молекул электролита, распавшихся на ионы;

c – концентрация раствора электролита, определяющая общее количество молекул в растворе.

В зависимости от степени диссоциации все электролиты условно делят на сильные ($\alpha \geq 30\%$), средней силы ($3\% \leq \alpha \leq 30\%$) и слабые ($\alpha \leq 3\%$).

К сильным электролитам относятся:

- некоторые кислоты – HCl , HBr , HJ , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, $HMnO_4$, H_2CrO_4 ;
- гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов – KOH , $NaOH$, $Ba(OH)_2$;
- все растворимые соли, кроме некоторых комплексных солей, – $NaCl$, KCl , NH_4Cl , Na_2CO_3 .

К слабым электролитам относятся:

- органические и многие минеральные кислоты – $HCOOH$, CH_3COOH , H_2S , H_2CO_3 , HNO_2 , H_2SiO_3 , $HClO$, $HClO_2$ и др.;
- гидроксиды многих металлов, кроме щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммиак;
- некоторые комплексные соли.

Молекулы сильных электролитов распадаются на ионы полностью ($\alpha = 100\%$) только в разбавленных растворах. С увеличением концентрации раствора возрастает взаимное притяжение разноименно заряженных ионов, изменяющее их подвижность. Вследствие этого для сильных электролитов было введено понятие активности ионов (a), которую можно рассматривать как величину, характеризующую степень их связанности. Для разбавленных растворов сильных электролитов $\alpha = c$, для концентрированных $\alpha = \varphi \cdot c$, где φ – коэффициент активности (табличные данные);

б) константа диссоциации электролита (K).

Процесс диссоциации электролита можно представить так:



По закону действия масс для химического равновесия константа равновесия в растворах электролита определяется:

$$K = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} \quad (3.3)$$

Если исходная концентрация электролита – C , а α – степень его диссоциации, то равновесные концентрации в растворе будут:

$$[K^+] = [A^-] = \alpha \cdot c; [KA] = c - \alpha \cdot c = c(1 - \alpha). \quad (3.4)$$

Подставив эти уравнения в уравнение (3.3) получим:

$$K = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{c - \alpha \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}. \quad (3.5)$$

Уравнение (3.5) представляет собой закон разведения Оствальда для раствора слабого электролита.

Приняв во внимание, что для слабых электролитов величина α мала и в знаменателе уравнения (3.5) ею можно пренебречь, а также, что концентрация электролита связана с его объемом обратной пропорциональной зависимостью ($C = 1 / V$), получим упрощенное уравнение Оствальда:

$$K_D = \alpha^2 c = \alpha^2 / V. \quad (3.6)$$

Из уравнения (3.6) следует, что степень диссоциации зависит от концентрации или степени разведения электролита и возрастает с увеличением степени разведения

$$\alpha = \sqrt{K/C} = \sqrt{KV}. \quad (3.7)$$

Пример. В водном растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие $CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + OH^-$, константа диссоциации которой связана с концентрациями соответствующих частиц соотношением:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[CH_3COOH]} \quad (3.8)$$

Если в водном растворе уксусной кислоты степень ее диссоциации равна α , то концентрация ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе одинакова и составляет:

$$[H^+] = [OH^-] = \alpha \cdot c.$$

Подставив сюда значение α из уравнения (3.7), находим:

$$[H^+] = [OH^-] = c \cdot \sqrt{K/C} = \sqrt{K \cdot c}. \quad (3.9)$$

Способы определения степени диссоциации электролита:

а) *по изотоническому коэффициенту Вант-Гоффа (i)*, который показывает, во сколько раз количество частиц (молекул, ионов) в единице объема электролита больше, чем неэлектролита при их одинаковых концентрациях:

$$i = \frac{c - \alpha \cdot c + \alpha \cdot c \cdot n}{c} = \frac{\text{количество частиц в растворе электролита}}{\text{количество частиц в растворе неэлектролита}},$$

где n – количество ионов, на которые распадаются молекулы электролита;
 $c - \alpha \cdot c$ – количество непродиссоциированных молекул;
 $\alpha \cdot c \cdot n$ – количество ионов, отсюда

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad (3.10)$$

Экспериментально коэффициент Вант-Гоффа показывает, во сколько раз повышение температуры кипения (или понижение температуры замерзания) раствора электролита больше повышения температуры кипения (или меньше температуры замерзания) раствора неэлектролита по сравнению с температурой кипения (или температурой замерзания) чистого растворителя при одинаковой концентрации обоих растворов (2-й закон Рауля)

$$i = \frac{\Delta_t \text{ кип эл-та}}{\Delta_t \text{ кип неэл-та}} \text{ или } i = \frac{\Delta_t \text{ зам эл-та}}{\Delta_t \text{ зам неэл-та}}; \quad (3.11)$$

б) *по электропроводности электролита.*

Электропроводность электролитов обусловлена движением ионов, в отличие от металлов, в которых электропроводность осуществляется движением электронов. Поэтому электролиты называются проводниками второго рода. Различают удельную и эквивалентную электропроводности.

Удельная электропроводность (κ) представляет собой электропроводность столбика электролита длиной 1 см при поперечном сечении 1 см², т.е. электропроводность 1 см³ электролита.

Измерение электропроводности электролита по его электросопротивлению проводят в специальной ячейке (рис. 3.1).

Удельная электропроводность электролита связана с его электросопротивлением соотношением:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S} \text{ (Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{)}, \quad (3.12)$$

где R – сопротивление раствора электролита, Ом;

L – расстояние между электродами, см;

S – площадь поперечного сечения электродов, см².

Измерение электросопротивления раствора электролита в указанной ячейке производится с помощью реохордного моста марки Р-38.

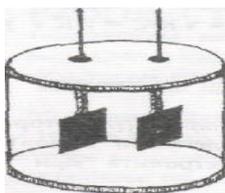


Рис. 3.1. Электролитическая ячейка

Эквивалентная электропроводность (λ) – электропроводность любого объема электролита, помещенного между параллельными пластинами на расстоянии 1 см друг от друга и содержащего 1 грамм-эквивалент электролита.

Эквивалентная электропроводность связана с удельной электропроводностью соотношением:

$$\lambda = \varrho \cdot V = \frac{\varrho}{c} \cdot 1000 \text{ (Ом}^{-1}\text{см}^2\text{)}, \quad (3.13)$$

где V – объем раствора электролита, см³;

c – нормальная концентрация раствора электролита, г-экв/л.

Эквивалентная электропроводность растворов как сильных, так и слабых электролитов увеличивается с их разведением; слабых – вследствие возрастания степени диссоциации, сильных – в результате уменьшения взаимного притяжения ионов.

Эквивалентная электропроводность электролитов с разведением достигает предела (так называемая эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении) λ_{∞} и становится независимой от последующего разбавления (табличные данные).

Определив эквивалентную электропроводность раствора электролита при различных его концентрациях, рассчитывают степень диссоциации α согласно уравнению:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}}. \quad (3.14)$$

Определив, таким образом, степень диссоциации электролита, можно рассчитать константу его диссоциации по уравнению Оствальда (3.6)

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}. \quad (3.15)$$

Так как для слабых электролитов степень диссоциации α сильно отличается от единицы ($\alpha \ll 1$), то закон разведения Оствальда можно записать в таком виде:

$$K_d = \alpha^2 \cdot c. \quad (3.16)$$

Термодинамические характеристики электролитической диссоциации

По зависимости константы диссоциации от температуры можно рассчитать для растворов слабых электролитов и ряд термодинамических функций.

Максимально полезная работа процесса диссоциации, протекающего обратимо и изотермически, может быть рассчитана по уравнению:

$$A_{MAX} = -\Delta G^0 = RT \ln K. \quad (3.17)$$

или, преобразовав это уравнение, можно записать:

$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K, \quad (3.18)$$

где ΔG – изобарно-изотермический потенциал Гиббса.

Если известна константа диссоциации при нескольких температурах, то по уравнению изобары Вант-Гоффа можно *рассчитать тепловой эффект процесса диссоциации*:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ отсюда } \Delta H^0 = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1} \cdot R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (3.19)$$

где K_1 и K_2 – константы диссоциации при разных температурах;

ΔH – тепловой эффект процесса диссоциации, кал/моль;

R – универсальная газовая постоянная.

Изменение энтропии в процессе диссоциации можно рассматривать по уравнению, вытекающему из 1-го и 2-го начал термодинамики:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (3.20)$$

где ΔS – изменение энтропии реакции, кал/моль•град

$$\Delta S = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}. \quad (3.21)$$

Энергию активации процесса диссоциации можно определить по электропроводности при двух температурах по уравнению:

$$\ln \frac{\lambda_{T2}}{\lambda_{T1}} = \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ отсюда } E_A = \frac{\ln \frac{\lambda_{T2}}{\lambda_{T1}} \cdot R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (3.22)$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и реактивы

Измерительная ячейка.

Реохордный мост Р-38.

Измерительный цилиндр на 50 мл – 2 шт.

Растворы хлористого калия, уксусной кислоты (бензойной кислоты, янтарной кислоты). Дистиллированная вода.

Опыт 1. Определение постоянной ячейки (φ).

В измерительную ячейку налейте 50 мл раствора хлорида калия (KCl), удельная электропроводность которого (κ_{KCl}) в зависимости от температуры представлена в табл. 3.1 и измерьте его электрическое сопротивление (R_{KCl}).

Затем по формуле: $\varphi = \kappa_{KCl} R_{KCl}$ определите постоянную ячейки (φ). Далее ячейку промыть проточной водой и сполоснуть дистиллированной водой. Результаты эксперимента и расчета запишите в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Электролит	Концентрация раствора электролита	t ⁰ С опыта	Удельная электропроводность « α_{KCl} »	Сопротивление раствора «R» показания прибора	Коэффициент диапазона измерений	Φ расчет постоянной ячейки
Хлорид калия KCl	0,02н.					

Таблица 3.2

Удельная электропроводность водных растворов KCl (α_{KCl})

Температура, °С	Концентрация, г-экв/л		
	0,1н.	0,02н.	0,01н.
15	0.01048	0,002243	0,001147
16	0.01072	0,002294	0,001173
17	0,01095	0,002345	0,001199
18	0,01119	0,002397	0,001225
19	0,01148	0,002449	0,001251
20	0,01167	0,002501	0,001278
21	0,01191	0,002553	0,001305
22	0,01215	0,002606	0,001332
23	0,01239	0,002659	0,001359
24	0,01264	0,002712	0,001386
25	0,01288	0,002765	0,001413
26	0,01313	0,002818	0,001440
27	0,01337	0,002871	0,001467

Опыт 2. Определение электрического сопротивления раствора слабого электролита: уксусной, бензойной или щавелевой кислоты.

В измерительную ячейку наливаем 50 мл исследуемого раствора электролита (раствор берем при комнатной температуре), полученного у ассистента. **Каждая бригада работает с разными растворами электролитов.**

Измерьте с помощью реохордного моста Р-38 электросопротивление раствора электролита при его начальной концентрации.

Затем мерным цилиндром отливаем из измерительной ячейки 25 мл исследуемого раствора, а в ячейку наливаем 25 мл дистиллированной воды. Общий объем раствора в ячейке опять будет 50 мл, но концентрация раствора уменьшится в 2 раза. Измеряем опять электросопротивление этого разбавленного раствора. Повторите разбавление еще 3 раза и при каждом разбавлении измеряйте электросопротивление раствора.

В результате обработки экспериментальных данных рассчитываются следующие характеристики процесса диссоциации исследуемого раствора электролита:

Удельная электропроводность:

$$\kappa = \frac{\varphi}{R}$$

Эквивалентная электропроводность:

$$\lambda_c = \frac{\kappa}{C} \cdot 1000.$$

Степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}}$$

Константа диссоциации:

$$K_{\text{дисс.}} = \alpha^2 \cdot c.$$

Данные, полученные в результате эксперимента и результаты расчетов, произведенных в лабораторном журнале, запишите в табл. 3.3

Таблица 3.3

Определение характеристик электролита: _____ кислоты

№ опыта	φ	C	$R_{\text{ом}}$	κ ом ⁻¹ см ⁻¹ Г-ЭКВ	λ ом ⁻¹ см ⁻¹ Г-ЭКВ	α	$K_{\text{д}}$	λ_{∞} ом ⁻¹ см ⁻¹ Г-ЭКВ
1.								
2.								
3.								
4.								
5.								

Справочные данные для λ_{∞} различных электролитов см. в табл. 3.4.

Таблица 3.4

**Предельная эквивалентная электропроводность (λ_{∞})
растворов электролитов**

Раствор электролита	λ_{∞}
Уксусная кислота	391,6
Бензойная кислота	383,1
Малоновая кислота	383,5
Янтарная кислота	399,5
Глутаровая кислота	378,0

По полученным данным из опыта 2 строим графики зависимости:

1) κ от C; 2) α от V; 3) λ от V.

3. ВОПРОСЫ ДЛЯ СОБЕСЕДОВАНИЯ И ЗАДАЧИ

- Каков физический смысл степени электролитической диссоциации?
- Какие Вы знаете сильные и слабые электролиты? Примеры.
- Что такое изотонический коэффициент Вант-Гоффа?
- Под влиянием каких факторов происходит распад молекул электролитов на ионы?
- Константа диссоциации циановодородной кислоты (синильной кислоты) равна $7,9 \cdot 10^{-10}$. Найти степень диссоциации HCN в 0,001М растворе?
- Вычислить концентрацию ионов водорода в 0,1М растворе хлорноватистой кислоты HClO ($K_{\text{дисс.}} = 5 \cdot 10^{-8}$).

Лабораторная работа № 4 ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы: ознакомиться с экспериментальными методами определения **pH** водных растворов и исследовать факторы, влияющие на гидролиз солей.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Водородный показатель (pH раствора)

Вода является весьма слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы (из 558 млн. молекул воды диссоциирует только одна):



Константа равновесия (4.1) K_c выражается соотношением

$$K_c = \frac{C(H^+) \cdot C(OH^-)}{C(H_2O)} \quad (4.2)$$

и при $T = 298^0K$ ($t = 25^0C$) $K_c = 1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л.

Вследствие незначительной диссоциации концентрация молекул воды $C(H_2O)$ практически постоянна и равна

$$C(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O) \cdot V_{раствора}} = \frac{1000}{18} = 55,6 \text{ моль/л.} \quad (4.3)$$

Преобразование выражения (4.2) приводит к соотношению:

$$K_c \cdot C(H_2O) = C(H^+) \cdot C(OH^-) = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2. \quad (4.4)$$

Произведение $K_c \cdot C(H_2O)$ называется ионным произведением воды и обозначается K_w . Поскольку из одной молекулы воды образуется по одному иону H^+ и OH^- , то в чистой воде

$$C(H^+) = C(OH^-) = \sqrt{K(H_2O)} = 10^{-7} \text{ моль/л.} \quad (4.5)$$

Так как ионное произведение воды – величина постоянная, то в любом водном растворе концентрация ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- отличается от нуля. Соотношение концентраций этих ионов в растворе определяет характер среды:

$C(H^+) < C(OH^-)$ – щелочная среда;

$C(H^+) = C(OH^-)$ – нейтральная среда;

$C(H^+) > C(OH^-)$ – кислая среда.

Для количественной характеристики среды удобно пользоваться логарифмами концентраций H^+ и OH^- , взятыми со знаком минус:

$$- \lg C(H^+) = \text{pH}; \quad (4.6)$$

$$- \lg C(OH^-) = \text{pOH}, \quad (4.7)$$

pH и pOH называют соответственно **водородным и гидроксидным показателями**, а выражение (4.4) преобразуется в равенство

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (4.8)$$

На практике для характеристики сред чаще пользуются водородным показателем pH, используя схему, указанную в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Среда раст- вора	Нейтральная														
	←←←←←←←←←←								→→→→→→→→→→						
	Кислая среда								Щелочная среда						
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C(H ⁺) Моль/л	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴

Для приближенной оценки pH растворов часто используют вещества, растворы которых имеют разную окраску в зависимости от характера среды. Эти вещества называют **кисотно-основными индикаторами**.

Водородный показатель с точностью до единицы можно определить с помощью пропитанной смесью индикаторов универсальной индикаторной бумаги и эталонной шкалы, на которой разным окрашиваниям бумаги соответствуют определенные значения pH. С высокой точностью (до 0,05 единиц) pH раствора измеряют на специальных приборах, называемых pH-метрами.

Гидролиз солей

При растворении многих солей в воде первоначальное значение водородного показателя изменяется из-за гидролиза.

Гидролиз соли – это ионно-обменное взаимодействие соли с водой с образованием слабого электролита.

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

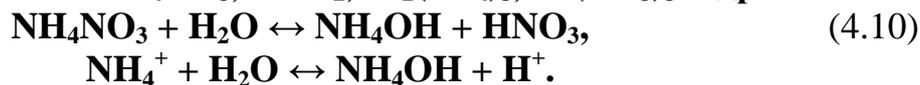
- катионами сильных оснований и анионами слабых кислот;
- катионами слабых оснований и анионами сильных кислот;
- катионами слабых оснований и анионами слабых кислот.

Гидролиз солей, образованных катионами щелочных или щелочноземельных металлов и анионами слабых кислот: Na_2S , K_3PO_4 , KNO_2 , $Ba(CH_3COO)_2$ и др.



При гидролизе солей этого типа образуется сильное основание и слабая кислота. Так как в растворе имеется избыток ионов OH^- , то среда является щелочной ($pH > 7$).

Гидролиз солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот: NH_4NO_3 , $ZnCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$ и др.



При гидролизе солей этого типа образуется слабое основание и сильная кислота, а среда раствора становится кислой ($pH < 7$), т.к. в растворе имеется избыток катионов водорода H^+ .

Гидролиз солей, образованных катионами слабых оснований и анионами слабых кислот: NH_4NO_2 , CH_3COONH_4 , NH_4CN и др.

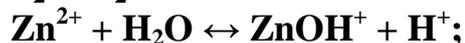


При гидролизе солей этого типа образуется слабое основание и слабая кислота. Для определения среды раствора соли необходимо сравнить константы диссоциации образующихся соединений – $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $K_{\text{д}}(\text{HCN}) = 7,2 \cdot 10^{-10}$. Так как константа диссоциации гидроксида аммония NH_4OH больше константы диссоциации синильной кислоты HCN , то раствор цианида аммония имеет слабощелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот (NaCl , KNO_3 и др.) гидролизу не подвергаются. В водных растворах этих солей не образуется слабых электролитов и растворы имеют нейтральную среду ($\text{pH} = 7$).

Соли многозарядных ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др. подвергаются ступенчатому гидролизу, при котором последовательно (ступенчато) происходит замещение анионов на гидроксид-ион или замещение катионов на ион водорода.

Гидролиз раствора хлорида цинка:



Гидролиз раствора сульфида натрия:

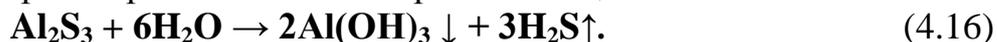


В большинстве случаев реакции гидролиза обратимы, поэтому при воздействии различных внешних факторов равновесие может быть смещено.

Направление смещения равновесия определяется в соответствии с **принципом Ле-Шателье**.

Гидролиз усиливается (равновесие смещается вправо) при нагревании (процесс гидролиза в большинстве случаев эндотермический), а также при удалении продуктов гидролиза, что достигается добавлением сильной кислоты или щелочи в зависимости от типа, по которому гидролизуется соль.

Гидролиз некоторых солей может протекать необратимо из-за образования труднорастворимых или газообразных веществ:



Необратимый гидролиз происходит, например, при смешении водных растворов солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3



Примеры расчетов:

Пример. Рассчитать водородный показатель 0,625 М раствора гидроксида бария, если степень диссоциации электролита α равна 0,8.

Решение. Используя соотношения (4.7) и (4.8) запишем

$$pH = 14 + \lg C(\text{OH}^-).$$

Для определения концентрации ионов OH^- в растворе воспользуемся формулой: $C(\text{иона}) = C(\text{электролита}) \cdot \alpha$ (электролита) $\cdot N$ (иона),

где C – число ионов данного типа, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита;

α – степень диссоциации;

N – число ионов гидроксида.

В нашем случае $\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$

$N(\text{OH}^-) = 2$; $\alpha = 0,8$ и $C\{\text{Ba}(\text{OH})_2\} = 0,625\text{M}$;

$C(\text{OH}^-) = 0,625 \cdot 2 \cdot 0,8 = 1\text{ моль/л}$;

$pH = 14 + \lg 1 = 14 + 0 = 14$. Так как pH больше 7, то среда является щелочной.

Гидролиз солей количественно характеризуется двумя величинами:

Степень гидролиза (χ) и константой гидролиза (K_{Γ}).

Степень гидролиза (подобно степени диссоциации) – есть отношение количества молекул соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул соли в растворе:

$$\chi = n / c, \quad (4.18)$$

где n – число молекул, подвергшихся гидролизу;

c – концентрация раствора.

Константа гидролиза (K_{Γ}) – определяется соотношением, аналогичным закону разведения Оствальда для процесса электролитической диссоциации:

$$K_{\Gamma} = \chi^2 \cdot C. \quad (4.19)$$

Для соли, образованной **катионами сильных оснований и анионами слабых кислот**, константа гидролиза выражается отношением:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w(\text{ионное произведение воды})}{K_d(\text{константу диссоциации слабой кислоты})}. \quad (4.20)$$

Для соли, образованной **катионами слабых оснований и анионами сильных кислот**, константа гидролиза выражается отношением:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w(\text{ионное произведение воды})}{K_d(\text{константу диссоциации слабого основания})}. \quad (4.21)$$

Для соли, образованной **катионами слабых оснований и анионами слабых кислот**, константа гидролиза выражается отношением:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w(\text{ионное произведение воды})}{K_d(\text{константу диссоциации основания}) \cdot K_d(\text{константу диссоциации кислоты})}.$$

Концентрации ионов водорода и гидроксида, определяющих характер среды, будут равны количеству молекул соли, подвергшихся гидролизу, т.е.

$$[H^+] = [OH^-] = \chi \cdot C = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C}. \quad (4.22)$$

Термодинамические характеристики реакции гидролиза

Изобарно-изотермический потенциал Гиббса – ΔG (или максимальную работу) рассчитывают по уравнению:

$$\Delta G = -4,575 \cdot T \lg(K_T). \quad (4.21)$$

Если известны константы гидролиза при нескольких температурах, то по уравнению изобары Вант-Гоффа рассчитывают энтальпию реакции гидролиза. **Энтальпия** является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании

$$\Delta H = \frac{4,575 \cdot \lg\left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}. \quad (4.22)$$

Исходя из второго начала термодинамики $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, величину энтропии определяют по уравнению:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (4.23)$$

Энтропия – функция состояния термодинамической системы и является мерой разупорядоченности внутренней структуры вещества.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и реактивы:

Водяная баня, химические стаканы, стеклянные палочки, штатив с пробирками, универсальная индикаторная бумага, термометры, рН-метр.

Опыт 1. Исследование характера среды растворов солей с помощью универсальной индикаторной бумаги и рН-метра.

В отдельные стаканы налейте растворы хлорида аммония, хлорида натрия, карбоната натрия, ацетата аммония и проверьте характер среды с помощью универсальной индикаторной бумаги. Для этого нанесите стеклянной палочкой исследуемый раствор на полоску индикаторной бумаги и сравните ее цвет со шкалой. Перед каждым испытанием стеклянную палочку необходимо промыть водой. Определите точное значение рН исследуемых растворов с помощью рН-метра. Результаты опыта запишите в виде табл. 4.2.

Таблица 4.2

№ п/п	Формула соли	Название соли	Характер среды	Значение рН	
				По универсальной индикаторной бумаге	По рН-метру
1					
2					
3					
4					

Выводы:

1. Сделайте вывод о том, какие соли подвергаются гидролизу.
2. Напишите уравнения реакций гидролиза исследуемых солей в молекулярном и ионном виде.

Опыт 2. Смещение равновесия при гидролизе солей.**Влияние температуры**

Налить в пробирку 2-3 мл ацетата натрия и прибавить 2-3 капли фенолфталеина. Поместить пробирку в водяную баню с температурой 85-95 °С. Как изменяется окраска раствора? Что происходит с окраской раствора при охлаждении пробирки холодной водопроводной водой? Написать молекулярное и ионное уравнение гидролиза и сделать вывод о влиянии температуры на процесс гидролиза.

Влияние разбавления раствора

2-3 капли раствора хлорида сурьмы (III) SbCl_3 внести в пробирку и прилить по каплям дистиллированную воду до образования белого осадка оксохлорида сурьмы (III) SbOCl . Этот осадок образуется на второй ступени гидролиза вследствие отщепления молекулы воды от $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Написать ионные уравнения первой и второй ступени гидролиза соли SbCl_3 . Сделать вывод о влиянии разбавления раствора на процесс гидролиза.

Влияние изменения концентрации ионов водорода

В пробирку налейте 3 мл 1н. раствора CuSO_4 и подогрейте раствор до кипения. Что наблюдается? Определите pH раствора универсальным спиртовым индикатором. Прибавьте к этому раствору по каплям раствор концентрированной серной кислоты. Чем можно объяснить растворение осадка?

Опыт 3. Растворение металлов в продуктах гидролиза

В пробирку с концентрированным раствором хлорида аммония опустите кусочек цинка. Пробирку нагрейте. Что наблюдается? Составьте ионные и молекулярные уравнения происходящих реакций.

ВОПРОСЫ ДЛЯ СОБЕСЕДОВАНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Что называется водородным показателем? Каковы способы его определения?
2. Почему при растворении некоторых солей в воде происходит изменение кислотности среды?
3. Как экспериментально доказать, что соль подвергается гидролизу?
4. Почему соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот, гидролизу не подвергаются?
5. В качестве компонентов щелочных моющих растворов применяются фосфаты натрия, в частности ортофосфат натрия Na_3PO_4 . Определить константу, степень гидролиза и pH 0,01М раствора этой соли при температуре 25°C (где $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$, $K_{\text{д}}\text{H}_3\text{PO}_4 = 7,5 \cdot 10^{-3}$) и при температуре 60°C, (где $K_w = 1 \cdot 10^{-13}$, $K_{\text{д}}\text{H}_3\text{PO}_4 = 7,5 \cdot 10^{-12}$). Проанализируйте полученные результаты и определите ΔG , ΔS реакции гидролиза при каждой температуре, а также ΔH этой реакции.

Лабораторная работа № 5

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Цель работы: экспериментально исследовать окислительно-восстановительные свойства соединений в водных растворах.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Основные понятия.

Окислительно-восстановительными реакциями называются реакции, при протекании которых происходит переход или смещение электронов от одних молекул, атомов или ионов к другим реагирующим частицам.

В результате окислительно-восстановительной реакции происходит изменение степени окисления атомов.

Степень окисления - условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит из ионов и является электронейтральной.

В простых веществах степень окисления химического элемента равна нулю, так как между атомами возникает ковалентная неполярная химическая связь и смещения электронной плотности не наблюдается. Некоторые атомы в химических соединениях имеют постоянную степень окисления (щелочные и щелочноземельные металлы, цинк и др.), а для других атомов имеются исключения (см. табл. 5.1).

Таблица 5.1

Атомы	Характерная степень окисления	Исключения
H	+1	-1 (в гидридах металлов)
O	-2	-1 (в пероксидах)
Li, Na, K, Rb, Cs	+1	-
Be, Mg, Ca, Sr, Ba	+2	-
F, Cl, Br, I	-1	+1, +3, +5, +7, (кроме фтора)
Zn, Cd,	+2	-
Al, Ga	+3	-

Степень окисления атома в молекуле или ионе рассчитывают с учетом того, что алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона. Используя данные таблицы (их следует запомнить!), можно вычислить степень окисления других атомов в молекулах или ионах.

Пример 1. Вычислить степень окисления хрома в дихромате калия



Решение. Обозначим за X степень окисления хрома

$$+1 \times -2$$



Зная степени окисления калия (+1) и кислорода (-2) и учитывая, что алгебраическая сумма зарядов в молекуле равна нулю, составим уравнение:

$$2(+1) + 2x + 7(-2) = 0.$$

Из уравнения находим степень окисления хрома + 6.

Пример 2. Вычислить степень окисления серы в ионе SO_4^{2-} .

Решение

$$x - 2.$$

Обозначим за X степень окисления серы $(SO_4)^{2-}$.

Составим уравнение, учитывая что алгебраическая сумма зарядов в ионе равна заряду иона: $x + 4(-2) = -2$

Отсюда степень окисления серы в ионе SO_4^{2-} равна + 6

Частицы, которые отдают электроны, называются восстановителями и в ходе окислительно-восстановительной реакции окисляются. Окислители, принимая электроны, восстанавливаются.

Типичные восстановители:

- атомы металлов, углерода, кремния и молекулы водорода;
- анионы неметаллов (галогениды: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , сульфид S^{2-} , оксид O^{2-} , нитрид N^{3-}) и кислородосодержащих кислот с промежуточной степенью окисления центрального атома (SO_3^{2-} – сульфит, NO_2^- – нитрит и др.);
- катионы металлов с минимальной степенью окисления: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Cr^{3+} и т.д.

Типичные окислители:

- молекулы и атомы неметаллов (галогены F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , S);
- соединения с высокой степенью окисления одного из атомов (PbO_2 , MnO_2 , HNO_3 , H_2SO_4), Na_2WO_4 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и др);
- катионы металлов со степенью окисления +3 и выше: Fe^{3+} , Sn^{4+} и др.

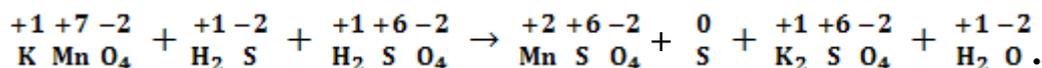
Основные виды реакций окисления-восстановления:

- а) реакции внутримолекулярного окисления-восстановления;
- б) реакции межатомного и межмолекулярного окисления-восстановления;
- в) реакции самоокисления-самовосстановления (или реакции диспропорционирования).

Определение коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса.

Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов исходных веществ и продуктов реакции с учетом равенства числа электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем.

Пример 3. Расставить коэффициенты в реакции по методу электронного баланса. Написать уравнение в ионной форме и указать направление реакции:



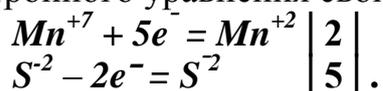
Решение.

1. Находим степени окисления всех атомов и запишем их значения над атомами веществ, участвующих в реакции.

2. В реакции степени окисления изменяются только у атомов марганца и серы. Отразим это электронными уравнениями, в которых прибавлением или вычитанием соответствующего числа электронов достигается равенство зарядов в левой и правой частях (заряд электрона равен -1).

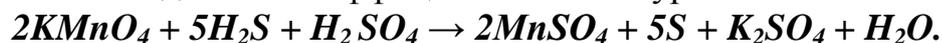


3. Составим электронный баланс, то есть, соблюдая условие равенства числа отданных и принятых электронов в реакции, находим для каждого электронного уравнения свой наименьший множитель.

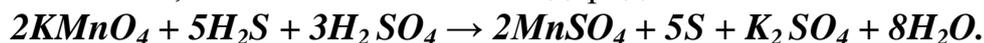


Из записи видно, что наименьшее общее кратное (НОК) равно 10, поэтому множителями для электронных уравнений будут числа 2 (для марганца) и 5 (для серы), которые являются ключевыми коэффициентами в исходном уравнении.

4. Переносим найденные коэффициенты 2 и 5 в уравнение

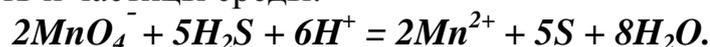


5. Недостающие коэффициенты расставляем последовательно, уравнивая числа атомов металлов, затем неметаллов и водорода.



6. Правильность расстановки коэффициентов в уравнении реакции проверяем по числу атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

7. В реакциях окисления-восстановления в водных растворах принимают участие ионы, молекулы, труднорастворимые частицы окислителя и восстановителя (оксиды, сульфиды и т.д.), а также частицы среды – ионы H^+ или OH^- и молекулы воды. Поэтому при записи уравнения в ионной форме необходимо указывать и частицы среды:



2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и реактивы:

Штатив с пробирками. Водные растворы перманганата калия, едкого калия, едкого натра, сульфита натрия, серной кислоты, бихромата калия.

Серная кислота концентрированная, азотная кислота концентрированная, медные стружки, сульфид меди.

2.2. Выполнение эксперимента

При описании эксперимента в каждом опыте указать:

- наблюдаемые изменения (появление или растворение осадков, выделение газов, изменение цвета растворов и т.д.);
- уравнение происходящих реакций с коэффициентами, расставленными по методу электронного баланса;
- написать уравнение реакций в ионной форме и указать окислитель и восстановитель.

Опыт 1. Влияние реакционной среды на процессы окисления-восстановления.

Налейте в 3 пробирки по 5 мл 0,1н. раствора $KMnO_4$, добавьте в одну из них 3-4 капли 2,0н. раствора серной кислоты, в другую 3-4 капли 2,0н. раствора едкого натрия или едкого калия, а в третью 3-4 капли дистиллированной воды. В пробирках протекают следующие процессы окисления-восстановления:

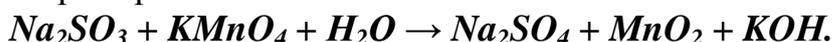
1 пробирка



2 пробирка



3 пробирка



Опыт 2. Восстановление шестивалентного хрома, содержащегося в заводских сточных водах $Cr_2O_7^{2-}$, в трехвалентный Cr^{3+}

Максимально допустимое содержание хрома в заводских сточных водах равно 0,5 мг/л. Поэтому в связи с требованиями охраны окружающей среды ядовитые соединения шестивалентного хрома восстанавливаются в относительно безвредные соединения трехвалентного хрома.

Налейте в пробирку 5 мл 1н. раствора бихромата калия, добавьте в нее 3-4 капли 2н. раствора серной кислоты. Реакция идет по уравнению:



Опыт 3. Кислотное травление металлов.

Применяется для очистки поверхностей металлов от окислов и сульфидов перед ремонтом авиадвигателей.

а). Налейте в одну пробирку 2 мл концентрированной, а в другую 2 мл разбавленной серной кислоты. Опустите в обе пробирки немного медных стружек. Что наблюдаете? Какие продукты образуются в обеих пробирках.

Самостоятельно напишите 2 реакции окисления-восстановления. Составьте электронный баланс и расставьте коэффициенты.

б). Налейте в одну пробирку 2 мл концентрированной, а в другую разбавленной азотной кислоты. В каждую из пробирок добавьте немного медных стружек. Что наблюдаете? Какие продукты образуются в той и другой пробирке? Самостоятельно написать 2 реакции окисления-восстановления. Составить электронный баланс и расставить коэффициенты.

в). Налейте в пробирку 2 мл разбавленной азотной кислоты и опустите в нее небольшое количество сульфида меди (CuS). Что наблюдаете? Какие продукты образуются в пробирке?

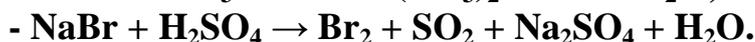
Для увеличения скорости реакции пробирку с содержимым слегка нагрейте, производя круговые движения пробиркой вокруг пламени спиртовки (осторожно, до кипения не доводить!).

Напишите уравнения реакции окисления-восстановления, составьте электронный баланс и расставьте коэффициенты.

3. ВЫВОДЫ

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ СОБЕСЕДОВАНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Привести примеры окислителей и восстановителей.
3. Что называется степенью окисления?
4. Определить коэффициенты по методу электронного баланса, написать в ионной форме:



Лабораторная работа № 6

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Цель работы: Уметь составлять различные гальванические элементы, определять их величину ЭДС и исследовать влияние концентрации растворов электролитов на величину ЭДС гальванического элемента.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Гальванические элементы – это устройства, в которых происходит превращение энергии химической окислительно-восстановительной реакции (ОВР) в электрическую энергию. Такое превращение становится возможным за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления, тогда переход электронов от восстановителя к окислителю осуществляется по металлическому проводнику, в результате чего образуется поток электронов в металлическом проводнике (электрический ток). В обычной ОВР переход электронов хаотичен, энергия химической реакции превращается в теплоту.

Простейший гальванический элемент состоит из двух металлических электродов, погруженных в растворы их солей, при этом электроды соединены металлическим проводником, а растворы – так называемым солевым мостиком (электролитическим ключом). Таким образом, образуется замкнутая электрическая цепь, в которой отклонение стрелки гальванометра показывает наличие тока в системе (см. рис.6.1):

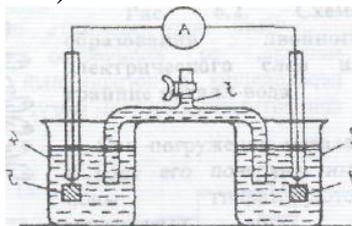
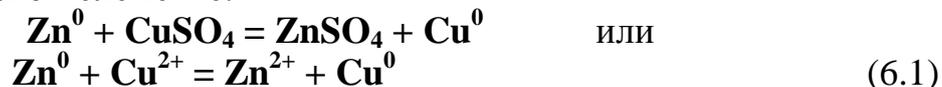


Рис. 6.1. Схема гальванического элемента

Необходимое условие работы гальванического элемента – разность электродных потенциалов. Именно разность электродных потенциалов вызывает самопроизвольный процесс перехода электронов от анода – окислителя к катоду – восстановителю.

Например, обычная реакция окисления – восстановления в медно-цинковом гальваническом элементе:



разделена на две полуреакции – анодное окисление и катодное восстановление:



Суммирование этих двух полуреакций приводит к реакции (1), которую называют *токообразующей*.

Очевидно, что фактически любую ОВР можно представить как токообразующую реакцию.

Принята краткая запись гальванического элемента:



где одна черта означает границу между электродом и раствором, две черты – границу между растворами, знак (-) означает анод (A^-), а знак (+) – катод (K^+).

Величина электродного потенциала металла зависит от свойств металла, активности (концентрации) его ионов в растворе и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{мет^{+n}}, \quad (6.2)$$

где $a_{мет^{+n}}$ – активность (концентрация) ионов металла в растворе;

n – заряд катиона Me ;

T – абсолютная температура, 0K ;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 кулон;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль•К.

Используя уравнение Нернста, можно рассчитать ЭДС элемента при условиях, не равных стандартным.

Если ограничиться стандартной температурой $T = 298^0K$ ($t^0C=25^0C$), то после подстановки R , T , F и перехода натуральных логарифмов к десятичным, получаем:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{мет^{+n}}, \quad (6.3)$$

где $a_{мет^{+n}} = c \cdot \varphi$;

c – концентрация раствора электролита;

φ – коэффициент активности (табличное значение).

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой гальванического элемента (ЭДС). Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода:

$$Э.Д.С. = E_{катода} - E_{анода}$$

По значениям стандартных электродных потенциалов (см. табл. 6.1) можно вычислить стандартную ЭДС любого гальванического элемента.

Пример. Гальванический элемент состоит из стандартных электродов меди и цинка, опущенных в растворы своих солей.

Найти ЭДС этого элемента (см. табл. 6.1).

$$ЭДС = E^0_{катода} - E^0_{анода} = E(Cu^{+2}) - E(Zn^{+2}) = 0,34в - (-0,76в) = 1,1в.$$

Существуют *гальванические элементы, составленные из одинаковых электродов, погруженных в один и тот же раствор, но разной концентрации*. В этом случае элемент называется *концентрационным*, а работает он из-за выравнивания концентраций.

Пример. Имеем гальванический элемент:



Очевидно, что в общем случае: $C_1 < C_2$, а ЭДС равна: $ЭДС = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}$. (6.4)

Ряд напряжений и нормальные потенциалы металлов

Электрод	Потенциал в вольтах	Электрод	Потенциал в вольтах	Электрод	Потенциал в вольтах
Li^0/Li^+	-3,0	$\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$	-1,18	$\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$	-0,04
K^0/K^+	-2,92	V^0/V^{2+}	-1,18	$\text{H}_2^0/2\text{H}^+$	-0,00
$\text{Ba}^0/\text{Ba}^{2+}$	-2,90	$\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$	-0,76	$\text{Ge}^0/\text{Ge}^{2+}$	$\approx 0,01$
$\text{Ca}^0/\text{Ca}^{2+}$	-2,87	$\text{Cr}^0/\text{Cr}^{3+}$	-0,74	$\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$	+0,34
Na^0/Na^+	-2,71	$\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$	-0,44	$2\text{Hg}^0/\text{Hg}_2^{2+}$	+0,79
$\text{Mg}^0/\text{Mg}^{2+}$	-2,37	$\text{Cd}^0/\text{Cd}^{2+}$	-0,40	Ag^0/Ag^+	+0,80
$\text{Be}^0/\text{Be}^{2+}$	-1,85	$\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$	-0,28	$\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$	+0,85
$\text{Al}^0/\text{Al}^{3+}$	-1,70	$\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$	-0,25	$\text{Pt}^0/\text{Pt}^{2+}$	+1,20
$\text{Ti}^0/\text{Ti}^{2+}$	-1,63	$\text{Sn}^0/\text{Sn}^{2+}$	-0,14	$\text{Au}^0/\text{Au}^{3+}$	+1,50
$\text{Zr}^0/\text{Zr}^{4+}$	-1,53	$\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}$	-0,13		

Ряд активности металлов

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и реактивы:

Стеклянные стаканчики на 50 мл, цинковые и медные пластины, солевой мостик, прибор для измерения ЭДС гальванических элементов, растворы CuSO_4 и ZnSO_4 различной концентрации, стандартный хлорсеребряный электрод, наждачная бумага, фильтры бумажные.

Опыт 1. Исследование влияния концентрации растворов электролитов на величину ЭДС гальванического элемента.

Исследования проводятся на медно-цинковом гальваническом элементе, называемым элементом Якоби-Даниэля (см. рис. 6.1).

Составляйте поочередно следующие гальванические элементы:



Концентрационные гальванические элементы:



Электроды, перед погружением в растворы солей, обязательно зачистить мелкой наждачной бумагой. Замерить ЭДС всех вышеперечисленных гальванических элементов и сравнить их с величиной ЭДС, рассчитанной по уравнению Нернста по формулам (6.3) и (6.4), учитывая обязательно значения коэффициентов активности.

Запишите расчеты значений активности металлов и ЭДС гальванических элементов по уравнению Нернста.

Результаты измерений и расчетов сведите в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Концентрация (нормальность)		Активность $a = \gamma \cdot c$		ЭДС гальванического элемента (эксперимент)	ЭДС гальванического элемента, рассчитанная по уравнению Нернста	% ошибки
ZnSO ₄	CuSO ₄	Zn ²⁺	Cu ²⁺			
1,0	1,0					
0,1	1,0					
1,0	0,1					
0,1	0,1					
1,0/0,1	-					
-	0,1/1,0					

Опыт 2. Определение электродных потенциалов различных металлов.

Для определения электродных потенциалов различных металлов в качестве электрода сравнения используется стандартный хлорсеребряный электрод, электродный потенциал (E) которого по отношению к водородному электроду равен + **0,238 вольт**.

Пластины исследуемых металлов (**Zn, Cu**) погрузите в химический стакан, заполненный раствором соли (сульфата) этих металлов с концентрацией **1,0н**. Соедините между собой раствор сульфата с насыщенным раствором хлорида калия, в который погружен хлорсеребряный электрод, чтобы получились следующие гальванические элементы:



ЭДС этих гальванических элементов измерьте прибором

Гальванический элемент	Значения ЭДС по прибору	Электродный потенциал экспериментальн.	Электродный потенциал расчетный	% ошибки
Zn ZnSO ₄ KCl AgCl Ag 1 н.				
Ag AgCl KCl CuSO ₄ Cu 1 н.				

Экспериментальные значения электродных потенциалов определите из соотношений:

для цинкового электрода: $ЭДС = E_{\text{хлорсеребряного}} - E_{\text{цинкового}}$;

для медного электрода: $ЭДС = E_{\text{медного}} - E_{\text{хлорсеребряного}}$

Теоретические значения электродных потенциалов цинка и меди, опущенных в растворы сульфатов, Вами уже были определены в опыте 1.

Результаты эксперимента и расчетов занесите в табл. 6.3.

3. ВОПРОСЫ ДЛЯ СОБЕСЕДОВАНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Что такое гальванический элемент? Какие процессы протекают на электродах при его работе?

2. Что называется ЭДС гальванического элемента?

3. Что называют катодом, а что анодом в гальваническом элементе?

4. Вычислить ЭДС гальванического элемента, образованного электродом $Fe | Fe^{2+}$ при концентрации ионов $Fe^{2+} = 0,1$ моль/л и электродом $Ag | Ag^+$ при концентрации ионов $Ag^+ = 0,01$ моль/л.

5. Вычислить ЭДС концентрационного гальванического элемента, образованного нормальным никелевым электродом и электродом того металла при концентрации ионов Ni^{2+} , равной $1 \cdot 10^{-4}$.

6. Определить ЭДС гальванического элемента, образованного нормальными электродами Al^{3+} и Zn^{2+} , а также выясните, какой электрод в этом гальваническом элементе положительный, какой отрицательный?

7. Рассчитайте электродные потенциалы магния в растворе его соли при концентрации ионов Mg^{2+} : 0,1; 0,01; 0,001 моль/л.

Лабораторная работа № 7
РАСТВОРЫ
СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ
гидроксида калия КОН и соляной кислоты HCl

Цель работы: Экспериментально научиться определять титр и концентрации растворов методом титрования.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Основные понятия.

Раствором называется гомогенная термодинамически устойчивая система, состоящая из двух и более компонентов.

Компоненты раствора – это растворитель и растворенное вещество. За растворитель принимают тот из компонентов, который при растворении не изменяет своего агрегатного состояния и которого в растворе больше.

Важнейшей характеристикой всякого раствора является его концентрация. Концентрацией раствора называется количество вещества, растворенное в определенном весовом или объемном количестве растворителя.

Различают следующие основные виды выражения концентраций растворов:

- массовая доля растворенного вещества W – это отношение массы растворенного вещества к массе раствора, выраженное в долях или процентах: $\omega_B = m_B/m_P$ или $\omega_B = 100 \cdot m_B/m_P$ (%). Процентная концентрация показывает число граммов растворенного вещества в 100 граммах раствора;

- моляльная концентрация (количество моль растворенного вещества на 1000 граммов чистого растворителя);

- молярная концентрация (количество моль растворенного вещества в одном литре раствора);

- молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация – это количество молей эквивалента растворенного вещества в одном литре раствора;

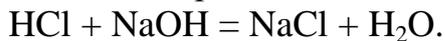
- молярная доля растворенного вещества (или безразмерная концентрация) измеряется в мольных долях растворителя и растворенного вещества;

- титр – масса растворенного вещества в одном миллилитре раствора, (г/мл или г/см³).

В аналитической практике пользуются обычно нормальной или эквивалентной концентрацией.

Грамм-эквивалент вещества – это количество вещества в граммах, которое химически равноценно одному грамм-атому водорода (1,008 г) или любому одновалентному грамм-иону в данной реакции.

Пример 1. Грамм-эквивалент HCl равен ее молекулярному весу (36,5 г), так как именно в таком количестве кислоты содержится один грамм-ион водорода, взаимодействующий с одним грамм-ионом гидроксила по реакции:



Пример 2. В грамм-молекуле серной кислоты H_2SO_4 содержится два грамм-иона водорода; грамм-эквивалент H_2SO_4 равен, следовательно, половине грамм-молекулярного веса, т.е. 49 г.

Грамм-эквиваленты оснований находят исходя из того, что грамм-ион гидроксила OH^- реагирует с одним грамм-ионом водорода H^+ . Следовательно, грамм-эквивалент основания, содержащего один гидроксил, будет равен его грамм-молекулярному весу; грамм-эквивалент основания, содержащего два гидроксила – половине грамм-молекулы и т.д. Например, грамм-эквивалент $\text{NaOH} = 40$ г. Грамм-эквивалент $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 74/2 = 37$ г. и т.д.

Так как один грамм-эквивалент вещества всегда приходится на одну единицу валентности, то для нахождения грамм-эквивалента соли ее молекулярный вес нужно разделить на произведение валентности металла и его количество в данной молекуле соли, например:

- грамм-эквивалент $\text{NaCl} = 58/1 = 58$ г;
- грамм-эквивалент $\text{CaCl}_2 = 111/2 = 55,5$ г;
- грамм-эквивалент $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 342/6 = 57$ г.

Раствор, в 1 литре которого содержится один грамм-эквивалент вещества, называется однонормальным (н.), 0,5 грамм-эквивалента – полунормальным (0,5н.) и т.д. Обычно пользуются растворами более разбавленными, чаще всего децинормальными (0,1н.).

Наиболее приемлемым методом определения концентрации растворов является объемный анализ. Путем измерения объемов растворов реагирующих веществ с известной концентрацией одного из них можно определять концентрацию неизвестного раствора. Процесс приливания к раствору неизвестной концентрации по каплям из бюретки раствора с известной концентрацией называется процессом титрования. Обычно титруют кислоту щелочью или, наоборот, в присутствии индикатора. Момент изменения цвета индикатора называют точкой конца титрования. Индикатор меняет свой цвет в эквивалентной точке, когда к раствору с неизвестной концентрацией прилит раствор с известной концентрацией в количестве, точно отвечающем стехиометрическому уравнению реакции взаимодействия реагирующих веществ.

По закону эквивалентов весовые количества реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентам. Поэтому растворы одинаковой нормальности (т.е. содержащие в одном и том же объеме эквивалентные количества веществ) взаимодействуют друг с другом в одинаковых объемах; если же нормальности не равны, то объемы будут находиться в обратной зависимости от них.

Пример 3. Для нейтрализации одного мл 1н. раствора какой-нибудь щелочи идет 1 мл 1н. раствора кислоты, или 2 мл 0,5н. раствора кислоты, или 10 мл 0,1н. раствора кислоты.

Если объем и нормальность одного из растворов обозначить через V_1 и N_1 , а второго раствора через V_2 и N_2 зависимость между объемом и концентрацией можно написать так:

$$V_1 / V_2 = N_2 / N_1 \text{ или } V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2 \quad (7.1)$$

Пользуясь этим отношением, можно определить необходимые для реакции объемы и концентрации растворов.

В объемном анализе часто пользуются способом выражения концентрации «титр». Титр раствора показывает, сколько граммов химически действующего вещества содержится в одном миллилитре раствора (г/мл или г/см³).

Для определения титра к точно отмеренному объему раствора с известной концентрацией приливают из бюретки по каплям другой раствор неизвестной концентрации до достижения точки эквивалентности (о чем судят по изменению окраски индикатора) и измеряют его объем. По формуле (7.1) вычисляют неизвестную концентрацию и титр. Растворы, точная концентрация которых известна, называют титрованными растворами.

Определение титра раствора может производиться:

- а) по точной навеске другого вещества;
- б) по другому титрованному раствору путем измерения объемов вступающих в реакцию растворов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и реактивы:

- бюретка – 2 шт;
- небольшая коническая колбочка на 100 мл – 6 шт;
- пипетки – 6 шт;
- индикатор фенолфталеин;
- раствор едкого кали (KOH);
- раствор щавелевой кислоты (H₂C₂O₄);
- раствор соляной кислоты (HCl).

2.2. Выполнение эксперимента.

Опыт 1. Определение титра и нормальности раствора едкого кали:

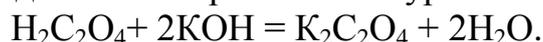
- наполнить одну бюретку едким кали и привести ее в рабочее состояние (удалить пузырек воздуха и установить мениск на нуль);
- вторую бюретку наполнить раствором щавелевой кислоты (0,1н. H₂C₂O₄), затем перелить из нее 10 мл в маленькую коническую колбу с точностью до 0,1 мл;
- в колбочку со щавелевой кислотой добавить две капли индикатора фенолфталеина;

- установить колбочку с раствором щавелевой кислоты под бюретку, наполненную раствором едкого кали и приливать его по каплям до появления не исчезающего в течение 1-2 минут слабозеленого окрашивания. При титровании необходимо все время перемешивать жидкость в колбочке взбалтыванием;

- заметить и записать количество миллилитров едкого кали, вылитого из бюретки;

- привести еще два титрования, взяв второй раз 15 мл щавелевой кислоты, и третий раз – 20 мл;

- произвести расчет титра едкого кали, учитывая, что реакция между щавелевой кислотой и едким кали протекает по уравнению:



Полученные данные занести в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Расчет титра и нормальности КОН

Взято щавелевой кислоты (мл)	Израсходовано едкого кали (мл)
10 мл	
15 мл	
20 мл	

Мольная масса щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) = 90г.

Эквивалент щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) = 45г.

Мольная масса едкого кали (KOH) = 56г.

$$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = V_{\text{KOH}} \cdot T_{\text{KOH}}, \text{ откуда}$$

$$T_{\text{KOH}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KOH}}} \text{ г/мл.}$$

Для каждого титрования определить титр едкого кали и взять среднее арифметическое из трех титрований. Далее, пользуясь формулой, можно определить *нормальность раствора гидроксида калия*:

$$T_{\text{KOH}} = \frac{Э_{\text{KOH}}}{1000} \cdot N_{\text{KOH}}, \quad \text{отсюда} \quad N_{\text{KOH}} = \frac{T_{\text{KOH}}(\text{СРЕДНЕЕ ЗНАЧЕНИЕ})}{Э_{\text{KOH}}} \cdot 1000.$$

Зная концентрацию раствора КОН, можно определить концентрацию раствора HCl.

Далее определяем титр и нормальность соляной кислоты (HCl), используя раствор едкого кали с известной концентрацией.

2.3. Выполнение эксперимента.

Опыт 2. Определение титра и нормальности соляной кислоты:

- наполнить одну бюретку раствором едкого кали (KOH) определенной концентрации, а другую – раствором соляной кислоты (HCl);

- отмерить 10 мл раствора HCl в коническую колбочку, добавить туда 2 капли фенолфталеина и титровать из другой бюретки раствором КОН до появления слабозеленого окрашивания, не исчезающего в течение 1-2 минут. Во время титрования раствор в колбочке слегка перемешивать;

- опыт повторить еще два раза, каждый раз отмеряя по 10 мл соляной кислоты и измеряя уровень щелочи, пошедшей на титрование. Затем из трех значений объема щелочи, пошедшей на титрование, выбрать среднее;

Таблица 7.2

Расчет титра и нормальности HCl

Взято соляной кислоты (мл)	Израсходовано едкого кали (мл)
10 мл	
10 мл	
10 мл	

$$V_{\text{KOH(среднее)}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

- зная объемы HCl и KOH и нормальность KOH, определенную в 1-м опыте, произвести расчет нормальности и титра кислоты HCl по формулам:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{KOH(ср)}} \cdot N_{\text{KOH}}}{V_{\text{HCl}}}, \quad T_{\text{HCl}} = \frac{Э_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{1000}$$

3. ВОПРОСЫ ДЛЯ СОБЕСЕДОВАНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Какие способы выражения концентраций растворов Вы знаете?
2. Что такое титр раствора?
3. Титр раствора $\text{HNO}_3 = 0,0063$ г/мл. Сколько граммов HNO_3 содержится в 500 мл ее раствора?
4. В 40 мл раствора содержится 1,620 г NaOH. Чему равен титр раствора?
5. Чему равны нормальность и титр раствора HNO_3 , если на титрование 20 мл этого раствора пошло 15 мл 0,12 н. раствора NaOH?

Лабораторная работа № 8

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Цель работы:

- иметь представление о процессе электролиза;
- уметь проводить процесс электролиза в растворах электролитов;
- уметь определять вид веществ, выделяющихся на катоде и аноде в процессе электролиза в растворах электролитов и рассчитать их количество;
- уметь рассчитать необходимые технологические параметры процесса электролиза (плотность тока, температура) для получения различных защитных покрытий различной толщины и плотности;
- грамотно обеспечить технику безопасности при проведении электролиза.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Электролизом называется совокупность процессов окисления-восстановления, имеющих место в растворах и расплавах электролитов под действием постоянного электрического тока.

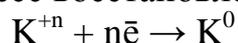
Электролиз является основой для различных гальванических производств (нанесение на металлические детали и элементы конструкции ВС защитных антикоррозионных и декоративных металлических и неметаллических покрытий). Кроме того, он используется как основа технологии электрорафинирования металлов, их электрохимической обработки (электрохимическая резка, сверление, травление и др.).

Принципиальная схема процесса электролиза:



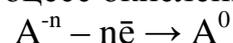
на катоде (-)

процесс восстановления



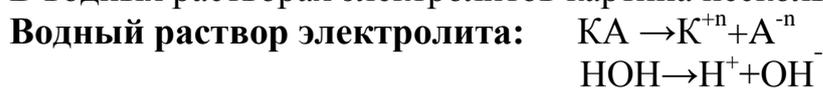
на аноде (+)

процесс окисления



Приведенная схема процессов окисления-восстановления имеет место только при электролизе расплавов электролитов.

В водных растворах электролитов картина несколько иная.



на катоде (-)



на аноде (+)



Как следует из данной схемы процесса окисления-восстановления и на катоде у катиона, и на аноде у аниона появляются конкуренты в виде ионов H^+ и OH^- воды.

Порядок восстановления на катоде и окисления на аноде следующий:

На катоде:

прежде, чем ионы H^+ , восстанавливаются следующие катионы:

Cu^{+2} , Ag^+ , Au^{+3} , Pt^{+3} , Hg^{+2} , при этом ионы водорода остаются в растворе;

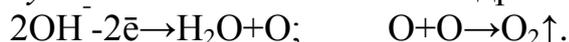
одновременно с ионами H^+ восстанавливаются следующие катионы: Ni^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Sn^{+2} , Bi^{+3} и некоторые другие;

только ионы H^+ восстанавливаются прежде, чем такие катионы как: Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Sr^{+2} и катионы других химически активных металлов.

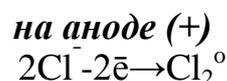
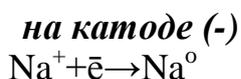
На аноде:

прежде, чем ионы OH^- окисляются простые анионы: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ;

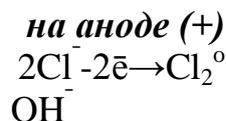
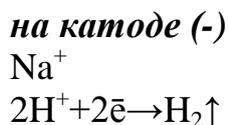
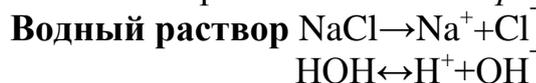
во всех остальных случаях окисляются только гидроксильные группы OH^-



Таким образом, при электролизе *расплава* поваренной соли $NaCl$ получим:

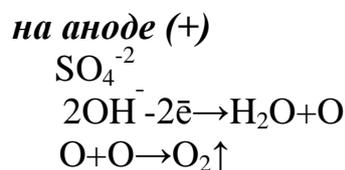
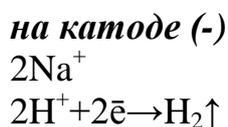
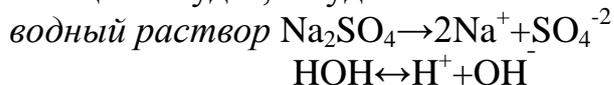


В то время как *в водном растворе* $NaCl$ будет:



Следовательно при электролизе водного раствора $NaCl$ на катоде выделяется водород, а на аноде газообразный хлор; при этом ионы Na^+ и OH^- останутся в растворе, т.е. в растворе образуется щелочь $NaOH$.

При электролизе водного раствора Na_2SO_4 никакого электролиза данной соли вообще не будет, а будет иметь место электролиз воды.



Ионы Na^+ и SO_4^{2-} останутся в растворе, который в результате электролиза будет более концентрированным, а то и вовсе выпаренным.

Массу веществ, выделяемых на катоде и аноде, можно рассчитать по 1-му и 2-му законам Фарадея.

1-й закон: массы веществ, выделяемых на катоде и аноде пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

$$m = K_{\text{Э}} \cdot Q = K_{\text{Э}} \cdot I \cdot t,$$

где m – масса вещества, выделившегося на катоде или аноде, г;

$K_{\text{Э}}$ – электрохимический эквивалент вещества, т.е. такое его количество, которое выделяется при прохождении 1 кулона электричества $Q = I_{\text{А}} \cdot t_{\text{С}}$ (кулон);

I – сила тока, А;

t – время электролиза, с.

2-й закон: массы веществ, выделяющихся на катоде и аноде, пропорциональны их химическим эквивалентам, или для выделения на катоде и аноде одного химического эквивалента вещества через раствор или расплав электролита необходимо пропустить 96500 кулонов электричества или число Фарадея (F).

$$m = \frac{\text{Э} \cdot I \cdot t}{96500} \text{ Г},$$

где Э – химический эквивалент вещества, г;

I – сила тока, А;

t – время, с;

F – 96500 кулонов.

В гальванике часто используют термин «плотность тока» – сила тока, пропущенного через раствор или расплав электролита, приходящегося на ед. площади поверхности металла – катода ($i = A/\text{дм}^2$).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: водные растворы: 0,01н. КJ, 1н. CuSO_4 , фенолфталеин, крахмал, тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Приборы: электролизер, состоящий из U – образной трубки с угольными электродами, который укреплен на подставке (рис. 8.1).

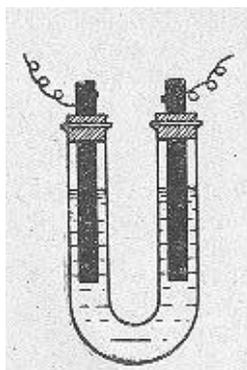


Рис. 8.1. Электролизер

2.1. Электролиз раствора иодида калия (КJ)

1. Налейте в электролизер (примерно до половины электродов) раствор КJ и добавьте в него 3-4 капли растворов фенолфталеина и крахмала.

Результаты электролиза водного раствора NiSO₄

Раствор сульфата никеля NiSO ₄									
На катоде					На аноде				
m _{K1}	m _{K2}	m _{практ}	m _{теор}	Выход по току, %	m _{A1}	m _{A2}	m _{практ}	m _{теор}	Выход по току, %

2.3. Электролиз растворов солей с растворимым анодом:

1. Поменяйте электроды опыта 2.2 с сульфатом меди местами (электрод с розовым покрытием подсоедините к положительному полюсу выпрямителя, а другой электрод – к отрицательному). Тогда электрод с розовым покрытием будет анодом, а другой электрод – катодом.

2. Пропустите через раствор электролита CuSO₄ электрический ток в течение 5 минут. Какое явление будет иметь место? Почему растворяется розовое покрытие на аноде? Что выделяется на катоде?

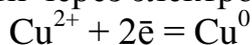
3. После опыта промойте электроды дистиллированной водой и просушите между листами фильтровальной бумаги.

4. Взвесьте электроды и запишите результаты.

5. Напишите уравнения реакций окисления-восстановления на катоде и аноде.

Решение задач.

На законах Фарадея (формула $m = Mэ \cdot I \cdot t / 96500$, где $Mэ$ – масса моля эквивалента вещества) основаны расчеты электрохимических установок, а на их базе созданы счетчики количества электричества (кулонометры, интеграторы тока, электрохимические преобразователи) и другие устройства. Например, зная массу m вещества, испытывающего превращения на электроде, можно рассчитать теоретическое количество электричества $I \cdot t$, которое должно пройти через электрохимическую ячейку. Так, если в результате реакции



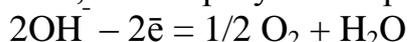
на электроде выделилось 15,88 г меди, то теоретическое количество электричества определяется из соотношения

$$\begin{array}{r} 96500 \text{ Кл} \\ \times \\ \hline 31,77 \text{ г Cu (масса моля эквивалентов)} \\ 15,88 \text{ г Cu.} \end{array}$$

Отсюда вычислим, что через раствор теоретически должно пройти количество электричества

$$x = 96500 \cdot 15,88 / 31,77 = 48250 \text{ Кл.}$$

Или, если в результате реакции



на электроде выделилось при нормальных условиях 0,56 л кислорода, то теоретическое количество электричества определяется из соотношения

$$\frac{96500 \text{ Кл}}{x} = \frac{8 \text{ г (или 5,6 л O}_2 \text{ – объем моля эквивалентов)}}{0,56 \text{ л O}_2}$$

Следовательно

$$x = 96500 \cdot 0,56 / 5,6 = 9650 \text{ Кл.}$$

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называется электролизом?
2. Какие процессы происходят при электролизе на катоде и аноде?

Приведите примеры.

3. Сформулируйте законы Фарадея. Приведите математическое их выражение.
4. Каков порядок разряда ионов на электродах при электролизе? Дайте обоснование.
5. Что такое напряжение разложения электролита?
6. Что называется выходом по току и как его определить?
7. Как можно измерить количество электричества, затраченного в процессе электролиза?
8. Напишите уравнения реакций, протекающих при электролизе раствора NiSO_4 с графитовым анодом, с никелевым анодом.
9. К экологически вредным ионам относятся ионы кадмия Cd^{2+} (ПДК = 0,1 мг/м³). Их можно удалить из раствора катодным восстановлением по реакции: $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}^0$. Какое количество электричества необходимо для удаления ионов кадмия из 10 м³ раствора, содержащего 1,12 кг/м³ Cd^{2+} ?
10. Как наносят гальванопокрытия? Их назначение и применение в ГА?
11. Приведите примеры электрохимической обработки металлов.
12. Вычислить массу серебра, выделяющуюся на катоде при электролизе раствора нитрата серебра AgNO_3 в течение 10 минут и силой тока 5а.
13. Вычислить время, в течение которого произойдет полное разложение хлорида меди (II) CuCl_2 , содержащегося в 500 мл 0,5н. раствора, при пропускании через раствор постоянного тока силой 20 а.
14. Через раствор сульфата меди (II) CuSO_4 пропустили 10 а-ч электричества. На катоде выделилось 11,2 г меди. Вычислить выход по току.
15. Сколько разложится воды при пропускании через раствор сульфата натрия Na_2SO_4 тока силой 5а в течение двух часов?
16. Вычислить эквивалент брома исходя из того, что при пропускании через раствор бромида тока силой 1,5 а в течение 10 минут 43 с, на аноде выделяется 0,799 г брома.
17. При электролизе раствора сульфата никеля тока силой 10 а в течение пятичасов на катоде выделилось 53,21 г никеля. Вычислите выход по току.

Лабораторная работа № 9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Поверхностное натяжение жидкости на границе «жидкость-пар» связано с неравнозначностью сил, действующих на молекулу жидкости в поверхностном слое, направленных в жидкую и газовую фазу. С термодинамической точки зрения поверхностное натяжение σ (*коэффициент поверхностного натяжения*) есть работа или изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса, ΔG) при увеличении поверхности жидкости (поверхности раздела) на единицу площади поверхности:

$$\sigma = \Delta G; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (9.1)$$

где ΔH – энтальпия образования единицы площади поверхности;

ΔS – энтропия образования единицы площади поверхности;

T – абсолютная температура поверхности.

Менделеев Д.И. установил, что зависимость поверхностного натяжения от температуры – линейная. Поверхностное натяжение уменьшается с ростом температуры и становится равным нулю при критической температуре. Так как

$$[\partial(\Delta G)/\partial T]_p = -\Delta S, \quad (9.2)$$

то по зависимости поверхностного натяжения от температуры, определенного при постоянном давлении, можно вычислить энтропию образования единицы площади поверхности жидкости ΔS . Из линейного характера этой зависимости видно, что ΔS – величина постоянная.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение поверхностного натяжения жидкости

Поверхностное натяжение жидкости определяют по методу Ребиндера. Поверхностное натяжение в этом случае измеряют методом максимального давления в газовом пузырьке.

Капиллярную трубку 2 (рис. 9.1) погружают вертикально в жидкость так, чтобы ее срез только касался поверхности жидкости. Если давление P в трубке 2 больше, чем давление над поверхностью жидкости 1, то на конце капилляра 2 образуется пузырек воздуха 5, который по мере уменьшения давления над поверхностью жидкости будет расти до некоторого предела. Избыточное давление внутри сферического пузырька, приводящее к его росту, в момент отрыва пузырька равно лапласовому давлению, определяемому поверхностным натяжением искривленной поверхности жидкости.

Налить в сосуд 1 дистиллированную воду так, чтобы капилляр трубки 2 касался поверхности жидкости. Имеет смысл поставить метку на сосуде со стандартной жидкостью с тем, чтобы каждый раз наливать жидкость до одного уровня. Кран 6 позволяет выравнивать давление над жидкостью с атмосферным над трубкой 2. Открыть кран 7 так, чтобы вода из резервуара 3 медленно вытекала (по каплям) в сборный стаканчик 8. По мере понижения давления над

жидкостью l на срезе капилляра формируется газовый пузырек, а манометр 4 регистрирует изменение давления P_0 . Нет необходимости рассчитывать величину P_0 , так как оно пропорционально разности высот столбиков h_0 манометрической жидкости 4 в коленях манометра. При достижении максимального давления в пузырьке, последний отрывается от капилляра, а экспериментатор регистрирует значение h_0 в миллиметрах водяного столба. Измерения проводят не менее пяти раз, после чего рассчитывают среднее значение h_0 . Такие измерения проводят для комнатной температуры и для двух температур выше комнатной на 10^0 и 20^0C . Для этого сосуд с исследуемой жидкостью l погружают в водяную баню с водой соответствующей температуры.

Расчет поверхностного натяжения исследуемой жидкости по формуле:

$$\sigma(T) = A(T) \cdot h_{0 \text{ ср}}, \quad (9.3)$$

где $h_{0 \text{ ср}}$ – среднее значение разности высот столбиков манометрической жидкости 4 в коленях манометра для исследуемой жидкости.

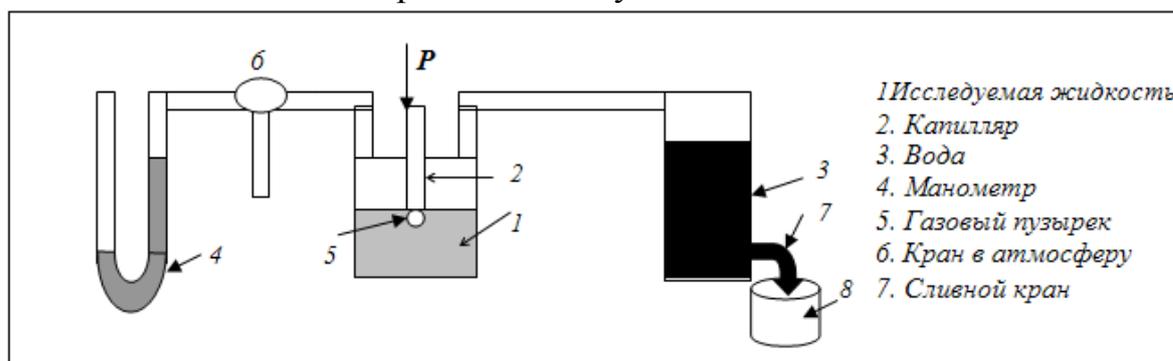


Рис. 9.1. Схема установки для измерения поверхностного натяжения по методу Ребиндера

Предварительно отградуированный в интервале температур прибор, в котором предполагается определение поверхностного натяжения исследуемой жидкости, готовят для испытаний и сообщают студентам величины A для воды и исследуемой жидкости при трех температурах испытания. Определения поверхностного натяжения воды проводят при температуре 20^0C ; 30^0C и 40^0C .

Таблица 9.1

Поверхностное натяжение σ , мН/м (0C)

вещество	$\sigma (T)$, мН/м		
Ацетон C_3H_6O	23,70 (20)	22,01 (30)	21,16 (40)
Бензол C_6H_6	28,88 (20)	27,49 (30)	26,14 (40)
Гексан C_6H_{14}	18,42 (20)	17,40 (30)	16,31 (40)
Гептан C_7H_{16}	29,86 (20)	19,54 (30)	18,47 (40)
Толуол C_7H_8	28,53 (20)	27,34 (30)	26,15 (40)
Вода H_2O	72,75 (20)	71,15 (30)	69,55 (40)

Результаты заносят в табл. 9.1. При каждой температуре проводится не менее пяти замеров. Результат перепада уровней в манометре записывается с точностью до 1 мм. Определяется среднее значение перепада уровней жидкости в манометре при каждой температуре испытаний по формуле:

$$h_{cp} = \Sigma h_i / n,$$

где n – количество измерений.

Таблица 9.2

Результаты испытаний

Название жидкости	T, K ⁰	Постоянная А	Δh м	σ эксп мН/м	σ теор мН/м	ΔH	ΔS	ΔG	% ош	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	293									
	303									
	323									
	273									
	303									
	323									

После окончания измерений поверхностного натяжения воды проводят аналогичные испытания для другого индивидуального вещества. Расчет поверхностного натяжения, определенного экспериментально, сравнивают с табличными значениями $\sigma_{теор}$, приведенными в табл. 9.1.

Строят график зависимости поверхностного натяжения исследуемой жидкости и воды от температуры. Полученные величины сопоставляют со справочными данными и определяют процент ошибки в каждой серии опытов.

$$\% \text{ ошибки} = [(\sigma_{теор} - \sigma_{эксп}) / \sigma_{теор}] \cdot 100.$$

По тангенсу угла наклона графика $\sigma = f(T)$ рассчитать изменение энтропии (ΔS) образования единицы площади поверхности жидкости. По уравнению (9.1) рассчитывают энтальпию (ΔH) образования единицы площади поверхности исследуемой жидкости.

Результаты расчетов вносят в табл. 9.2.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каков физический смысл поверхностного натяжения жидкости?
2. От чего зависит поверхностное натяжение жидкости?
3. Почему с изменением температуры жидкости меняется её поверхностное натяжение?

Лабораторная работа № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Жёсткость воды – совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей щёлочноземельных металлов, главным образом, кальция и магния (так называемых «**солей жёсткости**»).

Жёсткая и мягкая вода

Вода с большим содержанием таких солей называется жёсткой, с малым содержанием – мягкой. Различают временную (карбонатную) жёсткость, обусловленную гидрокарбонатами кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, и постоянную (некарбонатную) жёсткость, вызванную присутствием других солей, не выделяющихся при кипячении воды, преимущественно сульфатов и хлоридов кальция и магния (CaSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2).

Жёсткая вода при умывании сушит кожу, в ней плохо образуется пена при использовании мыла. Использование жёсткой воды вызывает появление осадка (накипи) на стенках котлов, в трубах и т.п. В то же время, использование слишком мягкой воды может приводить к коррозии труб, так как в этом случае отсутствует кислотно-щелочная буферность, которую обеспечивает гидрокарбонатная (временная) жёсткость. Потребление жёсткой или мягкой воды обычно не является опасным для здоровья, хотя есть данные о том, что высокая жёсткость способствует образованию мочевых камней, а низкая – незначительно увеличивает риск сердечно-сосудистых заболеваний. Вкус природной питьевой воды, например, воды родников, обусловлен именно присутствием солей жёсткости.

Жёсткость природных вод может варьироваться в довольно широких пределах и в течение года непостоянна. Увеличивается жёсткость из-за испарения воды, уменьшается в сезон дождей, а также в период таяния снега и льда.

Единицы измерения.

Для численного выражения жёсткости воды указывают концентрацию в ней катионов кальция и магния. Рекомендованная единица СИ для измерения концентрации – моль на кубический метр ($\text{моль}/\text{м}^3$), однако на практике для измерения жёсткости используются градусы жёсткости и миллиграммы эквивалента на литр ($\text{мг-экв}/\text{л}$).

В СССР до 1952 года использовали градусы жёсткости, совпадавшие с немецкими. В России для измерения жёсткости иногда использовалась нормальная концентрация ионов кальция и магния, выраженная в миллиграммах эквивалента на литр ($\text{мг-экв}/\text{л}$). Один $\text{мг-экв}/\text{л}$ соответствует

содержанию в литре воды 20,04 миллиграмм Ca^{2+} или 12,16 миллиграмм Mg^{2+} (атомная масса, делённая на валентность).

С 1 января 2005 года в России введен *ГОСТ Р 52029-2003 Вода*. По новому ГОСТу жесткость выражается в градусах жесткости ($^{\circ}\text{Ж}$), что соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной 1/2 его моля, выраженной в мг/дм³ (г/м³) ($1^{\circ}\text{Ж} = 1 \text{ мг-экв/л}$).

Иногда указывают концентрацию, отнесённую к единице массы, а не объёма, особенно, если температура воды может изменяться или если вода может содержать пар, что приводит к существенным изменениям плотности.

В разных странах использовались (иногда используются до сих пор) различные внесистемные единицы – градусы жёсткости (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Градус	Обозначение	Определение	Величина	
			$^{\circ}\text{Ж}$	ммоль/л
Немецкий	$^{\circ}\text{dH}$ (degrees of hardness), $^{\circ}\text{dGH}$ (German (Deutsche) Hardness), $^{\circ}\text{dKH}$ (для карбонатной жёсткости)	1 часть оксида кальция (CaO) или 0.719 частей оксида магния (MgO) на 100 000 частей воды	0,3566	0,1783
Английский	$^{\circ}\text{e}$	1 <u>гран</u> CaCO_3 на 1 английский <u>галлон</u> воды	0,2848	0.1424
Французский	$^{\circ}\text{TH}$	1 часть CaCO_3 на 100000 частей воды	0,1998	0,0999
Американский	<u>ppm</u>	1 часть CaCO_3 на 1 000 000 частей воды	0,0200	0,0100

По величине общей жёсткости различают воду **мягкую** (до 2 $^{\circ}\text{Ж}$), **средней жёсткости** (2-10 $^{\circ}\text{Ж}$) и **жёсткую** (более 10 $^{\circ}\text{Ж}$).

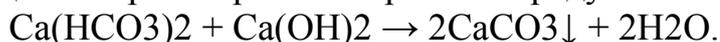
Жёсткость воды поверхностных источников существенно колеблется в течение года; она максимальна в конце зимы, минимальна – в период паводка (например, жёсткость волжской воды в марте – 4,3 $^{\circ}\text{Ж}$, в мае – 0,5 $^{\circ}\text{Ж}$). В подземных водах жёсткость обычно выше (до 80-100 $^{\circ}\text{Ж}$) и меньше изменяется в течение года.

Методы устранения.

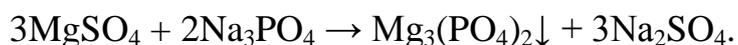
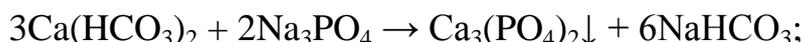
Термоумягчение основано на кипячении воды, в результате термически нестойкие гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются с образованием накипи: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Кипячение устраняет только временную (карбонатную) жёсткость. Находит применение в быту.

Реагентное умягчение. Метод основан на добавлении в воду кальцинированной соды Na_2CO_3 или гашёной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При этом соли кальция и магния переходят в нерастворимые соединения и, как следствие, выпадают в осадок. Например, добавление гашёной извести приводит к переводу солей кальция в нерастворимый карбонат: градусы жёсткости.



Лучшим реагентом для устранения общей жесткости воды является ортофосфат натрия Na_3PO_4 , входящий в состав большинства препаратов бытового и промышленного назначения:



Ортофосфаты кальция и магния очень плохо растворимы в воде, поэтому легко отделяются механическим фильтрованием. Этот метод оправдан при относительно больших расходах воды, поскольку связан с решением ряда специфических проблем: фильтрации осадка, точной дозировки реагента.

Катионирование. Метод основан на использовании гранулированной загрузки, чаще всего ионообменных смол. Такая загрузка при контакте с водой поглощает катионы солей жёсткости (кальций и магний, железо и марганец). Взамен, в зависимости от ионной формы, отдавая ионы натрия или водорода. Эти методы соответственно называются Na-катионирование и H-катионирование. При правильно подобранной ионообменной загрузке жёсткость воды снижается при одноступенчатом натрий-катионировании до 0,05-0,1 °Ж, при двухступенчатом — до 0,01 °Ж.

В промышленности с помощью катионитов устраняют ионы кальция и магния, а с помощью анионитов – хлорид- и сульфат-анионы. Происходит умягчение или полное обессоливание воды.

Обратный осмос. Метод основан на прохождении воды через полупроницаемые мембраны (как правило, полиамидные). Вместе с солями жёсткости удаляется и большинство других солей. Эффективность очистки может достигать 99,9 %. Этот метод нашёл наибольшее применение в бытовых системах подготовки питьевой воды. В качестве недостатка данного метода следует отметить необходимость предварительной подготовки воды, подаваемой на обратноосмотическую мембрану.

Электродиализ. Основан на удалении из воды солей под действием электрического поля. Удаление ионов растворенных веществ происходит за счёт специальных мембран. Так же как и при использовании технологии обратного осмоса, происходит удаление и других солей, помимо ионов жёсткости. Полностью очистить воду от солей жёсткости можно дистилляцией.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. *Оборудование и реактивы:* штатив с бюреткой; воронка стеклянная; стакан химический на 100 мл; цилиндр мерный на 100 мл; колбы конические для титрования на 250 мл; 0,1М соляной кислоты HCl; индикатор метиловый оранжевый.

Мерой временной (карбонатной) жесткости воды может служить объем кислоты, например, соляной, который нужно затратить на ее титрование по реакциям:



или в сокращенном виде: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$.

Об окончании реакций взаимодействия гидрокарбонатов кальция и магния с соляной кислотой можно судить по изменению окраски индикатора метилового оранжевого в слабокислой среде с желтого на розовый.

Временную жесткость воды (в моль/л) в этом случае можно рассчитать по формуле:

$$J_{\text{вр}} = \frac{C_{\text{к}}V_{\text{к}}1000}{2V_{(\text{H}_2\text{O})}} \text{ ммоль/л},$$

где $V_{\text{к}}$ – объем соляной кислоты, израсходованной на титрование;

$C_{\text{к}}$ – молярность раствора соляной кислоты;

$V_{(\text{H}_2\text{O})}$ – объем пробы воды, взятой для титрования;

1000 – коэффициент для перевода молей в миллимоли.

2.2. *Выполнение эксперимента.*

Мерным цилиндром отберите в 4 конические колбы по 100 мл холодной водопроводной воды из-под крана в лаборатории. Добавьте в каждую колбу по 2-3 капли индикатора метилового оранжевого. Одну из приготовленных колбочек поставьте на лист белой бумаги и оставьте в качестве раствора сравнения (т.е. раствор «свидетель»).

Под бюреткой на белый лист бумаги поставьте одну из трех приготовленных для титрования колбочек так, чтобы носик бюретки входил в горлышко колбы, а шарик был на 2 см выше горла колбочки.

Проведите ориентировочное титрование. Для этого жидкость из бюретки добавляйте в колбочку порциями по 0,5 мл при непрерывном перемешивании до изменения окраски раствора с желтого на оранжевый (но не розовый!). Отметьте объем. Титрование последующих проб проводите аналогично, но последние 0,5 мл добавляйте по каплям до того момента, когда добавленная одна капля раствора соляной кислоты вызовет изменение окраски раствора во всем объеме. Запишите объем кислоты, израсходованный на титрование.

Вновь заполните бюретку до нулевой отметки раствором кислоты и приступайте к титрованию следующих двух проб. Результаты запишите в табл. 10.2. Далее сравните цвет оттитрованного раствора с цветом раствора «Свидетель».

Таблица 10.2

Объем исследуемой пробы воды, $V_{H_2O, \text{мл}}$	Объем 0,1М раствора HCl, израсходованного на титрование, $V_K, \text{мл}$				Временная жесткость воды, $J_{ep}, \text{ммоль}$
	V_{K1}	V_{K2}	V_{K3}	$V_K(\text{ср})$	
100					

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Какой объем 70%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,622 \text{ г/мл}$) надо взять для приготовления 25 мл 2М раствора серной кислоты?

2. На нейтрализацию 50 мл 0,500М раствора одноосновной кислоты израсходовано 25 мл раствора едкого натра. Какова концентрация раствора едкого натра?

3. Рассчитайте титр 0,01М раствора Na_2CO_3 .

4. Определите карбонатную жесткость воды, если на титрование 200 мл воды израсходовано 8 мл 0,05 М раствора соляной кислоты.

Лабораторная работа № 11
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ
ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ, ВОДОПРОВОДНОЙ И СТОЧНЫХ
ВОД ПО ОКИСЛЯЕМОСТИ (ХИМИЧЕСКОМУ ПОТРЕБЛЕНИЮ
КИСЛОРОДА – ХПК ВОДЫ)

Цель работы:

- иметь представление о веществах, загрязняющих воду;
- уметь определять степень загрязнённости воды по величине химического потребления кислорода (ХПК);
- приобрести практические навыки по экспериментальному определению ХПК;
- уметь анализировать полученные экспериментальные данные и делать выводы о степени загрязнённости воды.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Вода поверхностных природных водоемов в процессе взаимодействия с окружающей средой растворяет множество неорганических и органических соединений, делающих воду непригодной для питья и хозяйственно-бытовых целей.

Одним из обобщенных показателей степени загрязнения воды веществами органического происхождения является ***окисляемость воды*** или ***химическое потребление кислорода***.

Под окисляемостью воды понимают способность веществ, содержащихся в воде, взаимодействовать с окислителями.

Количество кислорода, потребляемое при окислении содержащихся в воде органических веществ и неорганических восстановителей таких, как ионы Fe^{2+} , NO_2^- , сероводород (H_2S) и др., под действием различных окислителей, называется показателем окисляемости воды (химическим потреблением кислорода или ХПК).

Практически ХПК – это масса кислорода в мг, необходимая для окисления веществ, содержащихся в 1 л воды (выражается в мгО/л или мгО/дм³).

По применяемому окислителю методы определения ХПК можно разделить на перманганатный, бихроматный, иодатный, цериевый; а по способу установления точки эквивалентности на титриметрические индикаторные, посредством потенциометрического титрования; фотометрический.

Обычно под «химическим потреблением кислорода» подразумевают бихроматную окисляемость, поскольку бихромат калия в крепкой серной кислоте при нагревании окисляет большинство органических соединений.

Определение перманганатной окисляемости, осуществляемое в менее жестких условиях, чем бихроматной, широко используется при анализе

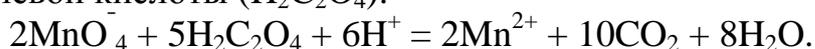
природных либо очищенных сточных вод, для выбора методов очистки воды. В настоящее время **именно перманганатная окисляемость является единственным показателем ХПК, регламентирующим качество питьевой воды согласно СанПиН 2.1.4.1074-01**. По указанному нормативу он должен составлять не более 5,0 мг/дм³ кислорода.

Определение перманганатной окисляемости воды основано на окислении присутствующих в воде органических веществ и неорганических восстановителей, избытком стандартного раствора перманганата калия (KMnO₄) в сернокислой среде при кипячении раствора.

В кислой среде ион MnO₄⁻ восстанавливается по уравнению:



Избыток введенного раствора перманганата калия титруют раствором щавелевой кислоты (H₂C₂O₄):



Диапазон определяемых этим методом значений перманганатной окисляемости составляет 0,5 – 10 мгО/дм³. Пробы воды с величиной окисляемости более 10 мгО/дм³ перед анализом следует разбавлять дистиллированной водой или использовать фотометрический метод.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: Перманганат калия – KMnO₄, 0,01н. раствор.

Щавелевая кислота – H₂C₂O₄, 0,01н. раствор.

Серная кислота – H₂SO₄, (1:3) раствор.

Посуда: колбы конические (250 – 300 мл).

Цилиндр мерный (10 мл).

Пипетки (10 и 100 мл).

Бюретки (25 мл).

Воронка.

Бусинки стеклянные.

Плитка электрическая.

2.1. В коническую колбу (250-300 мл) поместите 100 мл исследуемой воды (отмерить пипеткой), прибавьте к ней (отмерить цилиндром) 10 мл раствора серной кислоты (1:3) и к полученному раствору прилейте из бюретки – 10 мл 0,01н. раствора перманганата калия KMnO₄ (V₁). При этом в колбе должна появиться розовая окраска.

2.2. Закройте колбу маленькой воронкой, бросьте в неё несколько стеклянных бусинок, нагрейте до кипения и кипятите в течение 10 минут, избегая бурного кипения. Окраска раствора при кипячении должна сохраняться.

Примечание: если при кипячении розовая окраска KMnO₄ исчезнет, определение следует повторить с разбавленной исследуемой водой.

2.3. Снимите колбу с плитки и к горячему раствору осторожно прибавьте из бюретки 10 мл 0,01н. раствора щавелевой кислоты (H₂C₂O₄); перемешайте, при этом раствор обесцветится.

2.4. Оттитруйте избыток прибавленной щавелевой кислоты в горячем растворе 0,01н. раствором KMnO_4 (V_2) до появления слабозименой окраски раствора.

После этого в ту же колбу снова прилейте 10 мл раствора щавелевой кислоты и снова оттитруйте раствором перманганата до появления розового окрашивания. Вычислите K (поправочный коэффициент для раствора KMnO_4), разделив число мл щавелевой кислоты, прилитой во второй раз, на число мл KMnO_4 , пошедшего при втором титровании. Определение K выполняется каждый раз при определении окисляемости (ХПК).

2.5. Рассчитайте ХПК (мгО/дм^3) по формуле:

$$\text{ХПК} = \frac{[0,01 \cdot K \cdot (V_1 + V_2) \text{KMnO}_4 - 0,01 \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}] \cdot 1000 \cdot 8}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (10.1)$$

где 0,01 – стандартная концентрация раствора;

V_1 и V_2 – объемы раствора KMnO_4 ;

8 – химический эквивалент (молярная масса эквивалента) кислорода;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем пробы воды;

$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ – объем раствора щавелевой кислоты.

Данный эксперимент повторите 2-3 раза. По результатам вычислите среднее значение ХПК и составьте заключение о качестве исследуемой воды.

Напишите уравнение реакции окисления-восстановления, проходящей в исследуемом растворе.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое окисляемость воды, ХПК?

2. Методы определения ХПК.

3. Как определяют перманганатную окисляемость воды?

Задача. При анализе пробы воды объемом 100 мл, предварительно подкисленной серной кислотой, было прибавлено 10 мл 0,01н. KMnO_4 , затем, после 10 минутного кипячения, прилили 10 мл 0,01н. раствора щавелевой кислоты. На титрование избытка щавелевой кислоты израсходовали 3,1 мл 0,01н. раствора KMnO_4 (поправочный коэффициент перманганата $K = 0,98$). Вычислите окисляемость (ХПК) исследуемой воды.

Решение:

Окисляемость (ХПК) воды в мг/дм^3 вычисляем по формуле (10.1), где $V_1 = 10$ мл; $V_2 = 3,1$ мл; $K = 0,98$; $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 10$ мл; $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ мл; 1000 – перерасчет на 1 дм^3 (1000 мл).

$$\text{ХПК} = \frac{0,01 \cdot [0,98 \cdot (10 + 3,1) - 10] \cdot 1000 \cdot 8}{100} = 0,8 \cdot [0,98 \cdot 13,1 - 10] = 2,27 \text{ (мгО/дм}^3\text{)}.$$

Содержание

Рекомендации по выполнению лабораторных работ.....	3
Основные правила работы в химической лаборатории и техника безопасности	5
Оказание первой медицинской помощи	6
Лабораторная работа № 1. Эквиваленты простых и сложных веществ.....	7
Лабораторная работа № 2. Химическая кинетика и равновесие	13
Лабораторная работа № 3. Электролитическая диссоциация	21
Лабораторная работа № 4. Водородный показатель. Гидролиз солей	29
Лабораторная работа № 5. Реакции окисления-восстановления	35
Лабораторная работа № 6. Химические источники электрического тока	40
Лабораторная работа № 7. Растворы. Способы выражения концентрации растворов	45
Лабораторная работа № 8. Электролиз	50
Лабораторная работа № 9. Определение поверхностного натяжения жидкости	56
Лабораторная работа № 10. Определение карбонатной жесткости воды	60
Лабораторная работа № 11. Определение степени загрязнения воды природных водоемов, водопроводной и сточных вод, по окисляемости (химическому потреблению кислорода – ХПК воды).....	65