

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ГРАЖДАНСКОЙ АВИАЦИИ**

М.Г. Голубева, А.Н. Чепурин

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

**Пособие
по выполнению лабораторных работ по химии
для студентов дневного отделения
специальностей 160901, 280102, 160905, 160903**

Студент группы _____
(Ф.И.О.)

Преподаватель _____
(Ф.И.О.)

№№ работ	Название лабораторной работы	Исходные экспериментальные данные	Дата выполнения работы	Подпись лаборанта	Дата защиты работы	Подпись преподавателя
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						

Номер маршрутного задания _____

Москва -2010

Рецензент: д.т.н., профессор Коняев Е.А.

М.Г. Голубева, А.Н. Чепурин

Пособие по выполнению лабораторных работ по химии.

Основная цель настоящего пособия- облегчить студентам самостоятельную подготовку к лабораторным работам по химии, необходимую для их осмысленного выполнения. Изложенные в лабораторных работах теоретический материал и примеры решения задач могут быть использованы для выполнения самостоятельной внеаудиторной работы (контрольных домашних заданий).

Тематика лабораторных работ отражает основные разделы программы по химии для студентов дневного отделения специальностей 160901 и 280102, 160903, 160905.

Данное пособие издается в соответствии с учебным планом для студентов 1 курса специальностей 160901, 280102, 160903 и 160905 дневного отделения.

Рассмотрено и одобрено на заседании кафедры _____ и методического совета факультета _____.

*«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:

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

1. Лабораторные работы

Данное пособие содержит лабораторные работы, описание которых изложено с следующей последовательности:

- Название лабораторной работы;
- Цель работы;
- Теоретическое введение;
- Экспериментальная часть, с используемыми в работе реактивами и оборудованием;
- Описание выполненных опытов;
- Вопросы для собеседования и задачи.

В пособии отведены места для написания выводов, письменных ответов на вопросы для собеседования, ведение необходимых записей на лабораторных работах.

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 лаборантом 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 кафедры, 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 решения 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.
14. Оказание первой 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».

Путем анализа большого числа соединений, содержащих водород, было найдено, что этот элемент всегда присутствует в этих соединениях в меньшем отношении, 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.

Итак, весовые эквиваленты водорода и кислорода равны:

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2} = 1,008 \text{ г/моль}$$

$$\mathcal{E}_{\text{O}_2} = 8,00 \text{ г/моль}$$

Объемные эквиваленты водорода и кислорода равны:

$$\mathcal{E}_{\text{VH}_2} = 11,2 \text{ литра}$$

$$\mathcal{E}_{\text{VO}_2} = 5,6 \text{ литра}$$

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

$$\mathcal{E} = \frac{A}{n} \quad (1.1), \quad \text{где}$$

A - атомная масса элемента;

n - валентность элемента в его соединениях.

Например, определить эквивалент Zn : $\mathcal{E}_{Zn} = \frac{A_{Zn}}{n_{Zn}} = \frac{65,37}{2} = 32,685 \text{ г/моль}$

Если вещества 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 окисле, состоящем из 79,95 меди и 20,15 кислорода может быть вычислен по эквиваленту кислорода:

$$\frac{m_{Cu}}{m_{O_2}} = \frac{\mathcal{E}_{Cu}}{\mathcal{E}_{O_2}} \quad \text{и} \quad \mathcal{E}_{Cu} = \frac{m_{Cu} \mathcal{E}_{O_2}}{m_{O_2}} = \frac{79,9 \cdot 8}{20,1} = 31,8 \text{ г/моль}$$

Эквиваленты сложных веществ

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

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

ЭКВИВАЛЕНТОМ ОКИСЛА называется 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:
$$\mathcal{E}_{\text{соед}} = \frac{M}{nV} \quad (1.3.)$$

где M – молекулярный вес соединений; n – число атомов металла (для солей) , водорода (для кислот) или гидроксильных групп (для оснований) ; V – валентность металла (для солей).

Определение эквивалентов кислот

Например, эквивалент серной кислоты

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

или, например. определить эквивалент 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:

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

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

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

Определение эквивалентов окислов

Например, эквивалент окиси хрома

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

Определение эквивалентов солей

Например, эквивалент сульфата калия

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

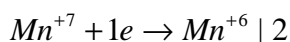
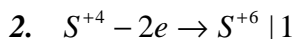
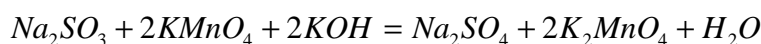
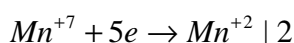
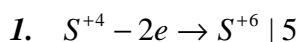
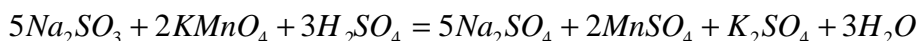
Определение эквивалентов основания

Например, эквивалент едкого калия

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

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:



$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} (1) = \frac{MK\text{MnO}_4}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г / моль}$$

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} (2) = \frac{MK\text{MnO}_4}{1} = \frac{158}{1} = 158 \text{ г / моль}$$

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

$$\mathcal{E}\text{H}_2\text{O} = \mathcal{E}\text{H}_2 + \mathcal{E}\text{O}_2 = 1 + 8 = 9 \text{ г / моль}$$

Наиболее распространенный способ определения эквивалентов основан на измерении количества водорода, вытесняемого веществом из кислот, если это вещество металл. Зная навеску вещества (металла) и, измерив его 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.

Рисунок 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 (1.9.), 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, равно атмосферному давлению, складывается из порционных давлений водорода и водяного пара.

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

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

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

По закону эквивалентов, эквивалент металла составляет:

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

m – навеска металла;

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

\mathcal{E}_{H_2} – 11200 мл (11,2 литра) – объемный эквивалент водорода.

Величина ошибки опыта в процентах определяется по уравнению :

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

$\mathcal{E}_{\text{теор}}$ – 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.

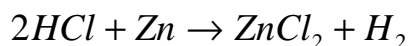
2.2. Выполнение эксперимента

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 таблицу 2.3. Расчеты производите по уравнениям 1.4, 1.5., 1.6.

Таблица 2.3.

Экспериментальное определение эквивалента простого вещества – металла.

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

Расчеты:

3. ВЫВОДЫ

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ СОБЕСЕДОВАНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Сформулируйте закон постоянства состава.
2. Дайте определение эквивалента.
3. Напишите математическое выражение закона эквивалентов
4. На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 литра водорода (нормальные условия). Вычислите эквивалентную массу металла. Определите какой это металл?
5. Определите эквивалентные массы металла и серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.
6. При взаимодействии 6,48 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 8,06 л водорода (нормальные условия). Вычислить эквивалентную массу металла.
7. При 25⁰С и давлении 99,3 кПа некоторое количество газа занимает объем 152 мл. Найти, какой объем займет это же количество газа при 0⁰С и давлении 101,33 кПа.
8. Какой объем при 20⁰С и давлении 1,5 атм займут 8 г кислорода?

Лабораторная работа № 2

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

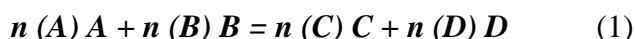
Цель работы: изучить влияние различных факторов на скорость химических реакций в водных растворах электролитов.

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 фазе, 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 концентрации исходных веществ убывает, а продуктов реакции возрастает, то выражение для скорости реакции V можно записать

$$V = -\frac{C_2(A) - C_1(A)}{\tau_2 - \tau_1} \quad \text{для исходного вещества } A,$$
$$V = \frac{C_2(D) - C_1(D)}{\tau_2 - \tau_1} \quad \text{для продукта реакции } D,$$

В общем случае

$$V = \pm \frac{C_2(A) - C_1(A)}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (2)$$

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 (1) скорость равна:

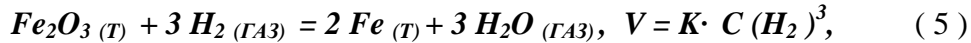
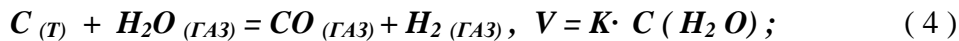
$$V = K C^{n(A)}(A) \cdot C^{n(B)}(B) \quad (3)$$

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:

$$\frac{V_{t+10}}{V_t} = \gamma \quad (6)$$

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 (6) увеличение скорости реакции выражается уравнением

$$\frac{V_{t+10}}{V_t} = \gamma^{(t_2-t_1)/10} \quad (7)$$

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

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

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

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

$$\lg K = A - \frac{E_a}{2,3RT} \quad (9)$$

Где A – постоянная величина; R - 8,31 дж/моль К - универсальная газовая постоянная, E_a - энергия активации, кДж/моль.

Для осуществления элементарного акта 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 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 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).

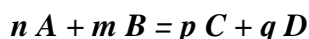
Характерными особенностями действия катализаторов являются избирательность действия, небольшое количество по сравнению с реагирующими веществами, снижение активности при длительном применении и т.д.

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

$$v_1 = K_1 [A]^n \cdot [B]^m$$

скорость обратной реакции также можно выразить уравнением

$$v_2 = K_2 [C]^p \cdot [D]^q$$

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

$$v_1 = v_2$$

$$\text{или } K_1 [A]^n \cdot [B]^m = K_2 [C]^p \cdot [D]^q$$

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

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 при определенной температуре величине K .

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.



При увеличении концентрации O_2 или CO равновесие смещается вправо, т.е. в сторону реакции, понижающей концентрацию этих веществ. Если увеличить концентрацию CO_2 , 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 (тепло выделяется, знак минус). Поэтому при понижении температуры равновесие будет смещаться слева направо, т.е. в сторону экзотермической реакции, и наоборот, при повышении температуры справа налево – в сторону эндотермической реакции.

1.1. Примеры расчетов.

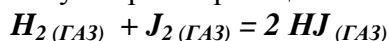
Пример 1. Рассчитать скорость химической реакции, если через 30 минут после начала реакции концентрация одного из исходных веществ уменьшилась с 0,5 моль/л до 0,08 моль/л.

Решение

Запишем выражение для скорости химической реакции (формула 2) и подставим в условие задачи:

$$V = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{0,08 - 0,5}{30} = \frac{0,42}{30} = 0,014 \text{ моль/л} \cdot \text{мин} \quad (2)$$

Пример 2. Рассчитать константу скорости реакции



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 $V = K C(\text{H}_2) C(\text{J}_2)$. Из этого уравнения находим константу скорости K .

$$K = \frac{V}{C(\text{H}_2) \cdot C(\text{J}_2)} = \frac{0,75}{0,5} = 1,5 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$$

Пример 3.

Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры с 20⁰С до 40⁰С, если температурный коэффициент (γ) = 2,5

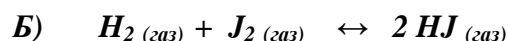
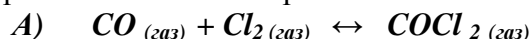
Решение

В соответствии с правилом Вант-Гоффа (формула 7)

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = 2,5^{(40-20)/10} = 6,25 \quad (7)$$

Пример 4.

В каком направлении сместится равновесие в системах



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

Решение

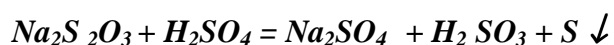
А) протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа молей газов, т.е. к уменьшению давления в системе. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции.

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

2. 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, напоминающий 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 $v=1/\tau$; 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. таблицу 2.1.). Затем поочередно в каждую из этих же пробирок налейте из бюретки по 4 мл раствора серной кислоты и ту же включите секундомер. Перемешивайте растворы в пробирках, зажав отверстия их большим пальцем руки и опрокидывая дном кверху и обратно. Как только появится слабое помутнение раствора, выключите секундомер и данные запишите в таблицу 2.1.

Таблица 2.1.

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

Номера пробирок	Объем, мл.			Относительная концентрация $C = e/e+a$	Время по секундомеру τ , сек.	Скорость реакции $v = 1/\tau \cdot 100\text{с}^{-1}$
	Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (e)	H_2O (a)	Раствор H_2SO_4			
1а 1б 1в	4 4 4	0 0 0	4 4 4	1 1 1	$\tau_{1\text{ср.}}$	$v_{1\text{ср.}}$
1а 1б 1в	3 3 3	1 1 1	4 4 4	0,75 0,75 0,75	$\tau_{2\text{ср.}}$	$v_{2\text{ср.}}$
1а 1б 1в	2 2 2	2 2 2	4 4 4	0,5 0,5 0,5	$\tau_{3\text{ср.}}$	$v_{3\text{ср.}}$

На основании данных таблицы 2.1. постройте график зависимости $v = f(C \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$. Объясните результаты эксперимента.

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

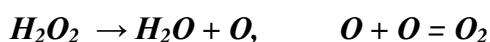
Многие химические процессы, имеющие место при эксплуатации авиационной техники, проходят при повышенных температурах.

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

Введите в пробирку (4) навеску (около 1 мг) двуокиси марганца (MnO_2), которую получите у лаборанта, закройте пробирку (4) пробкой и встряхните ее.

Откройте кран (3), 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 сек.).

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 (80-90⁰С). После окончания реакции запишите объем всего выделившегося кислорода ($C_{O_2} = v_{\infty}$).

Проделайте этот же эксперимент при температуре на 20 ⁰С выше, чем комнатная.

Экспериментальные данные запишите в таблицу 2.2.

Таблица 2.2.

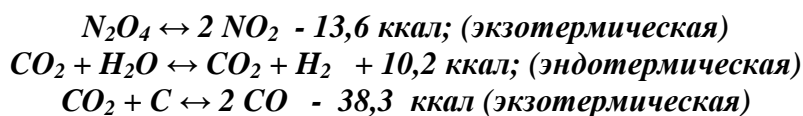
Температура (Т ⁰ К), в градусах Кельвина	Время (τ) сек	Уровень жидкости в бюретке, мл $v_x(C_x)$	v_{∞} (C _{O₂}) мл	Кинетические характеристики				
				К	E _{акт.} , калории	τ _{1/2} , сек.	τ, сек.	γ
	15							
	30							
	45							
	60							
	15							
	30							
	45							
	60							

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

3. ВЫВОДЫ

4. 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°C 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 $2 NO + O_2 = 2 NO_2$, 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 моль/л*.

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

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.

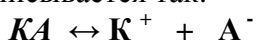
Шведский ученый Сванте Аррениус изучал зависимость электропроводности растворов различных веществ от их природы и концентрации. Его исследования легли в основу теории, получившей название **теории электролитической диссоциации**, которая в настоящее время является общепризнанной. Содержание этой теории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

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

Свойства ионов совершенно 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^- , 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 («странствуют») в различных направлениях.

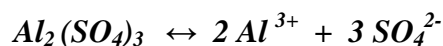
1.2. Диссоциация – процесс обратимый: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

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:



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 ($3\% \leq \alpha < 30\%$) и слабые ($\alpha \leq 3\%$)

К сильным электролитам относятся:

- Некоторые кислоты – HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HMnO₄, H₂CrO₄
- Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов – KOH, NaOH, Ba(OH)₂
- Все растворимые соли, кроме некоторых комплексных и солей NaCl, KCl, NH₄Cl, Na₂CO₃

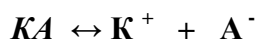
К слабым электролитам относятся:

- Органические и многие минеральные кислоты- HCOOH, CH₃COOH, H₂S, H₂CO₃, HNO₂, H₂SiO₃, HClO, HClO₂ 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 $a=c$, для концентрированных $a=\varphi c$, 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:

$$K = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} \quad (3.2)$$

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

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

Подставив эти уравнения в уравнение (3.2) получим:

$$K = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{c \cdot \alpha \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad (3.3)$$

Уравнение (3.3.) представляет собой закон разведения Оствальда для раствора слабого электролита.

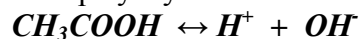
Приняв во внимание, что для слабых электролитов величина α мала и в знаменателе уравнения (3.3.) ею можно пренебречь, а также, что концентрация электролита связана с его объемом обратно пропорциональной зависимостью ($C = 1 / V$), получим упрощенное уравнение Оствальда:

$$K_D = \alpha^2 \cdot c = \alpha^2 / V \quad (3.4)$$

Из уравнения (3.4.) следует, что степень диссоциации зависит от концентрации или степени разведения электролита ($\alpha = \sqrt{K/C} = \sqrt{KV}$) и возрастает с увеличением степени разведения.

Пример.

В водном растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие



Константа которого (константа диссоциации) связана с концентрациями соответствующих частиц соотношением:

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

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

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

Подставив сюда значение α из уравнения (3.4), находим:

$$[H^+] = [OH^-] = C \cdot \sqrt{K/C} = \sqrt{K \cdot C}$$

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:

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

где n - кол-во ионов, на которые распадаются молекулы электролита;

$c - \alpha \cdot c$ - кол-во непродиссоциированных молекул;

$\alpha \cdot c \cdot n$ - количество ионов, отсюда

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (3.5)$$

Экспериментально коэффициент Вант-Гоффа показывает, во сколько раз повышение температуры кипения раствора электролита больше повышения температуры неэлектролита по

сравнению с температурой кипения чистого растворителя при одинаковой концентрации обоих растворов (2-ой закон Рауля).

$$i = \frac{\Delta_{t_кип_эл-та}}{\Delta_{t_кип_неэл-та}} \quad \text{или} \quad i = \frac{\Delta_{t_зам_эл-та}}{\Delta_{t_зам_неэл-та}}$$

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 электролитов. **Удельная электропроводность (χ) 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 (см. рис.)

Удельная электропроводность электролита связана с его электросопротивлением соотношением:

$$\chi = 1 / R \cdot L / S \quad (\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1})$$

где R - сопротивление раствора электролита, (в 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.

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:

$$\lambda = \chi \cdot V = \frac{\chi}{C \text{ г-эkv./л}} \cdot 1000 \quad (\text{Ом}^{-1} \text{ см}^2)$$

где V - объем раствора электролита, см³, C – нормальная концентрация раствора электролита, г-эkv./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) по уравнению:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{с}}}{\lambda_{\infty}} \quad (3.6.)$$

Определив таким образом степень диссоциации электролита, можно рассчитать константу его диссоциации по уравнению Оствальда (3.4)

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad (3.7)$$

Так как для слабых электролитов степень диссоциации α сильно отличается от единицы, то закон разведения Оствальда можно записать в таком виде:

$$K_D = \alpha^2 \cdot c$$

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:

$$A_{\text{MAX}} = -\Delta G^0 = RT \ln K, \quad (3.8)$$

Или преобразовав это уравнение, можно записать: $\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K$

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:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.9)$$

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:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (3.10)$$

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

$$\Delta S = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (3.11)$$

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

$$\ln \frac{\lambda_{T_2}}{\lambda_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.12)$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и реактивы

Измерительная ячейка
Реохордный мост Р-38
Измерительный цилиндр на 50 мл
Растворы хлористого калия, уксусной кислоты,
бензойной кислоты, янтарной кислоты
Дистиллированная вода

Опыт 1 Определение постоянной ячейки.

В измерительную ячейку налейте 50 мл раствора хлористого калия (KCL) , удельная электропроводность которого (χ_{KCL}) в зависимости от температуры представлена в таблице 2.1.1 и измерьте его электрическое сопротивление (R_{KCL}). Затем по формуле:

$$\varphi = \chi_{KCL} \cdot R_{KCL}$$

определите постоянную ячейки (φ) . Далее ячейку промыть дистиллированной водой.

Таблица 2.1.1.

Удельная электропроводность водных растворов KCl

Температура $^{\circ}\text{C}$	Концентрация, г-экв. / л		
	0,1	0,02	0,01
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

Опыт 2 Определение характеристик электролита.

В измерительную ячейку наливаем 50 мл исследуемого раствора электролита (раствор берем при комнатной температуре), полученного у лаборанта. **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: $\chi = \frac{\varphi}{R}$

Эквивалентная электропроводность: $\lambda = \frac{\chi}{C} \cdot 1000$

Степень диссоциации: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$

Константу диссоциации: $K_{\text{дисс}} = \alpha^2 \cdot C$

Данные, полученные в результате эксперимента и результаты расчетов, произведенных в лабораторном журнале, запишите в таблицу 2.1.2.

№ опыта	Электролит	φ	$C_{\text{н}}$	$R_{\text{ом}}$	χ ОМ ⁻¹ СМ ⁻¹ Г-ЭКВ	λ ОМ ⁻¹ СМ ⁻¹ Г-ЭКВ	α	К _Д	λ_{∞} ОМ ⁻¹ СМ ⁻¹ Г-ЭКВ
1.									
2.									
3.									
4.									
5.									

(Справочные данные для λ_{∞} различных электролитов см. в таблице 2.1.3.

Таблица 2.1.3.

**Предельная эквивалентная электропроводность (λ_{∞})
некоторых 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

Расчеты .

- Расчет постоянной ячейки (φ)



Лабораторная работа № 4

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

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

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

1.1. Водородный показатель (рН раствора)

Вода является весьма слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы:



Константа равновесия (1) K_c выражается соотношением

$$K_c = \frac{C(H^+) \cdot C(OH^-)}{C(H_2O)} \quad (2)$$

и при $T = 298 \text{ K}$ $K_c = 1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л

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

$$C(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O) \cdot V_{\text{раствора}}} = \frac{1000}{18} = 55,6 \text{ моль/л} \quad (3)$$

Преобразование выражения (2) приводит к соотношению:

$$K_c \cdot C(H_2O) = C(H^+) \cdot C(OH^-) = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 \quad (4)$$

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

$$C(H^+) = C(OH^-) = \sqrt{K(H_2O)} = 10^{-7} \text{ моль/л} \quad (5)$$

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:

$$C(H^+) < C(OH^-) \text{ - щелочная среда}$$

$$C(H^+) = C(OH^-) \text{ - нейтральная среда}$$

$$C(H^+) > C(OH^-) \text{ - кислая среда}$$

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

$$-\lg C(H^+) = \text{pH}, \quad (6)$$

$$-\lg C(OH^-) = \text{pOH} \quad (7)$$

рН и рОН называют соответственно *водородными и гидроксидными показателями*, а выражение (4) преобразуется в равенство

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (8)$$

На практике для характеристики сред чаще пользуются водородным показателем рН, используя схему:

Кислая			нейтральная					щелочная						
←								→						
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
рН														
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
С (Н ⁺) 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 рН 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 окрашиванием бумаги соответствуют определенные значения рН. С высокой точностью (до 0,05 единиц) рН раствора измеряют на специальных приборах, называемых рН-метрами.

1.2. Гидролиз солей

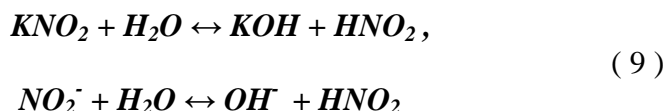
При растворении многих солей в воде первоначальное значение водородного показателя изменяется из-за гидролиза.

Гидролиз соли – обменное взаимодействие соли с водой с образованием слабого электролита.

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

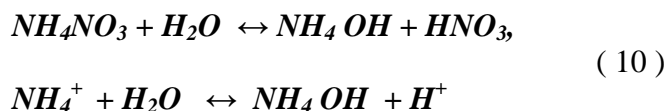
- *Анионами слабых кислот и катионами сильных оснований;*
- *Анионами сильных кислот и катионами слабых оснований;*
- *Анионами слабых кислот и катионами слабых оснований.*

1.2.1. Гидролиз солей, образованных катионами щелочных и 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 (рН > 7).

1.2.2. Гидролиз солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот: NH_4NO_3 , $AgNO_3$, $ZnCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$ и др.



При гидролизе солей этого типа образуется слабое основание и сильная кислота, а среда раствора становится кислой (рН < 7).

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

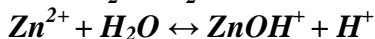


При гидролизе солей этого типа образуется слабое основание и слабая кислота. Для определения среды раствора соли необходимо сравнить константы диссоциации образующихся соединений – $K_d(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $K_d(HCN) = 7,2 \cdot 10^{-10}$. Так как константа диссоциации NH_4OH больше константы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

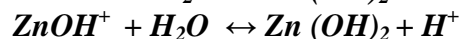
Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот ($NaCl, KNO_3$ и др) гидролизу не подвергаются. В водных растворах этих солей не образуется слабых электролитов и растворы имеют нейтральную среду ($pH = 7$).

Многоразрядные ионы солей $Al^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}$ и др. подвергаются ступенчатому гидролизу, при котором последовательно (ступенчато) происходит замещение анионов на гидроксид-ион или катиона на ион водорода.

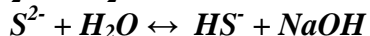
1 ступень



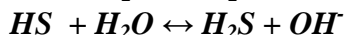
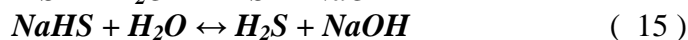
2 ступень



1 ступень



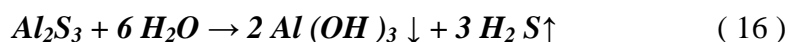
2 ступень



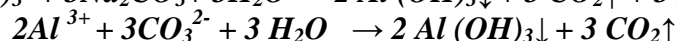
В большинстве случаев реакции гидролиза обратимы, поэтому при воздействии различных внешних факторов равновесие может быть смещено. Направление смещения равновесия определяется в соответствии с принципом Ле Шателье.

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 вследствие образования труднорастворимых или газообразных веществ:



Необратимый гидролиз происходит, например, при смешении водных растворов смеси солей $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2CO_3



1.3. Примеры расчетов

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

Решение. Используя соотношения (7) и (8) запишем

$$pH = 14 + \lg C(OH^-)$$

Для определения концентрации ионов OH^- в растворе воспользуемся формулой

$$C(\text{иона}) = C(\text{электролита}) \cdot \alpha(\text{электролита}) \cdot N(\text{иона})$$

где α – число ионов данного типа, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита, α – степень диссоциации, а N – число ионов гидроксида.

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

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

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

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

1.4. Количественные характеристики гидролиза солей

Гидролиз солей количественно характеризуется двумя величинами:

Степень гидролиза (χ) и константой гидролиза (K_z)

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

$$\chi = n / c \quad (18)$$

n – число молекул, подвергшихся гидролизу, C – концентрация раствора.

Константа гидролиза (K_z) – определяется соотношением, аналогичным закону разведения Оствальда для процесса электролитической диссоциации:

$$K_z = \chi^2 \cdot C \quad (19)$$

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

$$K_z = \frac{K_w(\text{ионное}_\text{произведение}_\text{воды})}{K_d(\text{константу}_\text{диссоциации}_\text{слабой}_\text{кислоты})}$$

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

$$K_z = \frac{K_w(\text{ионное}_\text{произведение}_\text{воды})}{K_d(\text{константу}_\text{диссоциации}_\text{слабого}_\text{основания})}$$

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

$$K_z = \frac{K_w(\text{ионное}_\text{произведение}_\text{воды})}{K_d(\text{константу}_\text{диссоциации}_\text{основания}) \cdot K_d(\text{константу}_\text{диссоциации}_\text{кислоты})}$$

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

$$[H^+] = [OH^+] = \chi \cdot C = \sqrt{K_z \cdot C}$$

1.5. Термодинамические характеристики реакции гидролиза

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

$$\Delta G = - 4,575 \cdot T \cdot \lg(K_z)$$

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.

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

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

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

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и реактивы

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

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

В отдельные стаканы налить растворы хлорида аммония, хлорида натрия, карбоната натрия, ацетата аммония и проверить характер среды с помощью универсальной индикаторной бумаги. Для этого нанести стеклянной палочкой исследуемый раствор на полоску индикаторной бумаги и сравнить ее цвет со шкалой. Перед каждым испытанием стеклянную палочку необходимо промыть водой.

Определить точное значение рН исследуемых растворов с помощью рН – метра. Результаты опыта записать в виде таблицы.

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

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.

3 ВЫВОДЫ

4. 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 Na_3PO_4 . Определить константу, степень гидролиза и pH 0,01 М раствора этой соли при температуре 25⁰С ($K_w = 1 \cdot 10^{-14}$, $K_d \text{ H}_3\text{PO}_4 = 7,5 \cdot 10^{-3}$) и при температуре 60⁰С, где ($K_w = 1 \cdot 10^{-13}$, $K_d \text{ H}_3\text{PO}_4 = 7,5 \cdot 10^{-12}$). 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

1.1. 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.

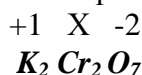
Для простых веществ степень окисления равна нулю. Некоторые атомы в химических соединениях имеют постоянную степень окисления (щелочные и щелочноземельные металлы, цинк и др.), а для других атомов имеются исключения (таблица).

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 молекулах или ионах.

Пример1. Вычислить степень окисления хрома в дихромате калия $K_2 Cr_2 O_7$

Решение. Обозначим за X степень окисления хрома



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.

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, S^{2-}) и кислородосодержащих кислот с промежуточной степенью окисления центрального атома (SO_3^{2-} , NO_2^- 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.

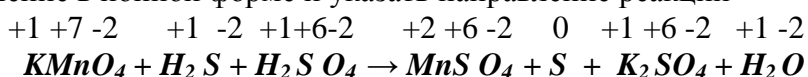
Основные виды реакций окисления-восстановления

- реакции внутримолекулярного окисления-восстановления
- реакции межатомного и межмолекулярного окисления-восстановления
- реакции самоокисления-самовосстановления (или реакции диспропорционирования)

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

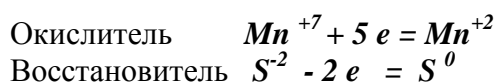
Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов исходных веществ и продуктов реакции с учетом равенства числа электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем.

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

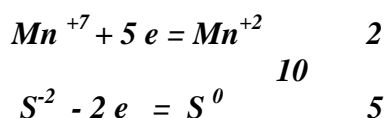


Решение.

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

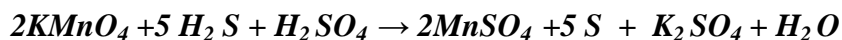


- Составим электронный баланс, то есть соблюдая условие равенства числа отданных и принятых электронов в реакции, находим для каждого электронного уравнения свой наименьший множитель.

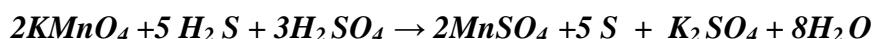


Из записи видно, что наименьшее целое кратное равно 10, поэтому множителями для электронных уравнений будут числа 2 (для марганца) и 5 (для серы), которые являются ключевыми коэффициентами в исходном уравнении.

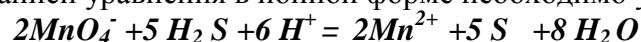
4. Переносим найденные коэффициенты 2 и 5 в уравнение



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

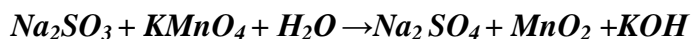
1 пробирка.



2 пробирка



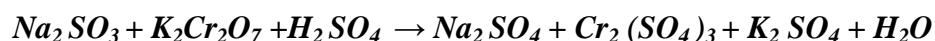
3 пробирка



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



Опыт 3. Кислотное травление металлов.

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

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 написать 2 реакции окисления-восстановления. Составить электронный баланс и расставить коэффициенты.

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.

Налейте в пробирку 2 мл разбавленной азотной кислоты и опустите в нее небольшое количество сульфида меди (CuS). Что наблюдаете? Какие продукты образуются в пробирке? Написать реакцию окисления-восстановления, составить электронный баланс и расставить 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:

- $CrSO_4 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + K_2SO_4 + H_2O$
- $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S + K_2SO_4 + H_2O$
- $KMnO_4 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + KCl + H_2O$
- $PbO_2 + HCl \rightarrow PbCl_2 + Cl_2 + H_2O$
- $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$
- $H_2SO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HJ$
- $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2S + H_2O$
- $PbS + HNO_3 \rightarrow S + Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$
- $NaBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$

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

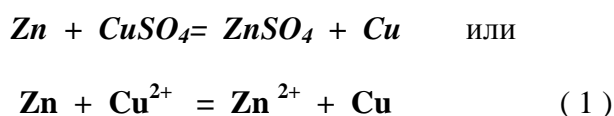
Гальванические элементы – это устройства, в которых происходит превращение энергии химической окислительно-восстановительной реакции (ОВР) в электрическую энергию. Такое превращение становится возможным за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления, тогда переход электронов 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. (рис. 1)

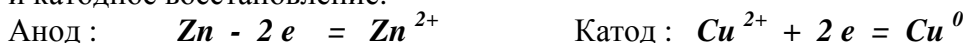
Схема гальванического элемента

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

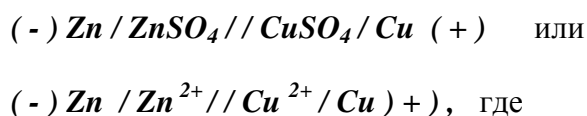


В медно-цинковом гальваническом элементе разделена на две полуреакции – анодное окисление и катодное восстановление:



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:



одна черта означает границу между электродом и раствором, две черты – границу между растворами, знак (-) означает анод (А), а знак (+) – катод (К).

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

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{мет+} \quad (2) \quad \text{где}$$

$a_{мет+}$ - активность (концентрация) ионов металла в растворе;

n - заряд катиона Ме;

T - абсолютная температура, ° К;

F - постоянная Фарадея, равная 96500 кулон;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль · К

Используя уравнение Нернста, можно рассчитать Э.Д.С. элемента при условиях, не равных стандартным. Если ограничиться стандартной температурой ($T = 298^0\text{К}$), то после подстановки R, T, F и перехода натуральных логарифмов к десятичным, получаем:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{мет+} \quad \text{где} \quad (3)$$

$$a_{мет+} = c \cdot \varphi$$

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 (Э.Д.С.). Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода:

$$\text{Э.Д.С.} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

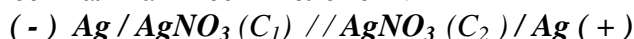
По значениям стандартных электродных потенциалов (см. табл. 1) можно вычислить стандартную Э.Д.С. любого гальванического элемента.

Пример. Гальванический элемент состоит из стандартных электродов меди и цинка, опущенных в растворы своих солей. Найти Э.Д.С. этого элемента.(См. таблицу 1.)

$$\text{Э.Д.С.} = E^0_{\text{катода}} - E^0_{\text{анода}} = E_{Cu^{+2}} - E_{Zn^{+2}} = 0,34\text{в} - (- 0,76\text{ в}) = 1,1\text{ в}$$

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 Э.Д.С. равна:

$$\text{Э.Д.С.} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1} \quad (4)$$

Таблица 1.
Ряд напряжений и нормальные потенциалы металлов

Электрод	Потенциал в вольтах	Электрод	Потенциал в вольтах	Электрод	Потенциал в вольтах
Li/Li ⁺	- 3,02	Mn/Mn ²⁺	-1,18	Fe/Fe ³⁺	- 0,04
K/K ⁺	- 2,92	V/V ²⁺	-1,18	H ₂ /2H ⁺	0,00
Ba/Ba ²⁺	- 2,90	Zn/Zn ²⁺	- 0,76	Ge/Ge ²⁺	≈ 0,01
Ca/Ca ²⁺	- 2,87	Cr/Cr ³⁺	- 0,74	Cu/Cu ²⁺	+ 0,34
Na/Na ⁺	- 2,71	Fe/Fe ²⁺	- 0,44	2Hg/Hg ²⁺	+ 0,79
Mg/Mg ²⁺	- 2,37	Cd/Cd ²⁺	- 0,40	Ag/Ag ⁺	+ 0,80
Be/Be ²⁺	- 1,85	Co/Co ²⁺	- 0,28	Hg/Hg ²⁺	+ 0,85
Al/Al ³⁺	- 1,70	Ni/Ni ²⁺	- 0,25	Pt/Pt ²⁺	+ 1,20
Ti/Ti ²⁺	- 1,63	Sn/Sn ²⁺	- 0,14	Au/Au ³⁺	+ 1,50
Zr/Zr ⁴⁺	- 1,53	Pb/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 Э.Д.С. гальванических элементов, растворы CuSO₄ и ZnSO₄ различной концентрации, стандартный хлорсеребряный электрод, наждачная бумага, фильтры бумажные.

Опыт 1. Исследование влияния концентрации растворов электролитов на величину Э.Д.С. гальванического элемента

Исследования проводятся на медно-цинковом гальваническом элементе, называемым элементом Якоби-Даниэля. (См. рис. 1)

Составляйте поочередно следующие гальванические элементы:



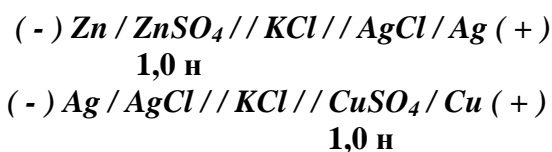
концентрационные
гальванические

элементы

Опыт 2. Определение электродных потенциалов различных металлов

Для определения электродных потенциалов различных металлов к 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 концентрации **1,0 н**. Соедините между собой раствор сульфата с насыщенным раствором хлорида калия, в который погружен хлорсеребряный электрод, чтобы получились следующие гальванические элементы:



Э.Д.С. этих гальванических элементов измерьте прибором. Экспериментальные значения электродных потенциалов определите из соотношений:

Для цинкового электрода: Э.Д.С. = $E_{\text{хлорсеребряного}} - E_{\text{цинкового}}$

Для медного электрода: Э.Д.С. = $E_{\text{медного}} - E_{\text{хлорсеребряного}}$

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

Результаты эксперимента занесите таблицу 3.

Таблица 3

Результаты измерений и расчетов

<i>Элемент</i>	Значения Э.Д.С. по прибору	Электродный потенциал эксперимент.	Электродный потенциал расчетный	% ошибки
Zn/ZnSO ₄ //KCl//AgCl/Ag				
Ag/AgCl//KCl//CuSO ₄ /Cu				

Расчеты.

Blank lined writing area consisting of 24 horizontal lines.

Blank lined writing area consisting of 14 horizontal lines.

Horizontal line at the bottom of the page.

РАСТВОРЫ

Способы выражения концентрации растворов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ КОН И НСL

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

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

1.1. 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.

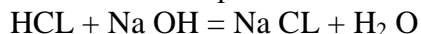
Различают следующие основные виды выражения концентраций растворов:

- Процентная концентрация (количество грамм растворенного вещества в 100 граммах раствора);
- Моляльная концентрация (один моль растворенного вещества на 1000 грамм чистого растворителя);
- Молярная концентрация (один моль растворенного вещества в одном литре раствора);
- Нормальная концентрация или эквивалентная (один грамм-эквивалент растворенного вещества в одном литре раствора);
- Безразмерная концентрация (измеряется в мольных долях растворителя и растворенного вещества);
- Титр (количество грамм растворенного вещества в одном миллилитре раствора).

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 H₂SO₄ содержится два грамм-иона водорода; грамм-эквивалент H₂SO₄ 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 NaOH = 40 Грамм-эквивалент Ca (OH)₂ = 74/2 = 37 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 $\text{NaCl} = 58/1 = 58 \text{ г}$
- Грамм-эквивалент $\text{CaCl}_2 = 111/2 = 55,5 \text{ г}$
- Грамм-эквивалент $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 342/6 = 57 \text{ г}$

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

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 с 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* 1 н раствора какой-нибудь щелочи идет 1 *мл* 1 н раствора кислоты, или 2 *мл* 0,5 н раствора кислоты, или 10 *мл* 0,1 н 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:

$$V_1 / V_2 = N_2 / N_1 \text{ или } V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

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

В объемном анализе часто пользуются выражением «концентрация через титр». Титр раствора показывает количество граммов химически действующего вещества, содержащегося в одном миллилитре раствора.

Для определения титра точно отмеренный объем раствора с известной концентрацией приливают к другому раствору до достижения точки эквивалентности (о чем судят по изменению окраски индикатора). 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

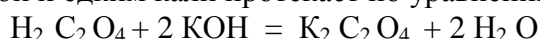
2.1. Оборудование и реактивы

Бюретка – 2 шт.
Небольшая коническая колбочка – 5 шт
Пипетки – 5 шт
Индикатор фенолфталеин
Раствор едкого кали (KOH)
Раствор щавелевой кислоты (C₂ H₂ O₄)
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, 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 слабозимого 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:



Расчет титра и нормальности KOH

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

Молярная масса щавелевой кислоты (H₂ C₂ O₄) - 90 г

Эквивалент щавелевой кислоты (H₂ C₂ O₄) - 45 г

Молярная масса едкого кали (KOH) - 56 г

Очевидно 45 г - 56 г

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

$$T_{\text{KOH}} = \frac{56 \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{45 \cdot V_{\text{KOH}}} \text{ г/мл}$$

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

$$T = \frac{\text{Э} \cdot N}{1000}$$

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 KOH до появления слабозащелочного 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 замеряя уровень щелочи, пошедшей на титрование. Затем из трех значений объема щелочи, пошедшей на титрование, выбрать среднее.

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

$$V_{\text{кон}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} ;$$

- Зная объемы HCl и KOH и нормальность KOH, произвести расчет нормальности и титра кислоты HCl по формулам:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{кон}} \cdot N_{\text{кон}}}{V_{\text{HCl}}} \quad T_{\text{HCl}} = \frac{\text{Э}_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{1000} ;$$

$T_{\text{KOH}} =$

$N_{\text{нормальность KOH}} =$

$T_{\text{HCl}} =$

$N_{\text{нормальность HCl}} =$

3. ВЫВОДЫ

4. 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 ?

ОТВЕТЫ

