

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал) СКФУ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению лабораторных работ

по дисциплине «Химия»

для студентов заочной формы обучения направления подготовки

15.03.04 Автоматизация технологических процессов и производств

Направленность (профиль) Информационно-управляющие системы

Невинномысск 2022

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Химия». Указания предназначены для студентов заочной формы обучения, направления подготовки 15.03.04 Автоматизация технологических процессов и производств

Составители

К.С. Сылко

Содержание

Введение	4
Тема 1. Основные понятия и законы химии.	5
Лабораторная работа 1. Основные классы неорганических веществ	5
Тема 5. Общие закономерности протекания химических процессов.	15
Лабораторная работа 2. Химическая кинетика и химическое равновесие	15
Тема 6. Растворы	25
Лабораторная работа 3. Электролитическая диссоциация	25
Тема 6. Растворы	31
Лабораторная работа 4. Протолиз солей	31
Тема 6. Растворы	37
Лабораторная работа 5. Произведение растворимости	37
Тема 6. Растворы	43
Лабораторная работа 6. Растворы	43
Тема 7. Комплексные соединения	49
Лабораторная работа 7. Комплексные соединения	49
Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции	58
Лабораторная работа 8. Окислительно-восстановительные	58
Тема 9. Основные положения электрохимии.	65
Лабораторная работа 9. Гальванические элементы	65

Введение

Дисциплина «Химия» относится к дисциплине базовой части. Она направлена на формирование универсальных и общепрофессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 15.03.04 Автоматизация технологических процессов и производств.

Последовательность лабораторных работ соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при осуществлении лабораторных работ.

Тема 1. Основные понятия и законы химии.

Лабораторная работа 1. Основные классы неорганических веществ

Цель работы: Изучение основных классов неорганических соединений и их химических свойств.

Теоретическая часть

Оксиды

Строение оксидов. Оксиды представляют собой сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, одним из которых является кислород.

Такое определение оксидов по элементарному составу не является законченным и требует уточнения: к оксидам следует отнести только такие кислородные соединения, в которых степень окисления кислорода равна -2 .

Оксиды могут образовывать как металлы, так и неметаллы.

Для того чтобы составить химическую формулу любого оксида, необходимо помнить, что молекулы химических соединений электронейтральны. Это означает, что сумма степеней окисления элементов, входящих в состав молекулы, должна быть равна нулю.

Например:

$\text{Na}_2^{+1}\text{O}^{-2}$ – оксид натрия; $\text{P}_2^{+5}\text{O}_5^{-2}$ – оксид фосфора (+5).

Следует знать, что большинство элементов в зависимости от числа возможных степеней окисления могут образовывать несколько оксидов. Например, азот образует пять оксидов, т.к. имеет пять положительных степеней окисления (+1, +2, +3, +4, +5): N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 .

Номенклатура и графические формулы оксидов. Название оксида складывается из двух слов: 1) оксид; 2) русское название элемента с указанием в круглых скобках его степени окисления.

Примечание. Если элемент имеет в своих соединениях только одну степень окисления, то её обычно не приводят:

ZnO – оксид цинка; CaO – оксид кальция; FeO – оксид железа (+2); SnO_2 – оксид олова (+4); Na_2O – оксид натрия; Al_2O_3 – оксид алюминия.

1. Кислотные и некоторые амфолитные оксиды называются ангидридами соответствующих кислот:

B_2O_3 – борный ангидрид, оксид бора (+3);

SiO_2 – кремниевый ангидрид, диоксид кремния (+4);

N_2O_5 – азотный ангидрид, оксид азота (+5);

Sb_2O_3 – сурьмянистый ангидрид, оксид сурьмы (+3).

2. Названия оксидов по международной номенклатуре складывается из слова оксид, названия элемента с указанием его степени окисления (арабскими цифрами в круглых скобках):

CuO – оксид меди (+2);

Cu_2O – оксид меди (+1);

FeO – оксид железа (+2);

Fe_2O_3 – оксид железа (+3).

3. В зависимости от степени окисления эмпирические и графические формулы оксидов имеют вид:

$\text{Э}_2\text{O}$ Э – O – Э

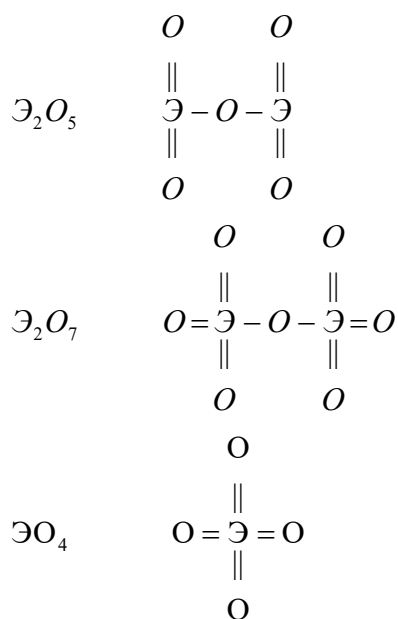
ЭO Э = O

$\text{Э}_2\text{O}_3$ O = Э – O – Э = O

O

ЭO_2 ||
 Э

||
O



Классификация оксидов. Все оксиды (по их свойствам) можно разделить на солеобразующие и несолеобразующие.

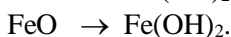
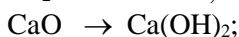
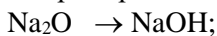
К несолеобразующим относятся оксиды: N_2O , NO , CO .

Все остальные относятся к солеобразующим. Солеобразующие оксиды, в свою очередь, можно разделить на три группы:

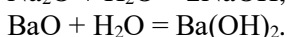
- основные;
- кислотные;
- амфолитные.

Основные оксиды. К основным оксидам относятся оксиды, гидраты которых являются основаниями.

Например:

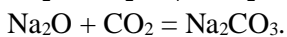
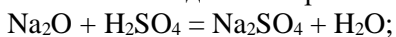


4. Оксиды самых активных металлов (K, Na, Ca и др.) соединяются непосредственно с водой, образуя растворимые в воде сильные основания – щёлочи:



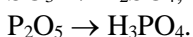
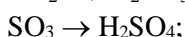
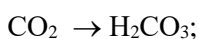
5. Большинство основных оксидов (CuO , FeO , Fe_2O_3 и др.) плохо растворяются в воде. Поэтому соответствующие им основания (они также нерастворимы в воде) получают косвенным путём.

6. Характерным свойством основных оксидов является взаимодействие их с кислотами или кислотными оксидами с образованием солей:



7. Основные оксиды образуются только металлами.

Кислотные оксиды. К кислотным оксидам относятся оксиды, которым соответствуют кислоты:

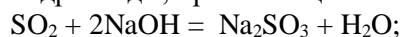


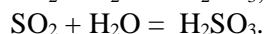
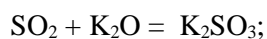
8. Кислотные оксиды образуют:

а) оксиды неметаллов – N_2O_3 , N_2O_5 , SO_2 , SO_3 , P_2O_3 , P_2O_5 и др.;

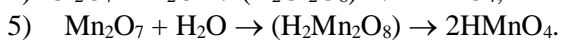
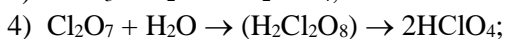
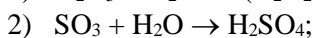
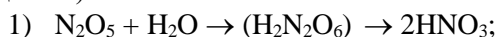
б) оксиды некоторых металлов побочных подгрупп, имеющих высшую (равную номеру группы) или близкую к ней степень окисления – CrO_3 , V_2O_5 , Mn_2O_7 , MnO_3 , MoO_3 и т.д.

9. Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями и основными оксидами. Им соответствуют гидроксиды, проявляющие кислотные свойства:





10. Большинство кислотных оксидов растворимо в воде и, реагируя с ней, образует кислоты. Поэтому кислотные оксиды называют также ангидридами кислот («ангидрид» означает «безводный»).



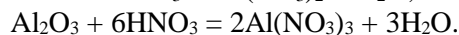
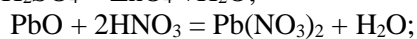
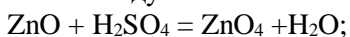
11. Степени окисления элементов в оксиде и в кислоте одинаковые, например, в $\text{Mn}_2^{7+}\text{O}_7$ и $\text{HMn}^{7+}\text{O}_4$.

Амфолитные оксиды. К амфолитным оксидам относятся оксиды, обладающие способностью реагировать как с кислотами, так и со щелочами: BeO , ZnO , SnO , PbO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 .

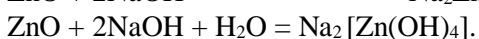
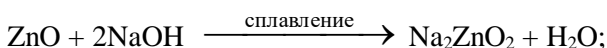
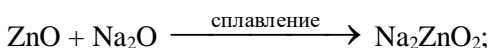
12. Их гидратные формы – амфолитные гидроксиды – обладают свойствами как оснований, так и кислот, т.е. они вступают в реакции взаимодействия с кислотами и щелочами.

13. Амфолитные оксиды нерастворимы в воде.

14. Амфолитные оксиды, проявляя свойства основных оксидов, реагируют с кислотами, образуя соль и воду:



15. Амфолитные оксиды также образуют соли при взаимодействии с основаниями и основными оксидами:



16. $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – комплексная соль. В состав комплексной соли входят:

1) ион металла амфолитного оксида (с той же степенью окисления) Zn^{2+} ;

2) гидроксильные группы OH^- ;

3) ионы металла, входящего в состав щёлочи, Na^+ .

Число гидроксильных групп (лигандов), которое может удерживать центральный атом – комплексообразователь (металл амфолитного оксида), определяется координационным числом, присущим данному металлу.

17. Координационные числа равны: $\text{Be}^{2+} - 4$, $\text{Zn}^{2+} - 4$, $\text{Sn}^{2+} - 3$, $\text{Pb}^{2+} - 3$, $\text{Al}^{3+} - 4$, $\text{Cr}^{3+} - 4$.

18. Рассмотрим пример составления формулы комплексной соли, получающейся из гидроксида цинка и щёлочи. Комплексный ион содержит комплексообразователь Zn^{2+} и четыре иона гидроксила. Суммарный заряд комплексного иона равен -2 , а состав его можно изобразить формулой $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Этот комплексный ион является анионом. Заряд комплексного аниона нейтрализуется катионом, входящим в состав щёлочи (противоионом). Если это однозарядный ион (K^+ или Na^+), то состав комплексной соли можно записать формулами: $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

19. Названия комплексных солей (анионного типа):

$\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксобериллат (+2) натрия;

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоцинкат (+2) натрия;

$\text{K}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ – тригидроксоаннат (+2) калия;

$\text{K}[\text{Pb}(\text{OH})_3]$ – тригидроксоплюмбат (+2) калия;

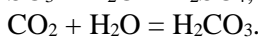
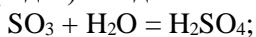
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат (+3) натрия;

$\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксохромат (+3) калия.

Кислоты

Кислотами называются сложные вещества, молекулы которых состоят из кислотного остатка и атомов водорода, способных замещаться на металл.

Кислоты можно рассматривать как продукт взаимодействия кислотных оксидов (ангидридов) с водой:



По количеству ионов водорода, способных замещаться на металл, в молекуле кислоты подразделяются на одно-, двух-, трёхосновные и т.д.:

HCl, HNO₃, HF – одноосновные кислоты;

H₂SO₄, H₂CO₃, H₂S – двухосновные кислоты;

H₃PO₄, H₃AsO₄ – трёхосновные кислоты.

Названия кислот:

HCl – хлороводородная (соляная);

H₂S – сероводородная;

HF – фтороводородная (плавиковая);

HNO₃ – азотная;

H₂SO₄ – серная;

H₂CO₃ – угольная;

H₃PO₄ – ортофосфорная.

Кислоты взаимодействуют с:

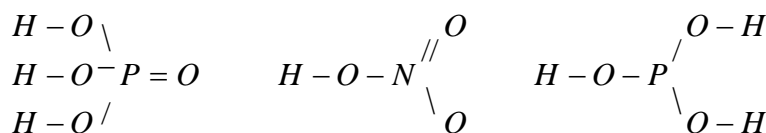
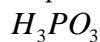
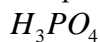
а) основаниями – H₂SO₄ + 2NaOH = Na₂SO₄ + H₂O;

б) основными оксидами – H₂SO₄ + CuO = CuSO₄ + H₂O;

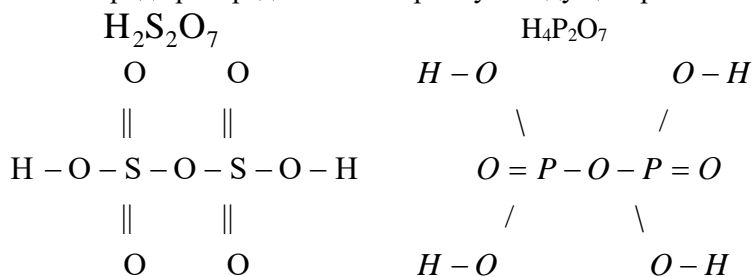
в) солями – H₂SO₄ + BaCl₂ = BaSO₄ + 2HCl.

Графические формулы кислот.

Изображая графически кислоту, следует исходить из того, что она состоит из центрального атома неметалла, соединённого с гидроксильной группой OH⁻ и кислородом. По количеству атомов водорода в кислоте можно судить о количестве гидроксильных групп в молекуле:



Если молекула кислоты содержит два центральных атома, то при нечётном числе атомов кислорода они соединяются между собой через атом кислорода, а гидроксильные группы и остальные атомы кислорода распределяются поровну между центральными атомами:



Основания

Основания – сложные вещества, состоящие из катиона металла и гидроксильной группы OH⁻.

Группу OH⁻ называют гидроксид. Отсюда основания называют:

LiOH – гидроксид лития;

Ca(OH)₂ – гидроксид кальция;

Fe(OH)₂ – гидроксид железа (+2);

Fe(OH)₃ – гидроксид железа (+3).

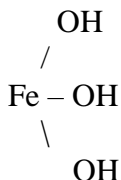
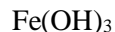
Число гидроксильных групп OH⁻ в молекуле основания, способных отщепляться при диссоциации, определяет его кислотность:

а) однокислотные – NaOH, KOH;

б) двухкислотные – Ba(OH)₂, Ca(OH)₂;

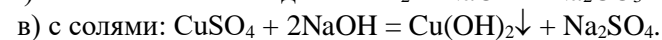
в) трёхкислотные – Al(OH)₃, Fe(OH)₃.

Графические формулы:

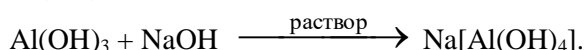
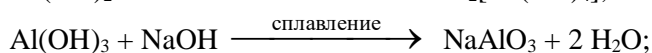
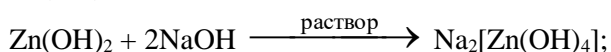
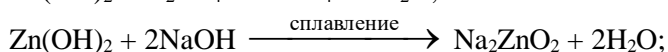
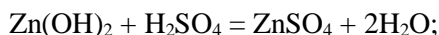


H-O- Fe -O-H

Основания взаимодействуют:

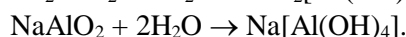
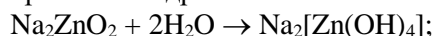


Амфолитные гидроксиды (так же как и их оксиды) обладают двойственным характером: реагируют с кислотами – проявляют свойства оснований, а также реагируют с щелочами – проявляют кислотные свойства

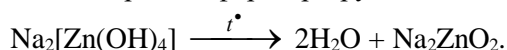


Как указано выше, амфолитные оксиды и гидроксиды могут реагировать не только с растворами щелочей, образуя комплексные соли, но и с твердыми безводными щелочами путём сплавления, образуя NaAlO_2 – метаалюминат натрия.

При растворении в воде безводных солей Na_2ZnO_2 и NaAlO_2 они гидратируются, превращаясь в кристаллогидраты:



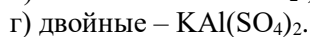
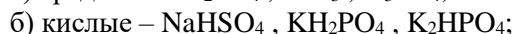
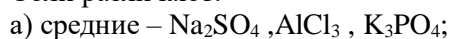
Наоборот, если выпаривать раствор соли кристаллогидрата, а затем прокалывать кристаллогидрат, то гидратная форма разрушается, а затем вода улетучивается



Соли

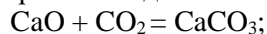
Соли можно рассматривать как продукты полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атом металла, либо гидроксильных групп в молекуле основания на кислотные остатки. Различают соли средние, кислые, основные, двойные.

Соли различают:

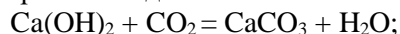


Средние соли получают:

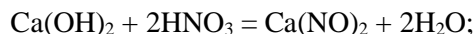
а) при взаимодействии основного оксида с кислотным оксидом:



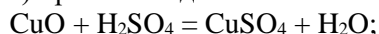
б) при взаимодействии основания с кислотным оксидом:



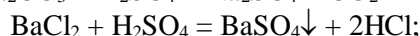
в) при взаимодействии основания с кислотой (если вещества взяты в эквивалентных количествах):



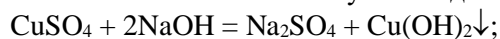
г) при взаимодействии основного оксида с кислотой:



д) при обменной реакции между солью и кислотой, или выпадает осадок:

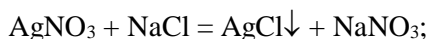


е) при взаимодействии соли со щелочью, в результате чего образуется малорастворимое основание или легколетучее соединение:

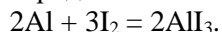


ЗАПОМНИТЕ, что соли с нерастворимыми основаниями НЕ РЕАГИРУЮТ!

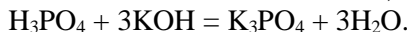
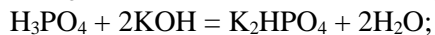
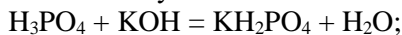
ж) при обменном взаимодействии двух солей, в результате которого образуется малорастворимая соль:



з) при взаимодействии металлов с неметаллами, в результате которого образуются соли бескислородных кислот:



Кислые соли. Кислые соли можно рассматривать как продукты неполного замещения водородных ионов в молекуле кислоты ионами металла:



KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия, кислый фосфорнокислый калий однозамещённый;

K_2HPO_4 – гидрофосфат калия, кислый фосфорнокислый калий двузамещённый;

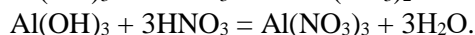
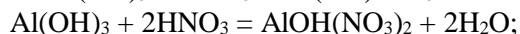
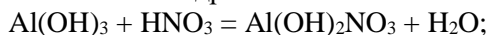
K_3PO_4 – ортофосфат калия, фосфорнокислый калий.

Кислые соли кальция фосфорной кислоты имеют вид:

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат кальция, кислый фосфорнокислый кальций однозамещённый;

CaHPO_4 – гидрофосфат кальция, кислый фосфорнокислый калий двузамещённый.

Основные соли – продукты неполного замещения гидроксильных ионов основания на кислотные остатки. Таким образом, в молекуле основной соли кроме ионов металла и кислотного остатка содержатся и ионы гидроксила:



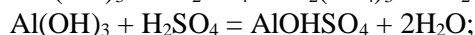
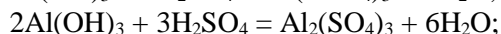
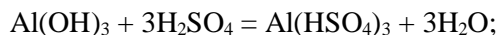
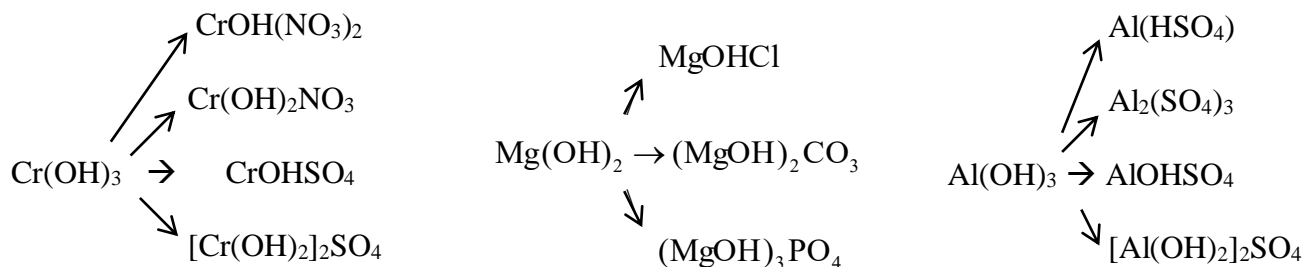
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – нитрат дигидроксид алюминия;

$\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат гидроксид алюминия;

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – нитрат алюминия.

Зная заряд иона входящего в состав основной соли, а также заряд кислотного остатка, нетрудно составить формулу основной соли:

Составление уравнения реакций получения всех мыслимых солей при взаимодействии гидроксида алюминия и серной кислоты (необходимо помнить, что не все соли способны существовать):

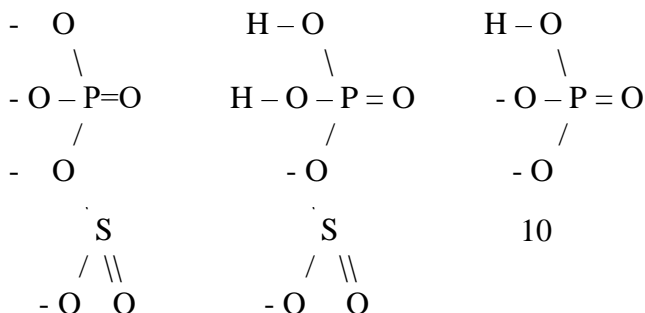


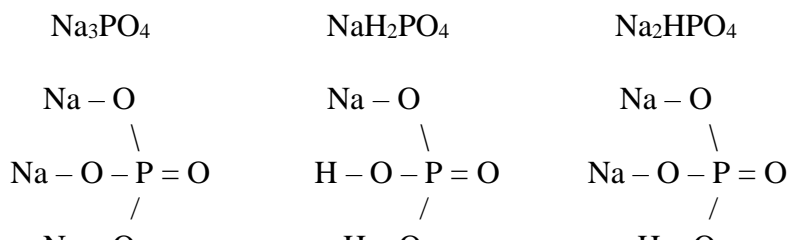
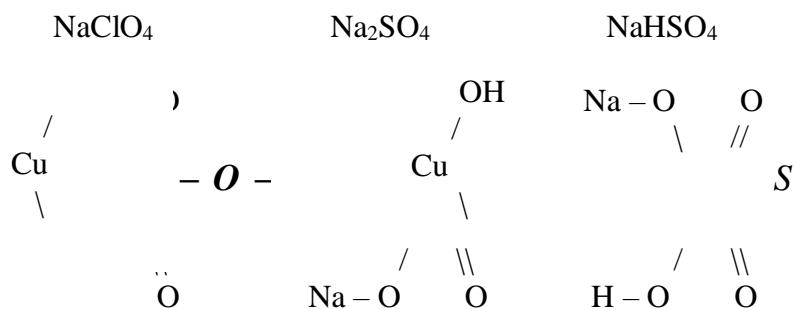
Графические формулы солей. Для правильного графического изображения соли необходимо отчётливо представлять графические формулы кислотных и основных остатков. Так, хлорная кислота образует один кислотный остаток ClO_4^- :

Серная кислота – два: SO_4^{2-} , HSO_4^- :

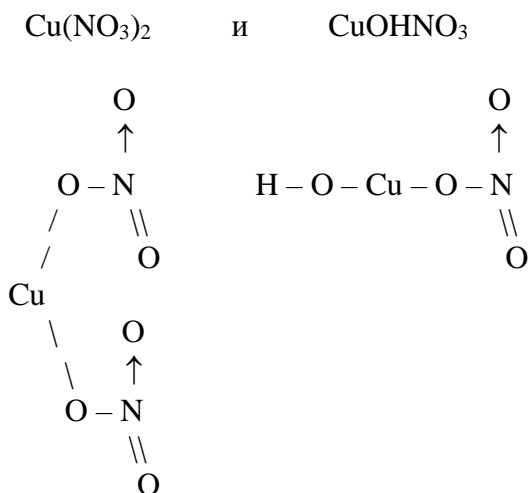
Фосфорная кислота – три: PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} .

Поэтому с гидроксидом натрия эти кислоты образуют соли:



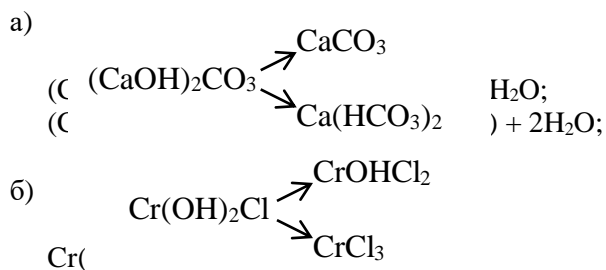


Гидроксид меди (+2) – $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образует два остатка: Cu^{2-} и CuOH^- :
и, следовательно, с азотной кислотой может образовывать две соли:



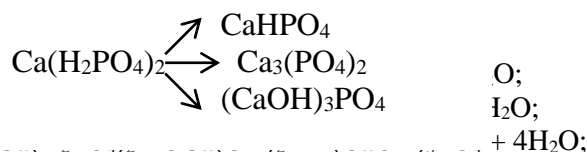
Реакции взаимного превращения солей. Ранее были рассмотрены соли как продукты взаимодействия кислоты и основания. При недостатке кислоты образуются основные соли, т.е. не все гидроксильные ионы могут заместиться на кислотные остатки. А при недостатке основания могут получаться кислые соли. Отсюда становится понятным метод перевода одной соли в другую.

Для перевода основной соли в нормальную (среднюю) или кислую необходимо добавить кислоту, а при переводе кислой соли в среднюю или основную следует добавить основание. При этом удобно использовать одноименные основания и кислоты, чтобы не загромождать уравнение реакции другими солями:

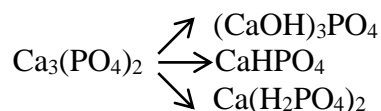




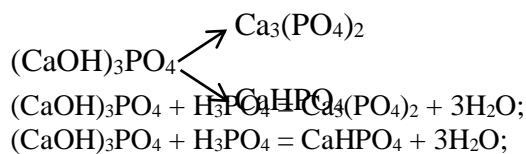
в)



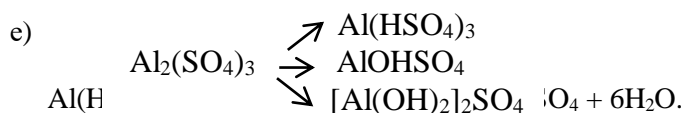
г)



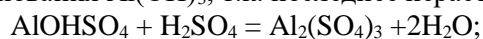
д)



е)



NaOH, а не основания Al(OH)_3 , т.к. последнее нерастворимо.



Оборудование и материалы

1. Оксид кальция CaO
2. Индикатор фенолфталеин
3. Оксида меди CuO
4. Раствор серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=2$ моль/дм³
5. Раствор NaOH с концентрацией $C(\text{NaOH}) = 2$ моль/дм³
6. Оксид цинка ZnO
7. Хлорид кадмия CdCl₂
8. Хлорид алюминия AlCl₃
9. Сульфат меди CuSO₄
10. Хлорид бария BaCl₂
11. Дистиллированная вода
12. Пробирки
13. Ложечка

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.

8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
17. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. Возьмите ложечкой очень небольшое количество оксида кальция, поместите его в пробирку и добавьте 3 см³ воды. Если оксид кальция CaO растворился не полностью, это означает, что взят избыток CaO. Напишите уравнение реакции. Добавьте в пробирку, где образовался гидроксид кальция, 1-2 капли индикатора фенолфталеина. В какой цвет окрасился раствор в пробирке? Какая среда раствора?

Опыт 2. Возьмите ложечкой небольшое количество оксида меди, поместите его в пробирку. Туда же добавьте 2-3 см³ разбавленной серной кислоты, нагрейте пробирку до кипения. В какой цвет окрасился раствор? Составьте уравнение реакции. Отфильтруйте раствор от оставшегося оксида меди и к охлажденному фильтрату (раствору) добавьте 2-3 см³ раствора щёлочи NaOH. Что произошло? Напишите уравнение реакции. Теперь нагрейте пробирку. Как изменился цвет осадка? Составьте уравнение реакции разложения гидроксида меди.

Опыт 3. Возьмите две пробирки. Поместите в них небольшое количество (на кончике ложечки) оксида цинка или оксида алюминия. В одну пробирку налейте 2-3 см³ разбавленной серной кислоты, в другую 2-3 см³ концентрированного раствора щелочи. Нагрейте вторую пробирку. Оксиды в обеих пробирках растворяются, что подтверждает их амфолитность. Составьте уравнения реакций.

Опыт 4. Налейте в пробирку 1,5 см³ раствора соли кадмия (хлорида CdCl₂ или сульфата CdSO₄) и туда же добавьте 1 см³ раствора щёлочи. Напишите уравнения реакций. В пробирке образовался осадок. Отметьте цвет осадка. Содержимое пробирки, предварительно взболтав, разделите на 2 части, перелив одну из них в другую пробирку. К содержимому одной пробирки добавьте 2 см³ разбавленной серной кислоты. Осадок растворился. Это произошло в результате реакции нейтрализации основания. Напишите уравнение реакции. К содержимому одной пробирки добавьте 2 см³ раствора щёлочи. Осадок не растворился, т.к. обладая только свойствами основания, со щелочами не взаимодействует.

Опыт 5. Налейте в пробирку 2-3 см³ раствора соли алюминия. Добавьте по каплям (до образования осадка) разбавленный раствор щелочи (KOH или NaOH). Появился осадок гидроксида алюминия Al(OH)₃ белого цвета. Напишите уравнение реакции. Содержимое пробирки, предварительно взболтав, разделите на две части. К содержимому одной пробирки добавьте 2-3 см³ разбавленной серной кислоты. Осадок растворился. Составьте уравнение реакции. Во вторую пробирку добавьте 2-3 см³ концентрированного раствора щелочи (KOH или NaOH). Что произошло с осадком гидроксида алюминия? Напишите уравнения реакции.

Опыт 6. Налейте в пробирку 2-3 см³ раствора сульфата меди. Добавьте несколько капель (не более двух!) щёлочи NaOH до образования светло-зелёного осадка основной соли (CuOH)₂SO₄. Избыток щёлочи приведет к образованию осадка гидроксида меди Cu(OH)₂.

Опыт 7. Налейте в пробирку 2-3 см³ раствора хлорида бария BaCl₂ и немного серной кислоты до образования осадка. Отметьте цвет образующегося осадка. Испытайте на растворимость полученный осадок в кислоте и щелочи. Для этого: содержимое пробирки, предварительно взболтав, разделите на две пробирки. К содержимому одной пробирки добавьте 2-3 см³ серной кислоты с концентрацией C(H₂SO₄) = 2 моль/дм³, а в другую пробирку – 2-3 см³ раствора щёлочи с концентрацией C(NaOH) = 2 моль/дм³ и погрейте в пламени газовой горелки.

Отметьте, произошло ли растворение осадка сульфата бария. Объясните поведение осадка $BaSO_4$ при обработке его растворами H_2SO_4 и $NaOH$ пользуясь таблицей растворимости.
Составьте уравнение химической реакции образования сульфата бария.

Содержание отчета

Полученные данные зафиксируйте в таблице 1 по следующей форме:

Таблица 1. Результаты эксперимента

№ п/п	Реагенты	Химическая реакция	Наблюдения
1			
2			
3			
4			
5			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Что называется оксидами? Какую степень окисления проявляет кислород в оксидах?
2. Дайте краткую классификацию оксидам.
3. Что называется кислотами? Приведите их классификацию
4. Что называется основаниями? Приведите их классификацию

Повышенный уровень

1. Какие элементы образуют оксиды?
2. Как составляется химическая формула оксида?
3. Какие оксиды образует азот?
4. Какие оксиды взаимодействуют с водой. Привести пример.
5. Какие соединения называются солями? Приведите их классификацию

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1 Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. — Минск : Вышэйшая школа, 2013. — 641 с. — ISBN 978-985-06-2314-0. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/35509.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебное пособие / В. В. Болтromeюк. — Минск : Вышэйшая школа, 2012. — 624 с. — ISBN 978-985-06-2144-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/20236.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

Тема 5. Общие закономерности протекания химических процессов. Лабораторная работа 2. Химическая кинетика и химическое равновесие

Цель работы: изучение химической кинетики и равновесия, и факторов, влияющих на скорость и смещение равновесия химических реакций.

Теоретическая часть

Скорость химических реакций

Уравнения химических реакций, характеризую многие стороны процессов, не всегда дают полное представление о сущности происходящих превращений.

Некоторые химические процессы, например, реакции разложения взрывчатых веществ, заканчиваются в течение долей секунды. Очень быстро заканчиваются реакции взаимодействия кислот, щелочей и солей в растворе. Органические же соединения в обычных условиях в большинстве случаев взаимодействуют между собой медленно. Таким образом, разные реакции совершаются в неравные промежутки времени, т.е. могут идти с различной скоростью. Поэтому на основании только уравнений одних химических реакций нельзя судить о скорости процесса.

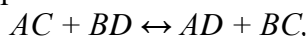
Химическая кинетика – это учение о скорости химических процессов, их направленности и о факторах на них влияющих.

Цель и задачи химической кинетики – изыскание оптимальных параметров для проведения химического синтеза, а именно: обеспечение максимальной скорости процесса, наиболее рациональное использование сырья и энергоресурсов и др.

Установлено, что на скорость химических реакций влияют много факторов – концентрация взаимодействующих веществ, температура процесса, наличие (или отсутствие) катализатора и др.

Эксперименты показали, что увеличение концентрации взаимодействующих веществ вызывает увеличение скорости реакции.

Если в закрытом сосуде при заданной температуре реагируют два вещества в газообразном состоянии или в растворе



то скорость этой реакции определяется уменьшением концентрации (моль/дм³) веществ AC и BD в единицу времени (секунду, минуту, час). Так как с течением времени концентрация реагирующих веществ падает, то зависимость скорости реакции от концентрации можно выразить следующим образом:

$$\vec{v} = -(\Delta C / \Delta t), \quad (2.1)$$

где \vec{v} – скорость прямой реакции, ΔC - молярная концентрация, t – время. Графически эта зависимость изображена на рисунке 5.1.

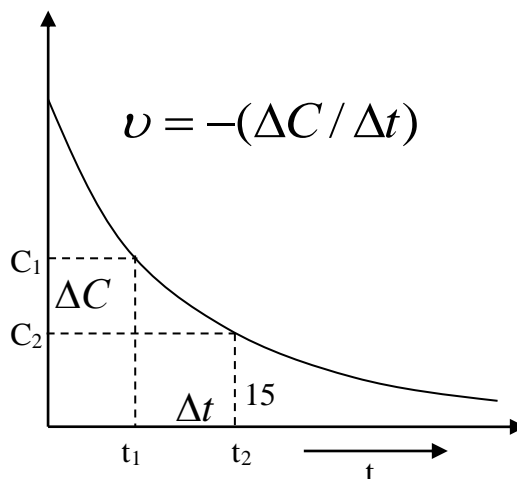


Рис. 2.1 Зависимость скорости реакции от времени

Довольно распространены реакции типа:



в которых на m молекул вещества A приходится n молекул вещества B , при этом m и n больше единицы.

Экспериментально установлено, что для такого процесса скорость прямой реакции может быть выражена следующим образом:

$$\vec{v} = \vec{k}[A]^x \cdot [B]^y, \quad (2.3)$$

где \vec{k} - константа скорости прямой реакции – величина, равная скорости реакции при концентрациях реагентов равных единице; обратно пропорциональная времени; x и y – некоторые числа, определяемые опытным путем.

Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость данной реакции, но не зависит от концентраций реагирующих веществ.

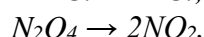
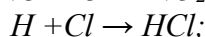
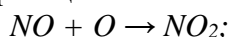
Константа скорости характеризует реакцию для определенных условий – температура, давление, количество и качество катализатора и т.д. Различные реакции можно сравнивать только если они протекают при строго одинаковых условиях.

Уравнения типа (5.3), устанавливающие экспериментально определенную зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, называют кинетическими уравнениями реакций.

Кинетические уравнения реакций (5.3) являются математическим выражением закона действия масс – основного закона химической кинетики: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени некоторых чисел, определяемых экспериментально (первая формулировка – Н.И. Бекетов, 1865 г; Гульдберг и Ваге, 1867 г.).

Только иногда показатели степени концентрации для данного вещества (x , y и др.) в кинетических уравнениях (5.3) совпадают с его стехиометрическим коэффициентом ($x = m$; $y = n$) в уравнении реакции. Обычно это выполняется для элементарных реакций, т.е. реакций проходящих в одну стадию.

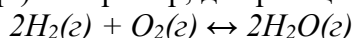
Примеры прямых элементарных реакций:



Для таких реакций степени в кинетических уравнениях совпадают со стехиометрическими коэффициентами реагентов в уравнении реакции.

Показатель степени концентрации реагирующего вещества в кинетическом уравнении реакции (x , y и др.) называется порядком реакции по данному веществу. Так, например, для реакции (6.1.2) порядок по веществу A равен x , по B – y . Порядком же реакции в целом (n) является сумма порядков по каждому реагенту для данной реакции, например, для реакции (6.1.2): $n = x + y$.

Величины порядка по реагентам (x , y и др.) и по реакции в целом (n) могут быть любыми небольшими целыми числами (1, 2 и редко 3), равняться нулю или быть дробными числами (1/2, 2/3, 3/4 и др.). Например, для реакции синтеза воды



порядок реакции, в зависимости от парциальных давлений водорода и кислорода, имеет дробное значение – 1, 0,5 и 0,7 (см. таблицу 5.1).

Таблица 2.1 – Зависимость порядка реакции от парциальных давлений кислорода и водорода

$p(H_2)$, Па	$p(O_2)$, Па	Вид кинетического	Суммарный
---------------	---------------	-------------------	-----------

		уравнения	порядок
130 – 2600	26600 – 53300	$v = kp_{H_2}^1 p_{O_2}^0$	1
2600 – 8000	20000 – 53300	$v = kp_{H_2}^0 p_{O_2}^{0,5}$	0,5
8000 – 50600	1330 – 5300	$v = kp_{H_2}^{0,4} p_{O_2}^{0,3}$	0,7

Необходимым условием химического взаимодействия является столкновение реагирующих частиц – молекул, атомов, ионов и др. В момент столкновения электронные облака реагентов смешиваются, образуя при этом новые связи.

Число молекул, одновременным взаимодействием между которыми в момент столкновения осуществляется акт химического превращения, называется молекулярностью реакции.

Реакции бывают моно-, би- и тримолекулярными. Тримолекулярные и тетрамолекулярные реакции очень редки. Известны лишь несколько примеров пентамолекулярных реакций.

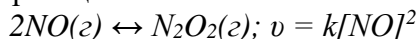
В частности, к мономолекулярным реакциям относят реакции разложения молекул и внутримолекулярных перегруппировок, например, реакцию разложения молекул йода:



Кинетическое уравнение этого процесса имеет первый порядок:

$$v = k[I_2].$$

Примеры бимолекулярных реакции:



$HBr(g) + H(g) \leftrightarrow H_2(g) + Br(g); v = k[HBr][H]$ – кинетическое уравнение второго порядка.

Тримолекулярная реакция:



порядка.

Для приведенных реакций порядок и молекулярность реакций совпадают, но в общем случае они различны.

Порядок реакции определяется молекулярностью самой медленной стадии данной реакции.

Если реакция идет по стадиям, то её порядок реакции меньше или равен молекулярности реакции. Так, например, при синтезе воды (см. таблицу 5.1) при порядке реакции равному единице ($n = 1; v = kp_{H_2}^1 p_{O_2}^0$), реакция – мономолекулярная; при $n =$

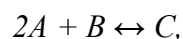
$0,5$ ($v = kp_{H_2}^0 p_{O_2}^{0,5}$), реакция – мономолекулярная; при $n = 0,7$ ($v = kp_{H_2}^{0,4} p_{O_2}^{0,3}$), реакция – бимолекулярная.

Примечание. Необходимо помнить, что молекулярность реакции, в отличие от её порядка, всегда целое число – 0, 1, 3.

Закон действия масс справедлив только для моно-, би- и реже для тримолекулярных реакций.

При элементарной реакции в системе протекает только один процесс и уравнение реакции раскрывает его механизм. Большинство реакций – сложные и представляют собой суммарный результат нескольких элементарных процессов (двух и более). Поэтому общее сложное уравнение реакций не отражает их реальный механизм.

Для сложных реакций закон действия масс не применим в целом, а справедлив лишь к отдельным её стадиям небольшой молекулярности. Например, общее уравнение реакции имеет вид:



согласно которому является якобы тримолекулярной. Однако протекает в две стадии:

- 1) $A + B \leftrightarrow D$ – очень быстро;
 - 2) $D + A \leftrightarrow C$ – медленно.
- $$2A + B \leftrightarrow C.$$

Так как порядок реакции определяется молекулярностью самой медленной стадии реакции, то данная реакция – бимолекулярная и второго порядка. Следовательно, кинетическое уравнение этого взаимодействия будет иметь вид:

$$v = k[A][B], \text{ а не } v = k[A]^2[B].$$

Из (5.1) следует, что скорость реакции – величина обратно пропорциональная времени.

Вследствие различной скорости движения молекул, они обладают различной кинетической энергией. При этом кинетическая энергия прямо пропорциональна скорости движения молекулы.

Молекулы, которые обладают высоким запасом кинетической энергии, называются активными.

Дополнительную энергию, которую надо сообщить молекулам для перевода их в активное состояние, называют энергией активации. Химическая реакция может произойти только при столкновении активных молекул.

Скорость химической реакции прямо пропорциональна числу столкновений в единицу времени.

Роль катализатора, применяемого для протекания данного химического процесса, заключается в следующем: 1) в понижении энергии активации; 2) в обеспечении необходимой ориентации реагирующих частиц.

Влияние температуры на скорость реакции

С повышением температуры увеличивается скорость движения молекул и их кинетическая энергия. Активность молекул возрастает, и скорость реакции увеличивается.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при увеличении температуры на каждые 10°C скорость реакции возрастает примерно в 2 раза. Для некоторых реакций скорость возрастает в 3 – 4 раза. Это зависит от природы реагирующих веществ.

Число, показывающее во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на 10°C , называется температурным коэффициентом и обозначается γ .

Изменение скорости реакции от температуры может быть вычислено по формуле Вант-Гоффа:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (2.4)$$

где v_{t_2} и v_{t_1} – скорости реакции при температурах t_2 и t_1 соответственно; γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Скорость реакции в гетерогенных системах. Влияние катализатора на скорость химических реакций

Вещества, изменяющие скорость химического процесса, называются катализаторами. Катализаторами могут быть твердые, жидкие и газообразные вещества. Изменение скорости химической реакции под влиянием присутствующего в системе постороннего вещества, состав и количество которого к концу реакции остаются без изменений, называются катализом.

При гомогенном катализе взаимодействующие вещества и катализатор составляют однофазную систему. При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор составляют систему из нескольких фаз. При гетерогенном катализе в присутствии небольших количеств катализатора могут прореагировать относительно большие количества взаимодействующих веществ. При гомогенном катализе скорость реакции практически пропорциональна количеству катализатора.

Активность катализатора, а иногда и специфичность их действия, в большой мере зависит от температуры. Для каждого процесса, существуют определенные катализаторы, часто подбираемые экспериментальным путем.

Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на два типа: обратимые и необратимые.

Многие реакции являются обратимыми, т.е. такими, при которых образовавшиеся продукты взаимодействуют между собой, превращаясь в исходные вещества.

Обратимые реакции ограничены определенным пределом: они не доходят до конца.

Общий вид уравнения обратимой реакции:



Скорости прямого и обратного процессов выражаются следующими уравнениями:

$$\vec{v} = \vec{k}[A]^m [B]^n \quad (2.6)$$

$$\bar{v} = \bar{k}[C]^p [D]^q. \quad (2.7)$$

В момент установления равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются, а продолжают протекать в противоположном направлении с равными скоростями.

Графически это может быть так, как показано на рисунке 5.1.

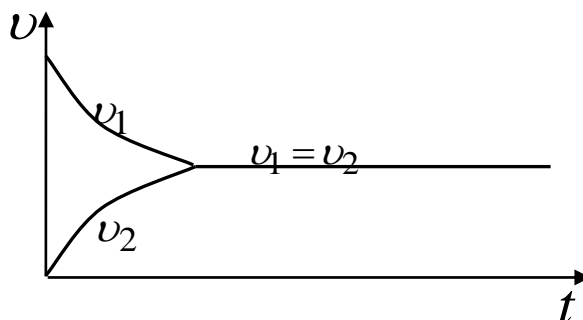


Рисунок 2.2 Зависимость прямой и обратной реакций от времени

Если скорости прямой и обратной реакций равны ($v_{пр} = v_{обр}$ — математическое условие химического равновесия), то правые части уравнений (5.6) и (5.7), их выражающих, также равны:

$$\vec{k}[A]^m [B]^n = \bar{k}[C]^p [D]^q. \quad (2.8)$$

На основании этого сформулировано положение, названное законом действия масс (вторая формулировка): *в момент равновесия произведение концентраций действующих масс исходных веществ на константу скорости прямой реакции равно произведению концентраций действующих масс образующихся веществ на константу скорости обратной реакции.*

Из уравнения (5.8) следует, что

$$\vec{k} / \bar{k} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}. \quad (2.9)$$

Отношение двух постоянных величин есть величина постоянная, следовательно:

$$\frac{\vec{k}}{\bar{k}} = K^p = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}. \quad (2.10)$$

Константой химического равновесия K^p называется отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, в степени их стехиометрических коэффициентов.

K^p выражает закон действия масс для равновесных систем: *константа химического равновесия не зависит от концентрации реагентов, но зависит от температуры и от природы реагирующих веществ.*

В момент химического равновесия изменение энергии Гиббса не происходит – $\Delta G = 0$. Константа химического равновесия связана с ΔG соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^p \quad (2.11)$$

Учитывая, что $\ln K^p = 2,303 \lg K^p$ и $R = 8,314$ Дж/К·моль уравнение (2.12) преобразуется до вида:

$$\Delta G^0 = -19,14 T \lg K^p \quad (2.13)$$

Пользуясь уравнением константы равновесия, можно управлять химическим процессом, что важно в технологических целях.

Если в равновесной системе $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$ увеличить концентрацию А, то в соотношении (7.1.6) для K^p , должен увеличиться числитель или уменьшиться второй сомножитель знаменателя, т.е. величина $[B]$. Это может произойти в результате смещения равновесия слева направо, приводящего к образованию новых количеств продуктов реакции – С и D.

Таким образом, при установившемся новом состоянии равновесия, концентрации всех четырех веществ, по сравнению с первоначальными, окажутся изменившимися, а значение константы равновесия не изменится.

Следовательно, для смещения равновесия слева направо необходимо или увеличить концентрацию одного из исходных веществ, или уменьшить концентрацию одного из продуктов реакции.

С помощью выражения константы равновесия можно определять концентрации веществ в момент равновесия, а если известны значения K^p и исходные концентрации веществ, то можно определить их равновесные концентрации.

Если исходную концентрацию вещества А обозначить через $C_0(A)$, а число моль его, прореагировавших к моменту равновесия, через $\Delta C(A)$, то молярная концентрация в момент равновесия определится так:

$$[A] = C_0(A) - \Delta C(A).$$

Равновесие в гетерогенных системах определяется только газовой или жидкой фазой, т.к. концентрации твердых веществ не входят в уравнение для скорости реакции.

Направление смещения равновесия системы при изменении концентрации, температуры или давления определяется принципом Ле Шателье:

«Если на обратимую систему, находящуюся в подвижном состоянии, оказать извне какое – либо воздействие, то система отвечает смещением равновесия таким образом, чтобы ослабить это воздействие».

Оборудование и материалы

1. Раствор серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(H_2SO_4)=2$ моль/дм³
2. Тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$
3. Дистиллированная вода
4. Пробирки
5. Ложечка
6. Бюретка
7. Водяная баня
8. Термометр

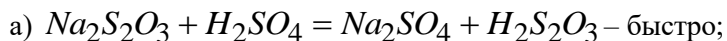
9. Раствор соляной кислоты HCl с концентрацией $C(\text{HCl})=2$ моль/дм³
10. Карбонат кальция (мел) CaCO₃
11. Пероксид водорода
12. Раствор оксида марганца (+4). MnO₂
13. Раствор оксида железа (+2), FeO
14. Раствор оксида кремния (+4), SiO₂
15. Раствор хлорида железа (+3) FeCl_3 ($C(\text{FeCl}_3) = 0,002$ моль/дм³)
16. Раствор тиоцианата калия $C(\text{KNCs}) = 0,002$ моль/дм³
17. Раствор KCl

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
17. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. Определите скорость взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой. Процесс может быть выражен двумя стадиями:



На второй стадии реакции выделяется свободная сера в виде опалесцирующего вещества. Время от начала реакции до появления первых видимых следов серы зависит от концентрации реагирующих веществ.

В три пробирки налейте по 5 см³ серной кислоты из бюретки, затем возьмите три колбочки емкостью по 50 см³ и налейте: в первую 15 см³ тиосульфата натрия, во вторую – 10 см³ тиосульфата натрия и 5 см³ воды и в третью – 5 см³ тиосульфата натрия и 10 см³ воды соответственно. Будьте точны при отмере нужных объемов веществ. Пометьте номера колб. Теперь по очереди в каждую колбу приливайте из пробирки приготовленный раствор серной кислоты. Время отсчитывайте по секундомеру (или секундной стрелке часов) с момента сливания растворов до начала помутнения.

Результаты опыта сведите в таблицу 2.2.

В итоге можно ли сделать вывод: *скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и их концентрации?*

Опыт 2. В три сухих пробирки налейте по 5 см³ раствора серной кислоты, а в три другие – по 5 см³ раствора тиосульфата натрия. Поместите все пробирки в водяную баню. Через 5 - 7 минут измерьте температуру раствора тиосульфата натрия и слейте содержимое одной пары пробирок. Отсчитайте время от сливания пробирок до появления помутнения. Измерьте температуру раствора тиосульфата натрия в другой пробирке: она должна быть на 10° выше, чем в первом случае.

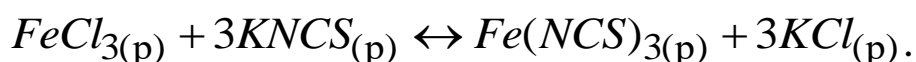
Слейте содержимое второй пары пробирок и отмерьте время. Опыт с третьей пробиркой проводят при температуре на 20°С выше первоначальной. Результаты опытов занесите в таблицу 2.3.

Опыт 3. Налейте в две пробирки на 1/4 их объема соляной кислоты. Выберите два одинаковых кусочка мела и один из них разотрите в ступе в порошок, затем одновременно в одну из пробирок опустите кусочек мела, а в другую насыпьте порошок.

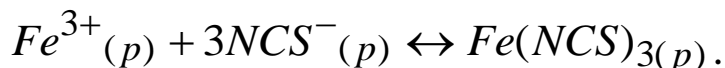
Опыт 4. В четыре пробирки налейте по 3 см³ раствора пероксида водорода. В три из них всыпьте одновременно по ложечке: в одну – оксида марганца (+4), в другую – оксида железа (+2), в третью – оксида кремния (+4). Четвертая пробирка – для сравнения. Наблюдения запишите в тетрадь.

Опыт 5. Примером обратимой реакции является взаимодействие между разбавленными растворами хлорида железа (+3) и тиоцианата калия или аммония (практически бесцветные растворы).

Молекулярное уравнение реакции:



Ионное уравнение:



Образующийся в результате реакции комплекс – тиоцианат железа (+3) обладает красным цветом, интенсивность которого зависит от концентрации. Поэтому смещение равновесия легко наблюдать по изменению интенсивности окраски.

Слейте в колбу равные объемы (10 – 15 см³) раствора $FeCl_3$ ($C(FeCl_3) = 0,002$ моль/дм³) и раствора тиоцианата калия (или аммония) с молярной концентрацией $C(KNCS) = 0,002$ моль/дм³.

Полученный раствор разлейте в четыре пробирки так, чтобы объемы всех растворов были примерно одинаковыми. В первую пробирку добавьте 1 см³ раствора $FeCl_3$; во вторую – 1 см³ насыщенного раствора тиоцианата калия; в третью – кристаллический KCl (или NH_4Cl). Четвертая пробирка – эталон для сравнения.

Результаты опыта занесите в таблицу 2.4.

Содержание отчета

Для опыта 1.

Таблица 2.2 Зависимость скорости реакции от концентрации

<p style="text-align: center;">Концентрация $Na_2S_2O_3$ $C_i(Na_2S_2O_3), \text{ моль/дм}^3 =$ $= \frac{V_i(Na_2S_2O_3)}{V_{p-pa}} \cdot C_0(Na_2S_2O_3)$</p>	<p style="text-align: center;">Время от начала отсчета до появления помутнения t, с</p>	<p style="text-align: center;">Относительная скорость реакции $U = t^{-1}$</p>

где $V_i(Na_2S_2O_3), \text{ см}^3 = 15; 10; 5;$

$$V_{p-pa}, \text{ см}^3 = V_i(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) + V_i(\text{H}_2\text{O}) + V(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

На основании механизма реакции укажите её порядок и молекулярность. Напишите кинетическое уравнение. Попытайтесь вычислить константу скорости.

Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Какой линией выражается найденная зависимость? Проходит ли она через начало координат? Почему?

Для опыта 2.

Таблица 2.3 Влияние температуры на скорость реакции

№№ опыта	Температура опыта, °С	Время от начала отсчета до помутнения, t	Относительная скорость реакции, $U = t^{-1}$

Выразите графически зависимость скорости реакции от температуры, отложив на оси абсцисс значения температуры, а на оси ординат значения относительной скорости реакции. Чему равно значение температурного коэффициента в вашем опыте?

Для опыта 3.

Объясните, в какой из пробирок реакция пошла быстрее? Почему?

Для опыта 4.

Объясните, одинаково ли протекает процесс разложения пероксида водорода? Составьте уравнение разложения пероксида водорода. Определите тип катализа. Какое из веществ оказало каталитическое действие?

Для опыта 5.

Объясните, что происходит. Составьте выражение для константы равновесия. На основании формулы для расчета константы равновесия укажите, изменение концентраций каких веществ (исходных или продуктов реакции) вызовет более существенный сдвиг равновесия.

Таблица 2.4 Влияние концентрации реагентов на химическое равновесие

Номер опыта	Добавленный раствор	Ослабление или усиление окраски	Направление смещения равновесия
1			
2			
3			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Что изучает химическая кинетика и для чего она служит?
2. Какие факторы необходимы для вступления в химическую реакцию реагирующих частиц?
3. Дайте определение скорости химической реакции. Как выглядит график, отражающий зависимость скорости элементарной реакции вида $P + G \leftrightarrow Q$ от: 1) концентрации реагента G ; 2) концентрации продукта реакции Q ?
4. Как читается первая формулировка закона действия масс?
5. Какой смысл имеет константа скорости реакций? От чего зависит и от чего не зависит этот параметр?
6. Приложим ли закон действия масс к сложным (многостадийным) реакциям? Ответ поясните на примере.
7. Укажите, когда скорость химической реакции действительно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.
8. Что называют молекулярностью и порядком химических реакций? Всегда ли они одинаковы?
9. Как определяют молекулярность и порядок сложных реакций? Поясните ответ на примере.

10. Какие частицы называют «активными»? Дайте определение понятию «энергия активации».

Повышенный уровень

1. Как изменяется энергия активации в присутствии катализатора?
2. Что происходит с реагирующими частицами при нагревании?
3. Приведите формулировку правила Вант-Гоффа. Какая формула отражает математическую зависимость возрастания скорости с увеличением температуры?
4. Какой смысл имеет температурный коэффициент? Что означает, например, если $\gamma = 3$?
5. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 45°C реакция замедлилась в 30 раз. Ответ: $\gamma = 2,13$.
6. При 393 K реакция заканчивается за 25 мин. Через сколько минут эта реакция закончится при 443 K ($\gamma = 2,5$)? Ответ: 0,255 мин.
7. Какие химические реакции называют обратимыми? необратимыми? Приведите примеры таких реакций.
8. При каких условиях наступает химическое равновесие в обратимых системах?
9. Какой параметр называют константой равновесия? Как отражается её зависимость от констант прямой и обратной реакций?
10. От каких факторов зависит константа равновесия? от каких не зависит?
11. Почему в выражении константы равновесия концентрации веществ указаны в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, а не экспериментально определяемым числам x , y и др.?
12. Каким соотношением связана константа равновесия с энергией Гиббса?
13. Приведите формулировку принципа Ле Шателье. Какое практическое значение имеет этот принцип? Приведите примеры.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1 Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. — Минск : Вышэйшая школа, 2013. — 641 с. — ISBN 978-985-06-2314-0. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/35509.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебное пособие / В. В. Болтromeюк. — Минск : Вышэйшая школа, 2012. — 624 с. — ISBN 978-985-06-2144-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/20236.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Тема 6. Растворы

Лабораторная работа 3. Электролитическая диссоциация

Цель работы: Изучение процесса электролитической диссоциации в водных растворах электролитов разной силы.

Теоретическая часть

Распад электролитов на ионы при их растворении в воде называется протолизом.

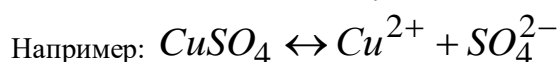
Примечание. К процессам протолиза относят все химические взаимодействия, в которых участвуют ионы H_3O^+ и OH^- . Термин «диссоциация» устарел, вместо него рекомендуется применять – протолиз.

Основные положения теории протолиза (тогда–электролитической диссоциации) были разработаны в 1887 году шведским учёным Сванте Аррениусом.

Электролиты при растворении в воде подвергаются протолизу (распадаются или диссоциируют) на положительные и отрицательные ионы.

Под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду (катионы), а отрицательно заряженные – к аноду (анионы).

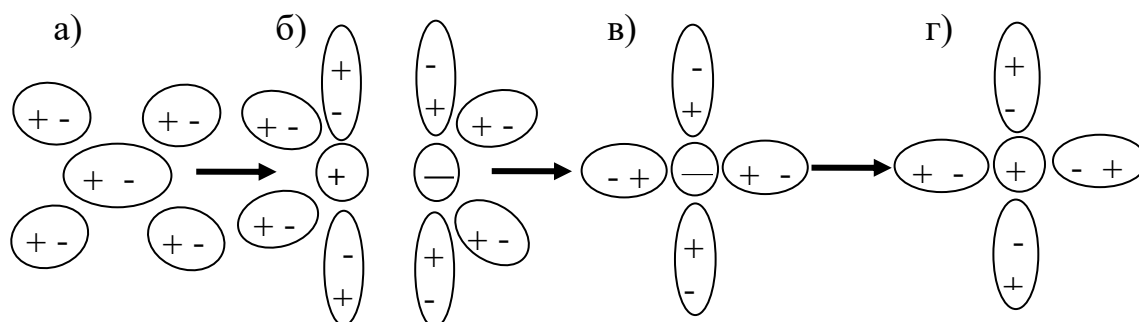
Процесс протолиза – процесс обратимый, т.е. параллельно распаду молекул на ионы идёт процесс соединения ионов в молекулы.



Сульфат меди в водном растворе распадается на катион Cu^{2+} и анион SO_4^{2-} .

Механизм протолиза (диссоциации) был разработан русским химиком И. А. Каблуковым.

Главной причиной протолиза является взаимодействие молекул электролита с молекулами растворителя (воды). Молекула воды полярная, взаимодействуя с электролитом, вода ослабляет электростатические силы притяжения ионов в кристаллах и силы взаимодействия между атомами в соединениях с ковалентной связью, что и приводит к их протолизу (рисунок 2.1).



а) полярная молекула в начале гидратации;

б) переход полярной молекулы в ионную под действием диполей воды;

в) гидратированный анион;

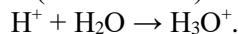
г) гидратированный катион.

Рисунок 3.1 – Схема протолиза полярной молекулы

Образовавшиеся ионы окружены оболочкой из полярных молекул воды и являются гидратированными ионами. Они устойчивы и существуют в растворе независимо друг от друга.

Гидратированные ионы могут иметь как постоянное, так и переменное количество молекул воды. Гидрат постоянного состава образует ион водорода H^+ , удерживающий одну молекулу воды. В научной и учебной литературе его обозначают H_3O^+ (или OH_3^+) и называют ионом гидроксония.

Следует помнить, что ион H^+ в воде не существует, так как моментально реагирует с молекулой (молекулами!) воды и существует (в основном) только в виде ионов гидроксония:



Сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты при растворении в воде полностью (или почти полностью) подвергаются протолизу – распадаются на ионы.

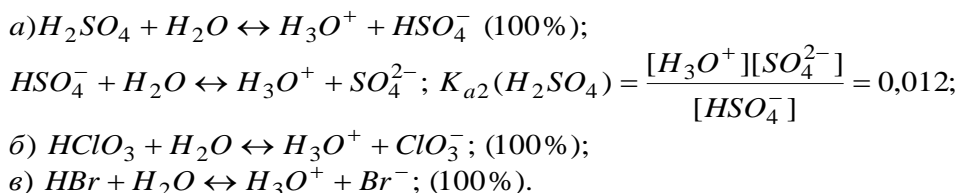
Примечание. Принято считать сильными электролитами все те соединения, которые распадаются более чем на 30%.

К ним относятся:

- а) кислоты H_2SO_4 (только по первой ступени!), HNO_3 , HCl , HI , HBr , $HMnO_4$, $HClO_3$, $HClO_4$;
 б) основания щелочных ($NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, но не $LiOH$!) и щелочноземельных металлов ($Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ – но только по первой ступени!);
 в) почти все растворимые соли.

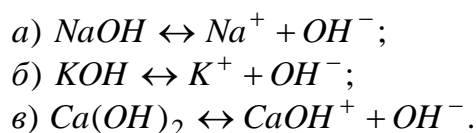
Слабые электролиты при растворении в воде лишь частично подвергаются протолизу. К слабым электролитам относят, например, следующие кислоты: HCN , HNO_2 , HF , $HClO$, $HCOOH$, CH_3COOH , H_2CO_3 , $H_2C_2O_4$, H_2S , H_2SO_3 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 и др.; основания металлов (кроме оснований щелочных и щелочноземельных металлов), а также NH_4OH . К слабым электролитам относится также и вода.

Протолиз кислот:



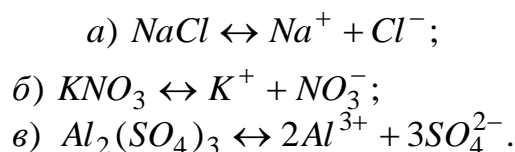
Протолиз многоосновных кислот ступенчатый, при этом число ступеней определяется основностью кислоты (это же относится и к многокислотным основаниям).

Протолиз оснований:



Протолиз солей:

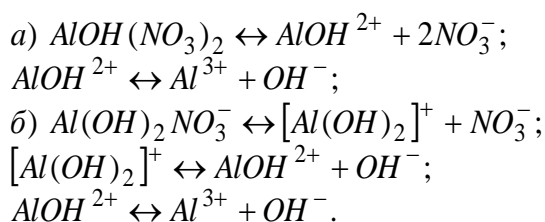
Средние соли:



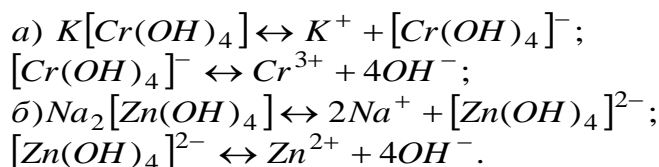
Кислые соли:



Основные соли:



Комплексные соли:



Количественно процесс протолиза можно охарактеризовать с помощью *степени протолиза* α , которая представляет собой отношение числа моль (n_x) подвергшихся протолизу молекул, к общему числу моль ($n_{общ}$) растворенных молекул:

$$\alpha, \% = \frac{n_x}{n_{общ}} \cdot 100. \quad (3.1)$$

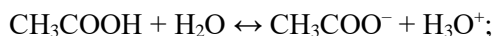
Для сильных электролитов степень протолиза близка к единице (100 %). Для слабых электролитов, молекулы которых в основном находятся в растворе в молекулярном состоянии, α – малая величина.

Степень протолиза можно увеличить понижением концентрации растворенного вещества (таблица 2.1) или повышением температуры раствора.

Таблица 3.1. Зависимость степени протолиза уксусной кислоты от концентрации при 20°C

$C(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/дм ³	0,1	0,01	0,001
α , %	1,4	4,2	12,4

Например, для уксусной кислоты:



$$\alpha(\text{CH}_3\text{COOH}), \% = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot 100 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot 100.$$

Для характеристики слабых электролитов используются константы протолиза, которые являются частным случаем констант химического равновесия.

Процесс протолиза слабого электролита является равновесным, т.е. в системе протекают одновременно два сопряженных процесса: протолиз и моляризация. Например, для равновесного процесса азотистой кислоты с молекулами воды: 1) прямая реакция – процесс протолиза (распада) молекул HNO_2 на ионы; 2) обратная реакция – моляризация (связывание ионов H_3O^+ и NO_2^- в молекулы HNO_2)

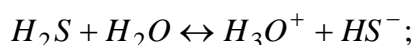


Количественно это равновесие характеризует константа протолиза HNO_2 :

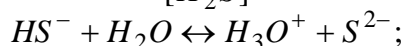
$$K_a(\text{HNO}_2) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 5,1 \cdot 10^{-4}.$$

Для многоосновных кислот существуют несколько констант протолиза, каждая из которых количественно характеризует соответствующую ступень протолиза.

Например:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \cdot 10^{-7};$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,1 \cdot 10^{-13}.$$

Протолиз электролитов по первой ступени идет легче и, следовательно, величина константы протолиза первой ступени всегда больше величин констант протолиза последующих ступеней.

Константа протолиза так же, как и константа химического равновесия, является величиной постоянной при данной температуре и не зависит от концентрации вещества.

Зависимость между константой равновесия и степенью протолиза определяется законом разбавления Оствальда, например, для одноосновной кислоты (типа HA):

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 C(\text{HA})}{1 - \alpha} \text{ – при } \alpha \geq 0,05 \text{ (5\%)}$$

или

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \alpha^2 C(\text{HA}) \text{ – при } \alpha < 0,05 \text{ (5\%)}$$

Ионные уравнения – это форма записи, отражающая состояние веществ в растворе и результат их взаимодействия друг с другом.

При составлении ионных уравнений следует руководствоваться тем, что *слабые электролиты и малорастворимые вещества изображаются в виде молекул. Сильно растворимые электролиты, как полностью ионизированные, пишутся в виде ионов.*

В ионных уравнениях должно соблюдаться условие электронейтральности – *сумма зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме зарядов правой части уравнения.*

Оборудование и материалы

1. Раствор серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(H_2SO_4)=2$ моль/дм³
2. Раствор соляной кислоты HCl с концентрацией $C(HCl)=2$ моль/дм³
3. Индикатор фенолфталеин
4. Индикатор метилоранжевый
5. Лакмусовая бумага
6. Раствор $NaOH$ с концентрацией $C(NaOH) = 2$ моль/дм³
7. Дистиллированная вода
8. Пробирки
9. Ложечка
10. Раствор Na_2SO_4
11. Раствор $(NH_4)_2SO_4$
12. Раствор хлорида бария
13. Раствор силиката натрия
14. Раствор соляной кислоты
15. Раствор сульфата меди (+2)
16. Раствор ацетата натрия CH_3COONa
17. Карбонат кальция (мел) $CaCO_3$
18. Раствор сульфата хрома
19. Раствор едкого натра

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
19. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. Налейте в три пробирки по 1-2 см³ раствора кислоты, щелочи и воды. Добавьте в каждую пробирку индикатор (см. табл. 3.2.1). Обратите внимание на цвет индикаторов в различных средах: кислой, щелочной, нейтральной.

Таблица 2.2 Цвет индикаторов в различных средах

Индикатор	Среда		
	кислая	нейтральная	щелочная
Лакмус	красный	фиолетовый	синий
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Метилоранжевый	розовый	оранжевый	желтый

Опыт 2. В две пробирки налейте по 1-2 см³ растворов: в одну – Na₂SO₄, в другую – (NH₄)₂SO₄. В каждую из пробирок прибавьте по такому же объему раствора хлорида бария. Во всех пробирках образуется осадок белого цвета. Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

Для того чтобы определить какая из образовавшихся солей труднорастворима, посмотрите таблицу растворимости химических соединений. В вышерассмотренном примере эта соль – сульфат бария.

Опыт 3. Налейте в пробирку 2 см³ раствора силиката натрия, добавьте такое же количество соляной кислоты. Что произошло? Напишите молекулярное, полное ионное и краткое ионное уравнения данной реакции. Обратите внимание, что кремниевая кислота плохо растворима в воде.

Опыт 4. Налейте в пробирку 2 см³ раствора сульфата меди (+2). Добавьте раствор щелочи (NaOH или KOH). Что вы наблюдаете? Напишите молекулярное уравнение реакции. Пользуясь таблицей растворимости, определите, какое из двух образовавшихся соединений, выпадает в осадок. Напишите полное и краткое ионные уравнения. Осадок сохраните для опыта 5.

Опыт 5. В пробирку с осадком гидроксида меди (полученного в предыдущем опыте) добавьте несколько см³ раствора соляной кислоты. Осадок растворился (если осадок не растворился, то встряхните пробирку). Напишите молекулярное, полное и краткое ионные уравнения.

Опыт 6. Налейте в пробирку 2 см³ раствора ацетата натрия CH₃COONa и добавьте немного разбавленной соляной кислоты (или серной). Появился запах, присущий молекулам уксусной кислоты. При составлении ионного уравнения не забывайте, что уксусная кислота – слабый электролит.

Опыт 7. В небольшом количестве воды взболтайте щепотку растертого в порошок мела и прилейте немного раствора соляной кислоты. Какой газ при этом выделится?

Вспомните, что угольная кислота очень неустойчива, разлагается с выделением пузырьков углекислого газа.

Напишите молекулярное, краткое и полное ионные уравнения.

Опыт 8. а) Налейте в пробирку 2-3 см³ раствора сульфата хрома и добавьте по каплям раствор едкого натра (до образования осадка). Образовался осадок гидроксида хрома (+3), отметьте цвет осадка. Напишите молекулярное, полное и краткое ионные уравнения реакций.

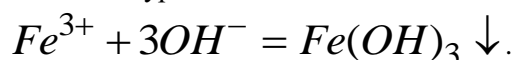
б) Образовавшийся осадок взболтайте и разделите на две части. К одной части добавьте 2-3 см³ соляной кислоты, а ко второй – 2-3 см³ концентрированного раствора щелочи.

Обратите внимание, что осадок в обеих пробирках растворился. Вспомните, что гидроксид хрома (+3) обладает амфолитными свойствами, взаимодействуя как с кислотами, так и с щелочами. При этом во втором случае образуется комплексная соль. Какая? Напишите её формулу.

По указанию преподавателя можно провести аналогичные реакции с участием гидроксидами алюминия или цинка, которые также обладают амфолитными свойствами.

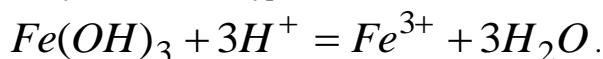
Составьте молекулярные, полные и краткие уравнения соответствующих реакций.

Опыт 9. Пользуясь выставленными на лабораторном столе реактивами, осуществить реакцию, выраженную следующим ионным уравнением:



Напишите молекулярное уравнение реакции.

Опыт 10. Пользуясь полученным в опыте 9 осадком гидроксида железа (+3), осуществить реакцию, которую описывает следующее ионное уравнение:



Написать несколько молекулярных уравнений реакций, применяя при этом такие кислоты, которым бы соответствовали растворимые соли Fe^{+3}

Содержание отчета

Полученные данные зафиксируйте в таблице 3.2 по следующей форме:

Таблица 3.2. Результаты эксперимента

№ п/п	Реагенты	Химическая реакция	Наблюдения
1			
2			
3			
4			
5			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Что такое электролитическая диссоциация?
2. Электролиты и не электролиты.
3. Кто из химических соединений является электролитом?

Повышенный уровень

1. Напишите молекулярные, полные и краткие ионные уравнения реакций взаимодействия:
 - а) карбоната калия с соляной кислотой;
 - б) азотистой кислоты с гидроксидом натрия;
 - в) карбоната магния с азотной кислотой;
 - г) гидрокарбоната натрия с едким натром;
 - д) гидроксида алюминия с едким натром;
 - е) соляной кислоты с силикатом натрия.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

- 1 Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4
2. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. — Минск : Вышэйшая школа, 2013. — 641 с. — ISBN 978-985-06-2314-0. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/35509.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1
2. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебное пособие / В. В. Болтromeюк. — Минск : Вышэйшая школа, 2012. — 624 с. — ISBN 978-985-06-2144-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/20236.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Тема 6. Растворы

Лабораторная работа 4. Протолиз солей

Цель работы: Изучение процесса гидролиза солей.

Теоретическая часть

Процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды, приводящий к образованию слабодиссоциирующих веществ (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислых или катионов основных солей) и сопровождающееся изменением pH раствора, называется протолизом.

Протолизу подвергаются соли, образованные слабым основанием или слабой кислотой.

Слабые электролиты в воде лишь частично диссоциируют на ионы. К ним относятся:

а) кислоты – H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , HNO_2 , H_3BO_3 , $HClO$, HCN , HF , CH_3COOH и др.;

б) все основания металлов (кроме щелочей), а также NH_4OH . К слабым электролитам

относится также вода.

Сильные электролиты:

а) кислоты – H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , $HMnO_4$, $HClO_3$, $HClO_4$;

б) основания щелочных и щелочноземельных металлов, кроме $Mg(OH)_2$, $Be(OH)_2$.

Составим таблицу солей, образованных различными (как слабыми, так и сильными) кислотами и основаниями.

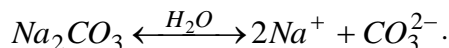
Таблица 4.1 Протолиз различного типа солей

Соли, образованные			
слабыми кислотами и сильными основаниями	слабыми основаниями и сильными кислотами	слабыми кислотами и сильными основаниями	сильными кислотами и сильными основаниями
I	II	III	IV
Na_2CO_3 , K_2S , Na_2SO_3	$AlCl_3$, $CuSO_4$, $MgCl_2$	Al_2S_3 , NH_4CN , $Cr_2(CO_3)_3$	KCl , Na_2SO_4 , KNO_3
pH > 7	pH < 7	pH ≈ 7	pH = 7

Растворы вышеуказанных солей имеют различную реакцию: щелочную, кислотную или нейтральную. Это объясняется тем, что ионы, образующиеся при распаде этих солей, различным образом взаимодействуют с водой.

Протолиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой

Рассмотрим процессы, протекающие при протолизе карбоната натрия. Na_2CO_3 – соль слабой двухосновной угольной кислоты и сильного однокислотного основания $NaOH$. Запишем уравнение протолиза этой соли:



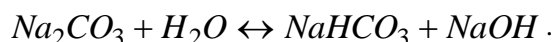
Примечание. Протолизу ионов (гидролизу) всегда предшествует процесс протолиза (диссоциации) соли.

Образующиеся карбонат-ионы взаимодействуют с молекулами воды, при этом образуются анионы HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 , так как ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . Поэтому при обычных условиях протолиз карбоната натрия практически протекает по первой ступени.

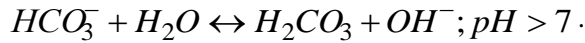
Ионно-молекулярное уравнение протолиза CO_3^{2-} по первой ступени:



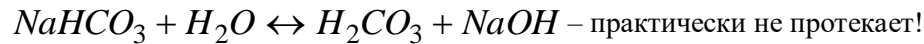
В молекулярной форме:



Ионно-молекулярное уравнение протолиза HCO_3^- :



В молекулярной форме:



В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому водный раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию.

Количественно процессы протолиза солей характеризуют константы ($K_{\text{пр}}$) и степень ($\alpha_{\text{пр}}$) протолиза, а глубину протекания протолиза – изменение реакции среды (рН).

Константы протолиза солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, вычисляют по формулам следующего вида

$$K_{\text{пр}i} = \frac{K_w}{K_{a_i}}, \quad (4.1)$$

где $K_{\text{пр}i}$ – константа протолиза по i -ступени;

K_{a_i} – i -я константа протолиза образующейся сопряженной кислоты.

Степень протолиза:

$$\alpha_{\text{пр}}^2 + \alpha_{\text{пр}} \cdot \frac{K_{\text{пр}i}}{C} - \frac{K_{\text{пр}i}}{C} = 0, \quad (4.2)$$

где C – концентрация соли, моль/дм³.

Формулу (4.2) применяют тогда, когда степень протолиза превышает 0,05 (5%).

При $\alpha_{\text{пр}i} < 0,05$ (5%):

$$\alpha_{\text{пр}} \approx \sqrt{\frac{K_{\text{пр}i}}{C}}. \quad (4.3)$$

Концентрацию гидроксид-ионов, определяющих глубину протекания протолиза, можно рассчитать по уравнению:

$$[\text{OH}^-]_i \approx \sqrt{K_{\text{пр}i} C}. \quad (4.4)$$

Применим, например, формулы (3.1) – (3.4) для количественной оценки процессов протолиза по первой и второй ступеням карбоната натрия при $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/дм³.

Для первой ступени:

$$K_{\text{пр}1}(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a_2}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{4,6 \cdot 10^{-11}} = 2,17 \cdot 10^{-4};$$

$$\alpha_{\text{пр}1} \approx \sqrt{\frac{K_{\text{пр}1}}{C}} \approx \sqrt{\frac{2,17 \cdot 10^{-4}}{0,1}} \approx 0,0466 (\approx 4,66\%);$$

$$[\text{OH}^-]_1 \approx \sqrt{K_{\text{пр}1} C} = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 4,66 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3};$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]_1 = -\lg 4,66 \cdot 10^{-3} = 2,33; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,67.$$

Для второй ступени вычислим только константу протолиза:

$$K_{\text{пр}2}(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,22 \cdot 10^{-8}.$$

Соотношение первой и второй констант протолиза карбонат-иона ($\approx 10\,000$)

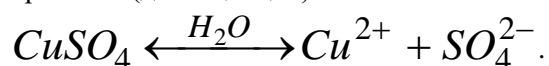
$$\frac{K_{\text{пр}1}(\text{CO}_3^{2-})}{K_{\text{пр}2}(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{2,17 \cdot 10^{-4}}{2,22 \cdot 10^{-8}} \approx 1,0 \cdot 10^4$$

позволяет расчетом доказать, что протолиз CO_3^{2-} фактически протекает только по первой ступени.

Протолиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием

Рассмотрим протолиз соли CuSO_4 . Сульфат меди – соль слабого двухкислотного основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной двухосновной кислоты H_2SO_4 .

Первичный процесс – протолиз (диссоциация) соли:

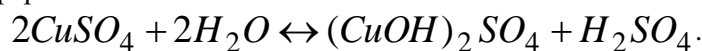


Затем ионы меди реагируют с молекулами воды, то есть идёт протолиз ионов – вторичный процесс. Катионы меди с молекулами воды образуют катионы основной соли CuOH^+ .

Ионно-молекулярное уравнение протолиза Cu^{2+} по первой ступени:

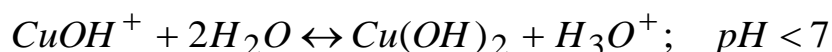


или в молекулярной форме:

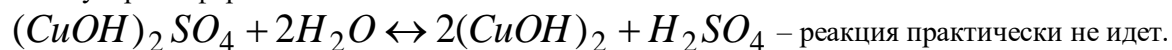


Так как в растворе присутствует кислота, то его $\text{pH} < 7$.

Выпадение осадка гидроксида меди (+2) не происходит, так как ионы CuOH^+ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$.



или в молекулярной форме:



Итак, в обычных условиях протолиз сульфата меди протекает практически только по первой ступени.

Формулы, позволяющие количественно оценить процессы протолиза катионов соответствующим слабым основаниям:

$$K_{\text{пр}i} = \frac{K_w}{K_{\text{б}i}}, \quad (4.5)$$

где $K_{\text{пр}i}$ – константа протолиза по i -ступени;

$K_{\text{б}i}$ – константа протолиза по i -ступени сопряженного основания.

Степень протолиза:

$$\alpha_{\text{пр}}^2 + \alpha_{\text{пр}} \cdot \frac{K_{\text{пр}i}}{C^2} - \frac{K_{\text{пр}i}}{C^2} = 0, \quad (4.6)$$

где C – концентрация соли, моль/дм³.

Формулу (3.6) применяют тогда, когда степень протолиза превышает 0,05 (5%).

При $\alpha_{\text{пр}i} < 0,05$ (5%):

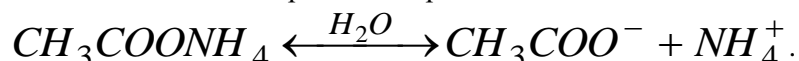
$$\alpha_{\text{пр}} \approx \sqrt{\frac{K_{\text{пр}i}}{C}}. \quad (4.7)$$

Концентрацию катионов гидроксония, определяющих глубину протекания протолиза, можно рассчитать по уравнению:

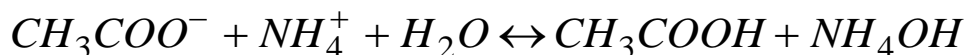
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i \approx \sqrt{K_{\text{пр}i} C}. \quad (4.8)$$

Протолиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой

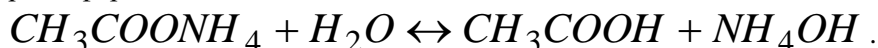
Рассмотрим как протекает протолиз ацетата аммония. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – соль слабой этановой кислоты и слабого основания – NH_4OH . Уравнение протолиза этой соли имеет следующий вид:



Далее ионы CH_3COO^- и NH_4^+ подвергаются протолизу – реагируют с молекулами воды:



или в молекулярной форме



При протоллизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, реакция раствора зависит от степени протоллиза образующихся продуктов – кислоты (типа НА) и основания (типа КtОН). Если протоллиз основания КtОН преобладает над протоллизом кислоты НА, то концентрация ионов OH^- больше концентрации H_3O^+ – среда щелочная, если наоборот – $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, то кислая.

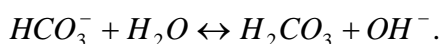
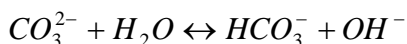
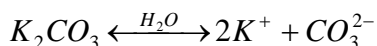
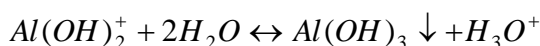
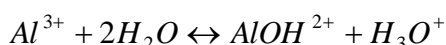
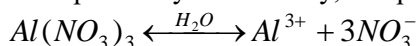
В данном случае, поскольку степени протоллиза уксусной кислоты ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и гидроксида аммония ($K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$) приблизительно одинаковы, то рН среды будет приблизительно равен семи.

Следует помнить, что соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, протоллизу не подвергаются.

Например, хлорид натрия NaCl – соль сильной кислоты HCl и сильного основания NaOH . Ионы, образующиеся в результате диссоциации этой соли, не образуют с водой слабых электролитов. Поэтому в обычных условиях равновесие протоллиза молекул воды в таких растворах не нарушается и концентрация ионов гидроксония и гидроксид-ионов остаётся такой же, как у чистой воды – $\text{pH} = 7$.

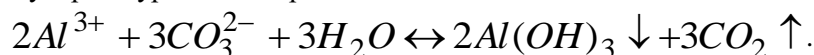
Полный протоллиз

Рассмотрим, какие продукты образуются при смешивании растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CO_3 . Нитрат алюминия подвергается протоллизу по катиону, а карбонат калия – по аниону:



Если растворы находятся в одном сосуде, то идёт взаимное усиление протоллиза каждой соли, так как образующиеся ионы H_3O^+ и OH^- связываются с образованием слабого электролита – воды. При этом протоллитическое равновесие смещается вправо, а протоллиз каждой соли протекает до конца.

Ионно-молекулярное уравнение протоллиза:



В молекулярной форме:



Другими примерами таких пар ионов являются:

1. Cr^{3+} и S^{2-}

2. Al^{3+} и S^{2-}

3. Cr^{3+} и CO_3^{2-}

4. Fe^{3+} и CO_3^{2-}

5. NH_4^+ и SiO_3^{2-} и др.

Оборудование и материалы

1. Раствор индикатора
2. Дистиллированная вода
3. Пробирки
4. Раствор Na_2CO_3
5. Раствор AlCl_3
6. Раствор NaCl
7. Раствор хлорида аммония

8. Раствор сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$
9. Раствор фосфата натрия Na_3PO_4
10. Раствор $(NH_4)_2S$
11. Раствор сульфата алюминия
12. Раствор сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$
13. Раствор раствора соды Na_2CO_3

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
20. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. В четыре пробирки налейте по 2-3 см³: в первую – дистиллированной воды, во вторую – раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3 , в третью – раствора $AlCl_3$ или $Al_2(SO_4)_3$, в четвертую – $NaCl$ или KCl . В каждую пробирку поместите по маленькому кусочку индикаторной бумаги. Предварительно изучите изменение окраски индикаторов в различных средах. Сравните цвет индикатора в растворах солей с его окраской в воде.

Составьте ионно-молекулярные и молекулярные реакции протолиза соответствующих солей. Заполните таблицу 4.2.

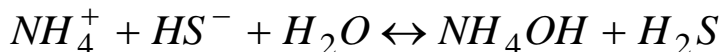
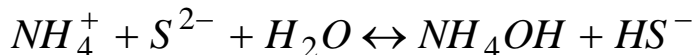
Опыт 2. Налейте в пробирку 3 см³ раствора хлорида аммония. Добавьте 1-2 капли раствора лакмуса. Отметьте цвет раствора. Красный цвет раствора указывает на кислую среду, т.е. в растворе имеются свободные ионы гидроксония. Составьте ионное и молекулярное уравнения протолиза соли NH_4Cl .

Опыт 3. Налейте в пробирку 2-3 см³ раствора сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ и добавьте 1-2 капли раствора лакмуса. Как изменился цвет индикатора? Составьте ионное и молекулярное уравнения протолиза данной соли, учитывая, что в случае протолиза многозарядных катионов образуются катионы основных солей.

Опыт 4. Налейте в пробирку 2-3 см³ раствора фосфата натрия Na_3PO_4 и добавьте 1-2 капли раствора лакмуса. В какой цвет окрасился лакмус? Какова среда раствора? Каково значение pH раствора? Составьте ионное и молекулярное уравнения протолиза фосфата натрия, учитывая, что в результате образуется гидрофосфат натрия. Дальнейший протолиз (по второй и третьей ступени) возможен лишь в случае очень разбавленных растворов и при повышенной температуре. Напишите ионные и молекулярные уравнения протолиза фосфата натрия по второй и третьей

ступени. Рассчитайте значения констант протолиза ($K_{пр1}$, $K_{пр2}$ и $K_{пр3}$), степени протолиза ($\alpha_{пр1}$, $\alpha_{пр2}$ и $\alpha_{пр3}$) и $[H_3O^+]$ для каждой ступени, считая $C(Na_3PO_4) = 0,1$ моль/дм³.

Опыт 5. Налейте в пробирку 2-3 см³ раствора $(NH_4)_2S$ и добавьте 1-2 капли раствора лакмуса. Какой цвет приобрёл раствор? Синий цвет лакмуса показывает, что среда в растворе щелочная. Обратите внимание на запах раствора. Чем пахнет раствор $(NH_4)_2S$? Запишите ионное и молекулярное уравнения протолиза сульфида натрия. Протолиз этой соли идёт как по первой, так и по второй ступени:



$K_b(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{a1}(H_2S) \approx 1,0 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2}(HS^-) \approx 1,0 \cdot 10^{-13}$.

Исходя из значений констант протолиза для NH_4OH и H_2S , сделайте вывод о характере среды.

Если нагреть раствор данной соли (прокипятить), то протолиз становится необратимым, так как при нагревании аммиак и сероводород уходят из сферы реакции, смещая равновесия в сторону образования продуктов протолиза.

Опыт 6. Налейте в пробирку 2 см³ раствора сульфата алюминия и добавьте 2 см³ сульфида натрия. Обратите внимание на цвет выпавшего осадка и запах. Запишите ионное и молекулярное уравнения протолиза смеси растворов $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2S .

Опыт 7. Налейте в пробирку 2 см³ раствора сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$ и туда же добавьте 2 см³ раствора соды Na_2CO_3 . В результате полного протолиза выпадает осадок серо-зелёного цвета $Cr(OH)_3$ и выделяются пузырьки углекислого газа CO_2 . Составьте ионное и молекулярное уравнения протекающих процессов.

Содержание отчета

Опыт 1.

Таблица 4.2 Результаты эксперимента

№	Формула вещества	Цвет индикатора	Реакция среды
1			
2			
3			
4			

Полученные данные в опытах 2-7 зафиксируйте в таблице 4.5 по следующей форме:

Таблица 4.3. Результаты эксперимента

№ п/п	Реагенты	Химическая реакция	Наблюдения
1			
2			
3			
4			
5			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Что называется протолизом?
2. Какие соли подвергаются протолизу?

Повышенный уровень

3. Приведите примеры четырёх типов солей, образованных сильными или слабыми кислотами и основаниями.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1 Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. — Минск : Вышэйшая школа, 2013. — 641 с. — ISBN 978-985-06-2314-0. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/35509.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебное пособие / В. В. Болтromeюк. — Минск : Вышэйшая школа, 2012. — 624 с. — ISBN 978-985-06-2144-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/20236.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Тема 6. Растворы

Лабораторная работа 5. Производство растворимости

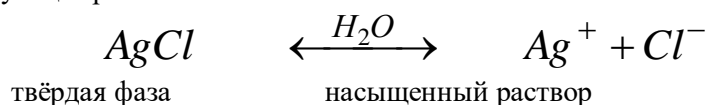
Цель работы: изучение условий выпадения и растворения осадков и влияние ПР электролитов на их способность к переосаждению.

Теоретическая часть

Часто в химических реакциях приходится иметь дело с равновесиями, которые устанавливаются в гетерогенных системах. Такой системой является, например, насыщенный раствор, соприкасающийся с осадком растворимого вещества. Осадок и насыщенный раствор – различные фазы гетерогенной системы.

Если какую-нибудь труднорастворимую соль, например AgCl, привести в соприкосновение с водой, то ионы Ag⁺ и Cl⁻, из которых построены кристаллы соли, испытывая притяжение со стороны блуждающих диполей воды, будут отрываться от поверхности кристаллов и в виде гидратированных ионов будут переходить в раствор, но наряду с процессом растворения будет проходить и сопряжённый процесс – кристаллизация. Ионы Ag⁺ и Cl⁻, сталкиваясь при движении с поверхностью кристаллов AgCl и испытывая притяжение со стороны противоположно заряженных ионов кристаллической решётки, дегидратируются и оседают на поверхности кристаллов. Скорость кристаллизации возрастает по мере увеличения концентрации раствора. Когда скорости процессов растворения и кристаллизации становятся равны друг другу, то в гетерогенной системе раствор – осадок наступает подвижное равновесие.

Получившийся раствор называется насыщенным, так как в нём содержится предельное для данной температуры количество растворённого вещества. В насыщенном растворе AgCl устанавливается следующее равновесие:



Применяя к этому равновесию закон действия масс и учитывая, что концентрация твёрдой фазы не входит в выражение константы равновесия, можно записать:

$$K = [Ag^+][Cl^-].$$

Это уравнение показывает, что в насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эту величину называют произведением растворимости и обозначают ПР.

Например, для малорастворимого AgCl:

$$ПР(AgCl) = [Ag^+][Cl^-],$$

где $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ – равновесные концентрации, выраженные в моль/дм³.

Равновесная концентрация любого иона функционально связана с другим параметром системы – активностью, например, для иона Ag^+ :

$$a_{Ag^+} = f_{Ag^+} [Ag^+].$$

Коэффициент пропорциональности f , называемый коэффициентом активности, характеризует степень отклонения системы от идеальной за счет электростатических взаимодействий ионов, участвующих в изучаемой реакции, с посторонними (или собственными, если их концентрация высока) ионами. В идеальной системе $a_A = [A]$, так как коэффициент активности равен единице ($f = 1$). Это означает, что электростатические взаимодействия отсутствуют.

Величина коэффициента активности зависит от заряда и ионной силы, создаваемой всеми ионами электролитов, присутствующих в растворе:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2. \quad (5.1)$$

где I – ионная сила;

$[C_i]$ – равновесная концентрация иона;

z_i – его заряд.

Нетрудно установить, что ионная сила раствора бинарного электролита (тип АВ) всегда будет равна молярной концентрации электролита – $\mu = C(AB)$; для тринарного (тип A_2B или AB_2) – $\mu = 3C(A_2B)$ или $\mu = 3C(AB_2)$; для тетраарного (тип A_3B) – $\mu = 6C(A_3B)$.

Коэффициенты активности индивидуальных ионов можно теоретически оценить по формулам Дебая – Хюккеля:

$$-\lg f_i = Az_i^2 \sqrt{I}, \text{ если } I < 0,01; \quad (5.2)$$

$$-\lg f_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \text{ если } I < 0,1. \quad (5.3)$$

Здесь A и B – константы, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при 20 °С $A \approx 0,5$ (точнее 0,509) и $B \approx 0,3$); a – расстояние максимального сближения ионов; эти величины обычно приводятся в справочных таблицах. Поскольку колебания в значениях a не слишком сказываются на конечном результате, рекомендуется брать постоянное значение $a = 3 \text{ \AA}$. Следовательно,

$$-\lg f_i = \frac{0,5z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (5.4)$$

Коэффициент активности индивидуального иона нельзя измерить экспериментально, так как нельзя получить раствор, содержащий ионы только одного заряда. Экспериментально можно определить лишь средний коэффициент активности f_{\pm} электролита $A_m B_n$, который связан с коэффициентами активности индивидуальных ионов f_A и f_B , соотношениями:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_A f_B} \text{ – для бинарного электролита } AB;$$

$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{f_A^m f_B^n} \text{ – для электролита типа } A_m B_n.$$

Средний коэффициент активности можно рассчитать и теоретически, используя формулы Дебая – Хюккеля

$$-\lg f_{\pm} = Az_A z_B \sqrt{I}, \text{ если } I < 0,01;$$

$$-\lg f_{\pm} = \frac{Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \text{ если } I < 0,1$$

Здесь a , A и B имеют те же значения, что и в формулах (4.3) и (4.4), поэтому

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5z_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (5.5)$$

Для более точного расчета коэффициентов активности (при $I > 0,1$) применяют уравнение Дэвиса, которое позволяет вычислить коэффициенты активности электролитов и индивидуальных ионов для ионных сил $0,2 - 0,5$ с погрешностью, не превышающей 10%. Уравнение Дэвиса для коэффициента активности индивидуального иона имеет вид:

$$-\lg f_i = \frac{0,5z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,1z_i^2 I, \quad (5.6)$$

а для среднего коэффициента активности электролита $A_m B_n$

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5z_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,1z_A z_B I. \quad (5.7)$$

Для более высоких ионных сил ($0,5 - 0,8$) рекомендуют применять уравнение Дэвиса следующего вида:

$$-\lg f_i = 0,5z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right), \quad (5.8)$$

а для среднего коэффициента активности электролита $A_m B_n$

$$-\lg f_{\pm} = 0,5z_A z_B \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right). \quad (5.9)$$

Величины коэффициентов активности индивидуальных ионов при разных ионных силах и средние коэффициенты активности для растворов электролитов разной концентрации, рассчитанные по формулам Дебая-Хюккеля, приводятся в справочниках. Зная коэффициенты активности, можно оценить активность иона или электролита в растворе. Для облегчения расчетов можно пользоваться следующими допущениями:

1 Коэффициенты активности ионов одинакового заряда независимо от радиуса ионов примерно равны. Поэтому в справочниках приводятся иногда усредненные величины коэффициентов активности для одно-, двух-, трех- и четырехзарядных ионов.

2 Коэффициенты активности нейтральных частиц в разбавленных растворах электролитов полагают равными единице.

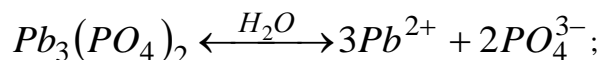
3 Очень разбавленные растворы электролитов, например, насыщенный раствор малорастворимого электролита, можно считать идеальными.

Часто при расчетах сложных равновесий коэффициенты активности принимают равными единице. Такое допущение оправдано по ряду причин.

Во-первых, величины коэффициентов активности, найденные по формулам Дебая – Хюккеля, могут в этих случаях оказаться очень далекими от истинных.

Во-вторых, влияние химических факторов на равновесие гораздо больше, чем электростатических сил, поэтому пренебрежение последними при расчетах сложных равновесий не вносит ощутимую погрешность в результаты.

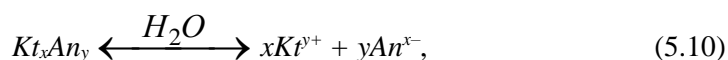
Если молекула труднорастворимого вещества диссоциирует с образованием нескольких одинаковых ионов, например:



то при вычислении произведения растворимости этого соединения концентрации соответствующих ионов возводятся в степени равные их стехиометрическим коэффициентам:

$$PP(Pb_3(PO_4)_2) = [Pb^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2.$$

В общем случае, для малорастворимого сильного электролита типа Kt_xAn_y , протолиз растворимой части которого протекает по схеме:



выражение для ПР будет иметь вид

$$PP(Kt_xAn_y) = [Kt^{y+}]^x [An^{x-}]^y. \quad (5.11)$$

Связь параметра ПР с величиной растворимости Kt_xAn_y отражается формулой:

$$S_M(Kt_xAn_y), \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} = x+y \sqrt[x+y]{\frac{PP(Kt_xAn_y)}{x^x y^y}} \quad (5.12)$$

или

$$S_m(Kt_xAn_y), \frac{\Gamma}{\text{ДМ}^3} = x+y \sqrt[x+y]{\frac{PP(Kt_xAn_y)}{x^x y^y}} \cdot M(Kt_xAn_y). \quad (5.13)$$

Зная значение ПР, можно предвидеть возможность перехода растворённого вещества в осадок или наоборот – переход осадка в раствор.

Если произведение концентраций ионов растворённого вещества ($PK_{и}$) меньше значения его ПР, то выпадения осадка не будет. Такой раствор называется ненасыщенным, и в нём ещё может идти растворение данного вещества. В насыщенном растворе $PK_{и} = PP$. Когда произведение концентраций ионов растворённого вещества становится больше значения произведения растворимости, то выпадает осадок.

Таким образом, например, для $AgCl$:

- а) в ненасыщенном растворе $PK_{и} = [Ag^+][Cl^-] < PP_{AgCl}$;
- б) в насыщенном растворе $PK_{и} = [Ag^+][Cl^-] = PP_{AgCl}$;
- в) в перенасыщенном растворе $PK_{и} = [Ag^+][Cl^-] > PP_{AgCl}$.

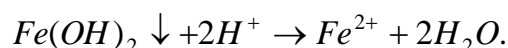
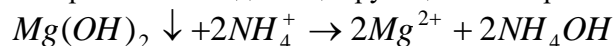
Ненасыщенный раствор какого-либо электролита можно сделать насыщенным и даже перенасыщенным, прибавляя к нему электролит, содержащий одноименные ионы. Например, если к ненасыщенному раствору $AgCl$ приливать HCl или KCl , то мы тем самым будем увеличивать концентрацию ионов хлора, что приводит к увеличению $PK_{и}$. В тот момент, когда PK_{AgCl} станет больше его ПР ($1,56 \cdot 10^{-10}$), произойдет выпадение осадка $AgCl$.

Для растворения осадка труднорастворимого электролита необходимо уменьшить концентрацию его ионов в растворе для того, чтобы величина его $PK_{и}$ стала меньше ПР. Этого можно добиться, связывая один из ионов труднорастворимого вещества с ионом добавляемого реактива в слабодиссоциирующее или летучее соединение.

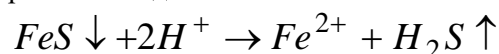
Растворимость осадка малорастворимого электролита увеличивается также при наличии в его насыщенном растворе посторонних ионов – это явление называют *солевым эффектом*. Так, например, увеличивается растворимость осадка $CaCO_3$ при внесении в его насыщенный раствор некоторого количества соли $NaNO_3$ или KBr и др. Возрастание растворимости малорастворимых осадков сильных электролитов в присутствии посторонних ионов объясняется увеличением ионной силы раствора.

Итак, растворение осадка может происходить:

- 1) при образовании растворимого слабодиссоциирующего электролита:



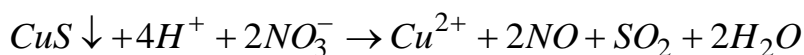
- 2) при образовании газообразного соединения:



- 3) при образовании слабодиссоциирующего комплексного иона:



- 4) при окислительно-восстановительных процессах:



5) при наличии посторонних ионов.

Оборудование и материалы

1. Раствор аммиака (концентрация раствора аммиака равна 0,1 моль/дм³)
2. Раствор хлорида аммония, $C(NH_4Cl) = 0,1$ моль/дм³
3. Раствор хлорида магния с молярной концентрацией $C(MgCl_2) = 0,1$ моль/дм³.
4. Кристаллический иод
5. Микрошпатель
6. Насыщенный раствор иодида калия
7. Хлорид кальция ($C(CaCl_2) = 0,1$ моль/дм³)
8. Раствор карбоната и сульфата натрия
9. Децимолярный раствор HCl
10. Раствор Na₂S
11. Соль цинка с молярной концентрацией последней 0,1 моль/дм³
12. Раствор HCl, $C(HCl) = 2$ моль/дм³
13. Раствор уксусной кислоты
14. Раствор сульфида натрия ($C(Na_2S) = 0,1$ моль/дм³)
15. Децимолярный раствор CuSO₄ и FeSO₄
16. Соляная кислота ($C(HCl) = 0,1$ моль/дм³).
17. Раствор нитрата свинца, $C(Pb(NO_3)_2) = 0,1$ моль/дм³,
18. Раствор сульфата и сульфида натрия с концентрациями $C(Na_2SO_4) = C(Na_2S) = 0,1$ моль/дм³
19. Раствор хромата калия

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
21. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. В две пробирки внести по 1 см³ раствора аммиака (концентрация раствора аммиака равна 0,1 моль/дм³). В одну пробирку добавить 2 см³ воды, в другую 2 см³ раствора хлорида аммония, C(NH₄Cl) = 0,1 моль/дм³. После этого в обе пробирки внести по 1 см³ раствора хлорида магния с молярной концентрацией C(MgCl₂) = 0,1 моль/дм³. Обратите внимание на то, что осадок выпадает только в пробирке, где нет хлорида аммония.

Опыт 2. В две пробирки внести по 1 микрошпателью кристаллического иода. В первую пробирку добавить 2-3 см³ воды, во вторую столько же насыщенного раствора иодида калия. Убедиться, что иод мало растворяется в воде, но хорошо растворяется в иодиде калия.

Опыт 3. В двух пробирках получить осадки карбоната и сульфата кальция действием на раствор хлорида кальция (C(CaCl₂) = 0,1 моль/дм³), растворами карбоната и сульфата натрия. В обе пробирки добавьте децимолярный раствор HCl. Заметьте, что происходит растворение только карбоната кальция.

Опыт 4. В двух пробирках получить осадки ZnS действием раствора Na₂S на раствор соли цинка с молярной концентрацией последней 0,1 моль/дм³. В одну пробирку добавить 0,1 моль/дм³ раствор HCl до растворения осадка, в другую такой же объём 0,1 моль/дм³ раствора уксусной кислоты. Убедиться, что в уксусной кислоте сульфид цинка не растворяется.

Опыт 5. В двух пробирках получить осадки CuS и FeS взаимодействием раствора сульфида натрия (C(Na₂S) = 0,1 моль/дм³), с децимолярными растворами CuSO₄ и FeSO₄. В обе пробирки добавить одинаковые объёмы раствора соляной кислоты (C(HCl) = 0,1 моль/дм³).

Опыт 6. В одной пробирке получить осадок PbSO₄, в другой – осадок PbS действием на раствор нитрата свинца, C(Pb(NO₃)₂) = 0,1 моль/дм³, растворами сульфата и сульфида натрия с концентрациями C(Na₂SO₄) = C(Na₂S) = 0,1 моль/дм³ соответственно. В обе пробирки добавить одинаковый объём 0,1 моль/дм³ раствора хромата калия и тщательно перемешать. Отметить изменение цвета осадка в одной из пробирок.

Содержание отчета

Опыт 1. Написать уравнения образования Mg(OH)₂ в молекулярном и ионном виде. Доказать расчётом возможность выпадения в осадок Mg(OH)₂ только в отсутствии NH₄Cl, используя значение ПР(Mg(OH)₂).

Опыт 2. Убедиться, что иод мало растворяется в воде, но хорошо растворяется в иодиде калия. Чем это объяснить? Составить уравнение реакции взаимодействия иода с KI в ионном и молекулярном виде.

Опыт 3. Как, применяя понятие ПР и зная условия растворения осадков, объяснить наблюдаемое явление? Составить уравнения реакции растворения CaCO₃ в HCl в ионном и молекулярном виде.

Опыт 4. Объяснить, почему ZnS растворяется только в соляной кислоте, учитывая малую растворимость и летучесть H₂S. Составить уравнения взаимодействия между ZnS и HCl в ионном и молекулярном виде.

Опыт 5. Отметить растворение только FeS и объяснить это, используя значение ПР для FeS и CuS. Составить уравнения взаимодействия между FeS и HCl в ионном и молекулярном виде.

Опыт 6. Объясните происходящее, пользуясь значениями ПР для PbS, PbSO₄ и PbCrO₄. Составить уравнения соответствующих реакций в ионном и молекулярном виде.

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Сформулируйте понятие «произведение растворимости». Для какого типа соединений оно применимо? Приведите примеры.

2. Напишите уравнения процессов протолиза для следующих соединений: CaCO₃, Ag₂CrO₄, Al(OH)₃. Как будут выглядеть соответствующие им выражения произведений растворимости? Найдите их значения в справочнике и запишите.

3. Что такое активность? Ионная сила раствора? Приведите формулы для их расчета.

Повышенный уровень

1. Как связаны ПР и растворимость малорастворимых сильных электролитов? Отобразите эту связь на примере Ag₃AsO₄.

2. Перечислите условия растворения осадков малорастворимых веществ. Как можно, например, растворить осадок Zn(OH)₂?

3. Какое явление называют «солевым эффектом»? Приведите примеры.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

- 1 Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4
2. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. — Минск : Вышэйшая школа, 2013. — 641 с. — ISBN 978-985-06-2314-0. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/35509.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1
2. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебное пособие / В. В. Болтromeюк. — Минск : Вышэйшая школа, 2012. — 624 с. — ISBN 978-985-06-2144-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/20236.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Тема 6. Растворы

Лабораторная работа 6. Растворы

Цель работы: Освоить методику приготовления растворов заданной концентрации. Освоить ареометрический метод измерения плотности растворов. Усвоить понятия абсолютной и относительной погрешностей измерений.

Теоретическая часть

Растворами называют гомогенные системы, состоящие из двух и более компонентов, а также продуктов их взаимодействия. Например, водный раствор серной кислоты содержит: воду (растворитель), гидратированные ионы $\text{HSO}_4^- \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_4^{2-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Способы выражения концентрации растворов

Важнейшей характеристикой растворов является их концентрация – масса или количество вещества, содержащиеся в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

Массовая доля вещества X – масса вещества $m(X)$ (в г), содержащаяся в 100 г раствора:

$$\omega(X), \% = \frac{m(X)}{m_{p-ра}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

Моляльная концентрация – количество моль вещества $n(X)$, содержащееся в одном килограмме (или в 1000 г) растворителя:

$$C_m(X), \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} = \frac{n(X)}{m_{p-ля}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M(X)m_{p-ля}} \cdot 1000 \quad (6.2)$$

Молярная концентрация – количество моль вещества $n(X)$, содержащееся в одном дм^3 (или в 1000 см^3) растворителя:

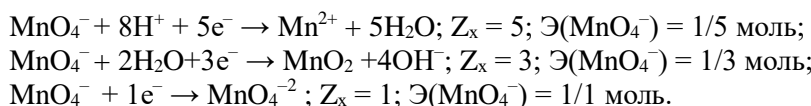
$$C_M(X), \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} = \frac{n(X)}{V_{p-ля}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M(X)V_{p-ля}} \cdot 1000 \quad (6.3)$$

Молярная концентрация количества эквивалента (нормальность или эквивалентная концентрация) – количество моль эквивалента вещества X, содержащееся в одном дм³ (или в 1000 см³) растворителя:

$$C\left(\frac{1}{z_x} X\right), \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} = \frac{n\left(\frac{1}{z_x} X\right)}{V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z_x} X\right)V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000, \quad (6.4)$$

где $n\left(\frac{1}{z_x}\right)$ и $M\left(\frac{1}{z_x}\right)$ – количество моль эквивалента вещества (в моль-эquiv) и его эквивалентная масса (г/моль) соответственно.

Примечание. Число Z_x называют *эквивалентным числом* или *числом эквивалентности* – $Z_x \geq 1$. Значение Z_x определяют по химической реакции, в которой участвует данное вещество. Так, в частности, для веществ, участвующих в ОВ-реакциях, эквивалентное число Z_B для восстановителя равно числу электронов, которое он отдает, а для окислителя – числу электронов, которое он принимает. Например, для аниона MnO_4^- в зависимости от характера реакции Z_x может быть равно 5, 3, 1, например:



Следовательно, в этих реакциях эквивалент окислителя MnO_4^- соответственно равен 1/5, 1/3 и 1 моль.

Необходимо всегда помнить, что значение эквивалента любого вещества X не превышает единицы, т. е. $\mathcal{E}(X) \leq 1$.

Определение эквивалентных чисел неодинаково для обменных и ОВ-реакций.

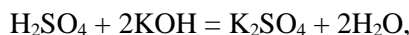
В обменных реакциях эквивалентное число определяют по стехиометрии реакции. Если для реакции вида:



на один моль вещества A требуется v_B/v_A моль вещества B, то $Z_A = v_B/v_A$.

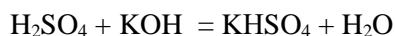
Полезно знать, что для одноосновных кислот (типа HF, HCl, HBr, HI, HNO₂, RCOOH и др.) и однокислотных оснований (типа NH₄OH, LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH и др.) эквивалент всегда равен один моль.

Для полиосновных кислот и поликислотных оснований величины эквивалентов зависят от типа реакций. Так для реакции:



$Z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$, а эквивалент серной кислоты – $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ моль, так как на один моль H_2SO_4 требуется 2 моль (два эквивалента!) KOH.

Для реакции:



$Z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, а эквивалент серной кислоты – $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль, так как с один моль H_2SO_4 реагирует 1 моль (один эквивалент!) KOH.

Мольная доля – отношение количества моль вещества $N(X)$ к общему числу моль всех веществ $N_{\Sigma}(X_i)$, составляющих раствор:

$$\alpha(X) = \frac{N(X)}{N_{\Sigma}(X_i)}. \quad (6.5)$$

Титр раствора вещества X – масса вещества $m(X)$ (в г), содержащаяся в одном см³ раствора:

$$T(X), \frac{\text{г}}{\text{см}^3} = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ра}}}. \quad (6.6)$$

Титр раствора вещества B по определяемому веществу X – масса вещества $m(X)$ (в г), соответствующая одному см³ стандартного раствора вещества B:

$$T(B/X), \frac{г}{см^3} = \frac{m(X)}{V(B)_{p-ра}}. \quad (6.7)$$

Весьма важным параметром растворов является их плотность – отношение массы раствора (в кг) к объёму этого раствора:

$$\rho, \frac{кг}{м^3} = \frac{m_{p-ра}}{V_{p-ра}}. \quad (6.8)$$

Примечание. В химии чаще применяют размерность плотности растворов в г/см³.

Для проведения расчетов полезно знать формулу (8.10), связывающую количество моль эквивалента вещества X с различными видами концентраций его растворов.

$$\begin{aligned} n\left(\frac{1}{z_x} X\right), \text{ моль} &= \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z_x} X\right)} = \frac{T(X)V(X)}{M\left(\frac{1}{z_x} X\right)} = \frac{T(B/X)V(B)}{M\left(\frac{1}{z_x} X\right)} = \\ &= \frac{C\left(\frac{1}{z_x} X\right)V(X)}{1000} = \frac{\omega(X), \% \rho_{p-ра} V(X)}{100M\left(\frac{1}{z_x} X\right)}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

При приготовлении растворов с различной массовой долей весьма полезным является так называемое правило смешения (или правило «креста»).

Схема «креста» имеет вид:

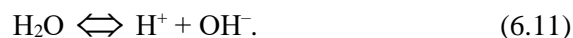
$$\begin{array}{ccc} \omega_1, \% & \rightarrow & m_1, г \\ & & \omega_x, \% \\ \omega_2, \% & \rightarrow & m_2, г \end{array} \quad (5.10)$$

где $\omega_1, \%$ и $\omega_2, \%$ – массовые доли исходных растворов;

m_1 и m_2 – массы исходных растворов (в г) после смешения которых, будет получен раствор с массовой долей $\omega_x, \%$.

Ионное произведение воды и pH растворов

Вода относится к очень слабым электролитам, и процесс её протолиза (распада или диссоциации) является обратимым. Равновесие в этом процессе смещено влево, в сторону образования молекул



Примечание. Протолизом называют процессы кислотно-основного взаимодействия, протекающие с участием растворителя (для водных растворов – это молекулы воды).

Константа протолиза воды при 22°C имеет следующее значение

$$K_p = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \quad (6.12)$$

Так как протолиз воды весьма незначителен, то равновесную концентрацию молекул воды можно принять за постоянную величину, численно равную ее общей молярной концентрации, то есть считать, что $C(H_2O) \approx [H_2O]$ моль/дм³.

Проведем расчет (при условии, что $\rho(H_2O) \approx 1 г/см^3$ и $M(H_2O) = 18 г/моль$):

$$\text{в } 1 \text{ дм}^3 \text{ воды содержится } n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{1000}{18} \approx 55,56 \text{ моль} - \text{эта величина и}$$

есть молярная концентрация воды, то есть $C(H_2O) \approx 55,56 \text{ моль/дм}^3$.

Представим (8.13) в следующем виде:

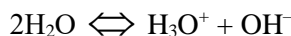
$$[H^+][OH^-] = K_p[H_2O]$$

Подставив в (8.14) известные величины, получим величину произведения концентраций ионов гидроксония и ионов гидроксида:

$$[H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} = K_w. \quad (6.13)$$

Итак, произведение $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ для чистой воды и ее растворов, является величиной постоянной и называется *ионным произведением* воды (обозначается K_w).

С современной точки зрения не одна молекула воды H_2O , а её димер – H_4O_2 или $2H_2O$, подвергаясь протолизу (распадаясь), образует один катион гидроксония (H_3O^+) и один гидроксид-ион:



В чистой воде концентрация этих ионов равна и составляет $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль / дм³.

В кислых растворах концентрация ионов гидроксония больше концентрации гидроксид-ионов: $[H_3O^+] > [OH^-]$.

В щелочных растворах, наоборот, концентрация ионов OH^- больше концентрации ионов водорода: $[H_3O^+] < [OH^-]$.

Однако произведение $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$ в любом растворе (кислом и щелочном) является величиной постоянной.

Используя ионное произведение воды K_w , можно рассчитать:

а) концентрацию ионов гидроксония в растворах оснований

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}; \quad (6.14)$$

б) концентрацию гидроксид-ионов в кислом растворе.

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}. \quad (6.15)$$

Используя величину K_w удается характеризовать кислотность и основность растворов по концентрации только ионов гидроксония.

Например:

а) в растворе соляной кислоты с $C(HCl) = 0,1$ моль/дм³ (считая протолиз кислоты полным, то есть $\alpha(HCl) = 1$) концентрация ионов водорода равна концентрации кислоты, так как протолиз кислоты полный, следовательно:

$$[H_3O^+] = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ или } [H_3O^+] = 10^{-1} \text{ моль/дм}^3;$$

б) в растворе с $C(HCl) = 0,001$ моль/дм³ ($\alpha = 1$)

$$[H_3O^+] = 0,001 = 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

в) в растворе щелочи, например, с молярной концентрацией $C(NaOH) = 0,1$ моль/дм³, концентрация гидроксид-ионов равна концентрации щелочи, так как протолиз щелочи протекает полностью ($\alpha(NaOH) = 1$). Следовательно, $[OH^-] = 0,1 = 10^{-1}$ моль/дм³. Учитывая взаимную связь ионов $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$, появляется возможность характеризовать этот щелочной раствор по концентрации ионов $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ моль/дм}^3;$$

г) в 0,001 м растворе

$$[OH^-] = 0,001 = 10^{-3} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

Для большего удобства характеристику реакции среды выражают не концентрацией водородных ионов, то есть величинами с отрицательными показателями степени, а так называемым водородным показателем рН.

рН – десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятых с обратным знаком: .

$$pH = -\lg[H^+] \quad (6.16)$$

или более современно

$$pH = -\lg[H_3O^+], \quad (6.17)$$

где $[H_3O^+]$ выражается в моль/дм³.

Для описанных выше примеров (п. 13 а, б, в, г) pH соответственно равны: 1, 3, 13, 11.

Изменение $[H_3O^+]$ и pH в зависимости от кислотности или основности среды представлено в таблице 8.1.

Таблица 6.1 Зависимость $[H_3O^+]$ и pH от реакции среды

$[H_3O^+]$	10^0 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3}	10^{-5} 10^{-6}	10^{-7}	10^{-8} 10^{-9} 10^{-10}	10^{-11} 10^{-12} 10^{-13} 10^{-14}
	Увеличение кислотности ←		7 нейтр среда	Увеличение основности →	
pH	0 1 2 3 4 Сильнокислая среда	5 6 Слабо- кислая среда		8 9 10 Слабо- щелочная среда	11 12 13 14 Сильно- щелочная среда

В чистой воде pH = 7.

В кислотной среде pH < 7.

В щелочной среде pH > 7.

Таким образом, чем больше концентрация ионов водорода $[H_3O^+]$, тем больше кислотность раствора, тем меньше величина pH.

Наоборот, чем меньше $[H_3O^+]$, тем больше основность раствора и больше величина pH.

Прологарифмируем уравнение ионного произведения воды (8.14) и, взяв логарифмы с обратным знаком, получим (при 22°C):

$$pH + pOH = 14$$

$$\text{Откуда: } pH = 14 - pOH \text{ и } pOH = 14 - pH.$$

Вывод: количественную характеристику реакции среды вполне определяет значение её pH.

Оборудование и материалы

1. Раствор NH_4NO_3
2. Аммиачная селитра
3. Стеклянная воронка
4. Колбе на 100 см³
5. Ареометр
6. Шпатель
7. Цилиндр ёмкостью 1,0 дм³

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.

9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
22. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. Приготовление раствора нитрата аммония с массовой долей 10%

- 1 Рассчитать навеску NH_4NO_3 , необходимую для приготовления 250 см³ раствора с массовой долей $\omega(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 10\%$.
- 2 Рассчитанную навеску NH_4NO_3 взвесить в бюксе на технических весах. Результаты взвешивания занести в табл. 5.2.
- 3 Навеску аммиачной селитры осторожно перенести с помощью сухой стеклянной воронки в мерную колбу вместимостью 250 см³.
- 4 Добавить к навеске в колбе 100 см³ дистиллированной воды. Тщательно перемешать раствор до полного растворения NH_4NO_3 . Долить колбу дистиллированной водой до кольцевой отметки по нижнему мениску.
- 5 Тщательно перемешать приготовленный раствор пяти - шестикратным переворачиванием колбы, поддерживая пробку.
- 6 Измерить плотность приготовленного раствора NH_4NO_3 с помощью ареометра. Для этого приготовленный раствор перелить в цилиндр ёмкостью 1,0 дм³. Осторожно погрузить в раствор ареометр таким образом, чтобы ареометр не касался стенок цилиндра и занял неподвижное положение. Снять показания плотности со шкалы ареометра и занести в табл. 6.2.
- 7 Рассчитать молярную концентрацию приготовленного раствора. Расчётные данные и результаты измерений занести в табл. 6.2.
- 8 Опытное значение плотности раствора нитрата аммония ($\rho_{\text{эксп}}$) сравнить с теоретическим (таблица 8.3)(рассчитанным $\rho_{\text{теор}}$).
- 9 Рассчитать абсолютную $\Delta_{\text{абс.}}(\text{г/см}^3)$ и относительную погрешность ω (%) измерения плотности приготовленного раствора.

Таблица 6.3 Плотность водного раствора нитрата аммония NH_4NO_3

Концентрация			ρ , г/см ³	Концентрация			ρ , г/см ³
ω , %	моль/дм ³	г/дм ³		ω , %	моль/дм ³	г/дм ³	
1	0,1252	10,023	1,002	18	2,415	193,3	1,074
2	0,2514	20,12	1,006	20	2,705	216,5	1,083
4	0,5071	40,58	1,015	24	3,299	264,1	1,100
6	0,7668	61,38	1,023	28	3,912	313,2	1,119
8	1,0300	82,50	1,031	35	5,033	402,9	1,151
10	1,2980	103,9	1,0397	40	5,873	470,1	1,175
12	1,5710	125,7	1,048	50	7,656	612,8	1,226
14	1,8480	147,9	1,057	55	8,602	688,5	1,252
16	2,1290	170,4	1,065				

Содержание отчета

Таблица 6.2 Результаты эксперимента

Масса бюкса, m_b , г	m_b + навеска, г	Масса навески, m_n , г	$C(NH_4NO_3)$, моль/дм ³	$\rho_{\text{эсп.}}$, г/см ³	$\rho_{\text{табл.}}$, г/см ³	$\Delta_{\text{абс.}}$, г/см ³	$\Delta_{\text{отн.}}$, %

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1 Из каких компонентов состоят водные растворы следующих веществ: Na_3PO_4 , K_2SO_3 , $NaNO_3$? Ответ дать с учетом процессов протолиза ионов.

2 Для чего применяют ареометр? Какова последовательность операций при замере плотности жидкости?

Повышенный уровень

1 Плотность и титр растворов имеют одинаковую размерность (г/см³). В чем различие этих параметров?

2 Приведите алгоритм взвешивания твёрдых веществ.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1 Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. — Минск : Вышэйшая школа, 2013. — 641 с. — ISBN 978-985-06-2314-0. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/35509.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебное пособие / В. В. Болтromeюк. — Минск : Вышэйшая школа, 2012. — 624 с. — ISBN 978-985-06-2144-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL:

<http://www.iprbookshop.ru/20236.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Тема 7. Комплексные соединения

Лабораторная работа 7. Комплексные соединения

Цель работы: изучение комплексных соединений и их химических свойств.

Теоретическая часть

Химические связи осуществляются за счёт обобщения не спаренных электронов или передачи электронов одним из атомов, вступающих в связь другому. В результате такого взаимодействия образуются устойчивые конфигурации, имеющие на валентной оболочке

электронный октет. Устойчивость подобной структуры объясняется сходством в строении с инертными газами. Соединения, получающиеся подобным образом, называются бинарными.

Многие атомы или ионы, образующие бинарные соединения, могут являться донорами электронов для других атомов, групп атомов или молекул, не имеющих электронного октета. Полученные таким путём сложные молекулы называются комплексными соединениями или соединениями высшего порядка. Например, в состав комплексного соединения $K_2[PtCl_6]$ входят ионы K^+ и $[PtCl_6]^{2-}$.

Центральный атом платины со степенью окисления +4, вокруг которого группируются (координируются) другие атомы, называется комплексообразователем.

Присоединяющиеся к нему ионы Cl^- называются лигандами (или аддендами).

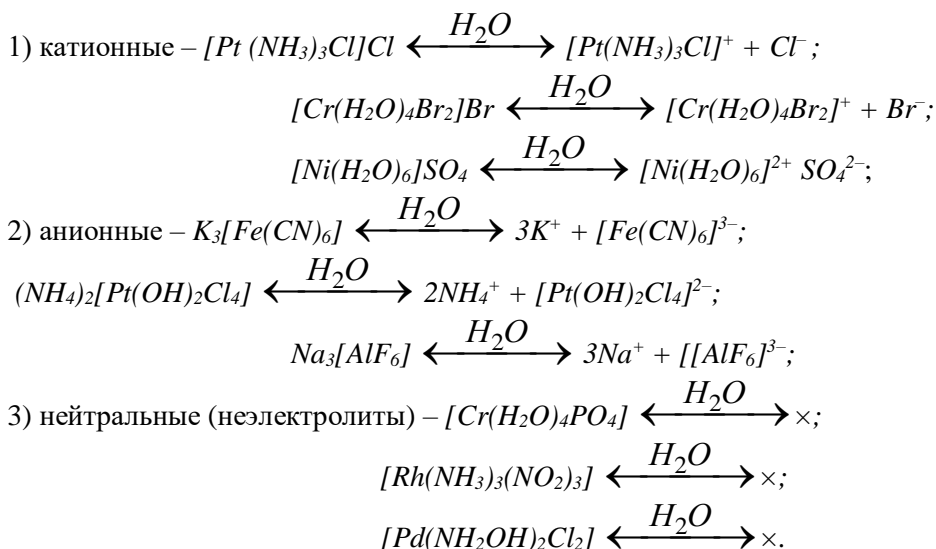
Некоторые лиганды и их названия:

H_2O – аква; NH_3 – аммин; O^{2-} – оксо; OH^- – гидроксо; CN^- – циано; SCN^- – родано; NO_2^- – нитро; SO_3^{2-} – сульфито; NH_2OH – гидроксилламин; F^- – фторо; Cl^- – хлоро; Br^- – бромо; I^- – йодо.

Число лигандов, присоединённых к комплексообразователю, называют координационным числом (к.ч.) комплексообразователя. К.ч. (Pt^{+4}) = 6.

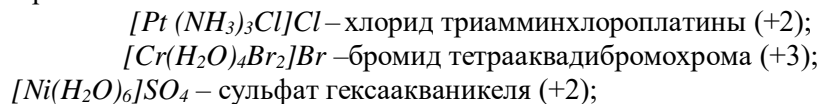
Ионы K^+ – внешняя координационная сфера (противоион); $[PtCl_6]^{2-}$ – внутренняя координационная сфера. Её заряд (точнее, степень окисления x) определяется алгебраической суммой зарядов комплексообразователя и лигандов: $x([PtCl_6]^{2-}) = +4 + (-1) \cdot 6 = -2$.

Если внутренняя координационная сфера имеет положительный заряд, то она называется комплексным катионом, если отрицательный – комплексным анионом. Имеется ряд соединений, в которых внутренняя координационная сфера не несёт заряда – нейтральные комплексы. Примеры указанных типов комплексных соединений:

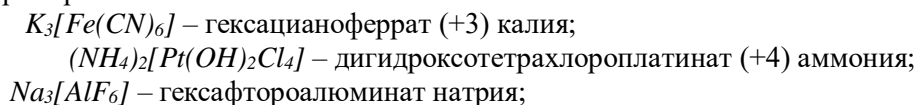


Примечание. Комплексы анионного типа также ещё называют ацидокомплексными, так как при первичном протолизе они отщепляют комплексный анион.

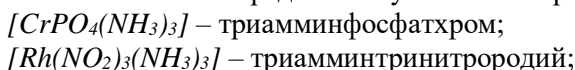
Алгоритмы названий комплексных соединений: 1) катионные комплексы – сначала называют внешнюю сферу, а затем в родительном падеже приводят названия лигандов внутренней сферы и русское название комплексообразователя с указанием его степени окисления арабскими цифрами, например:



2) название анионных комплексов начинают с внутренней сферы – название лигандов и латинского комплексообразователя с окончанием *-am*, затем – русское название катиона внешней сферы, например:



3) в нейтральных комплексах вначале называют лиганды (с учетом алфавита), затем следует русское название комплексообразователя без указания его степени окисления (последняя однозначно может быть определена с учетом электронейтральности комплекса), например:



$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ – триамминтринитрокобальт.

Связь между внешней и внутренней сферой имеет ионный характер, связь во внутренней сфере – координационный (донорно - акцепторный, семиполярный).

Внутренняя координационная сфера для комплексов катионного и анионного типов условно отделяется от внешней сферы квадратными скобками.

Существуют соединения, состоящие из комплексных катионов и анионов:

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ – гексацианохромат (+3) гексаамминкобальта (+3);

$[Cr(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$ – гексанитрокобальтат (+3) гексаамминхрома (+3);

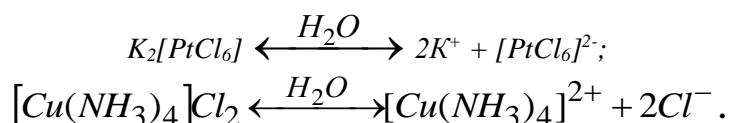
$[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$ – амминтрихлороплатинат (+2) триамминхлороплатины (+2).

Соли некоторых металлов, особенно в концентрированных растворах, способны реагировать между собой, образуя комплексные соединения – аутокомплексы:

$AuCl_3 + AuCl_3 \leftrightarrow Au[AuCl_6]$ – гексахлороаурат (+3) золота (+3);

$CdI_2 + CdI_2 \leftrightarrow Cd[CdI_4]$ – тетраiodокадмат (+2) кадмия.

Различают первичный и вторичный протолиз комплексных соединений. Первичный протолиз – отщепление внешней сферы, обычно протекает по типу сильных электролитов. Например, для комплексов:

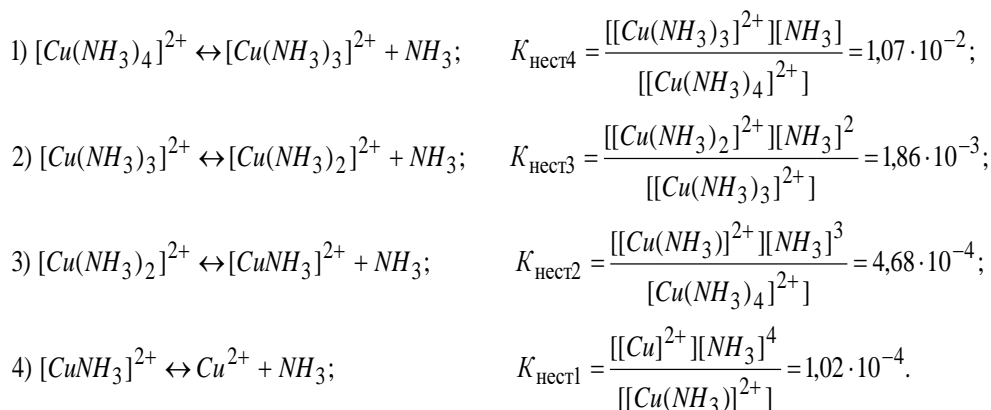


Степень первичного протолиза для разбавленных растворов комплексных соединений обычно 100 % или близка к этой величине.

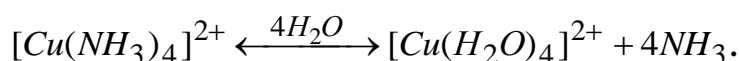
Вторичному протолизу подвергаются комплексные ионы. При этом их степень протолиза весьма мала. Распад протекает по типу слабых электролитов. Тип протолиза – ступенчатый, который описывается уравнением закона действия масс.

Количественно процессы протолиза комплексных ионов характеризуется константой нестойкости ($K_{нест}$) или обратной ей величиной – константой устойчивости ($K_{уст}$).

Различают константы протолиза ступенчатые и общие. Ступенчатые константы связаны с отщеплением одного лиганда от комплексного иона или молекулы, а общие константы учитывают равновесные концентрации как лигандов, так и комплексообразователя, образующихся в ходе протолиза по всем ступеням. Например, протолиз комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ протекает в четыре ступени:



Суммарное уравнение протолиза внутренней координационной сферы выражается общим уравнением:

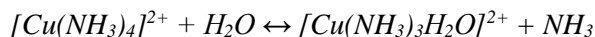


Значение общей константы нестойкости определяется произведением всех ступенчатых констант нестойкости. Например, для иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ общая константа нестойкости будет иметь вид:

$$K_{\text{нест}}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = K_{\text{нест}1} \cdot K_{\text{нест}2} \cdot K_{\text{нест}3} \cdot K_{\text{нест}4} =$$

$$= \frac{[Cu(H_2O)_4]^{2+} \cdot [NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 9,51 \cdot 10^{-13}.$$

Примечание. Ступенчатый протолиз иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в водных растворах представлен в виде, который отвечает *принципу сохранения постоянства координационного числа комплексообразователя*. Доказано, что при отрыве от комплексного иона лиганда его место занимают молекулы воды:

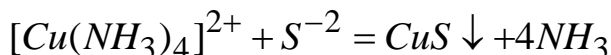
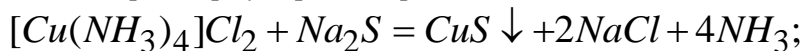


В итоге процесс должен завершиться образованием тетрааквакомплекса $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

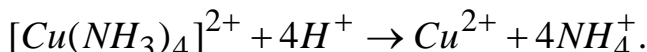
Чем больше величина константы нестойкости (или меньше константа устойчивости), тем менее устойчиво данное комплексное соединение.

Протолиз комплексного иона во многих случаях доказывается с помощью чувствительных реактивов, обнаруживающих в растворе комплексного соединения ионы комплексообразователя и лигандов.

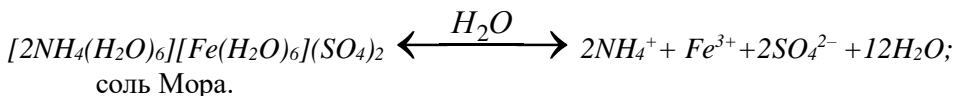
Например, ионы меди в комплексном соединении $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ можно обнаружить, прибавив к раствору этой соли раствор сульфида натрия:



или путем связывания аммиака в более прочный комплекс – катионы аммония:



Комплексные соединения с малоустойчивой внутренней сферой, протолиз которой проходит практически полностью – это двойные соли, например:



Теория валентных связей (ТВС) объясняет строение комплексных соединений возникновением донорно-акцепторной связи между комплексообразователем и лигандами. Обычно донором электронной пары служит лиганд, акцептор – свободные орбитали комплексообразователя.

ТВС во многих случаях позволяет установить электронную и пространственную комплекса. Теория учитывает при этом характер валентных орбиталей центрального атома в его гибридном или негибридном состоянии.

Основные типы гибридных состояний комплексообразователя и соответствующие им пространственные структуры: sp – линейная ($[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_2]^+$); sp^3 – тетраэдрическая ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[NiCl_4]^{2+}$); d^2sp^3 ($[CoF_6]^{3-}$) или sp^3d^2 ($[Co(CN)_6]^{3-}$) – октаэдрическая. Квадратно-плоскостной структуре отвечает dsp^2 -гибридизация, например, для комплексного иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Особо ценную информацию об электронном строении и геометрической структуре комплексообразователя имеют его магнитные свойства. Парамагнитные комплексы имеют в своём составе непарные электроны – они втягиваются в магнитное поле, а диамагнитные, в которых все электроны спарены, из магнитного поля выталкиваются.

Магнитный момент комплекса (μ) выражают в магнетонах Бора (один м. Б = $0,927 \cdot 10^{-20}$ эрг/гаусс), который может быть вычислен из формула вида:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}, \quad (7.1)$$

где n – число не спаренных электронов в атоме или ионе комплексообразователя.

Экспериментальная информация о величинах магнитного момента позволяет судить о типе гибридизации центрального атома и о геометрии комплекса в целом.

Именно величины магнитных моментов для комплексов с координационным числом 6 позволили ввести понятия *внешнеорбитальной* $nsnp^3nd^2$ и *внутриорбитальной* $(n-1)d^2nsnp^3$ - гибридизации.

Внутриорбитальные комплексы – диамагнитны или низкоспиновые, содержат один или два неспаренных электрона ($[Co(CN)_6]^{3-}$ и $[PdCl_4]^{2-}$ – диамагнитны); внешнеорбитальные – высокоспиновые, включают 3 – 6 неспаренных электрона ($[CoF_6]^{3-}$ – $\mu_{эсп.} \approx 4,8$; 4 неспаренных электрона; $[MnCl_4]^{2-}$ – $\mu_{эсп.} \approx 5,95$; 6 неспаренных электронов).

ТВС убедительно поясняет строение карбониллов металлов с нулевой степенью окисления. Возбужденное состояние атома комплексообразователя может привести к спариванию d -электронов, например, у таких атомов как хром ($\dots 3d^5 4s^1 4p^0 \xrightarrow{\Delta E} 3d^6 4s^0 4p^0$), железо ($\dots 3d^6 4s^2 4p^0 \xrightarrow{\Delta E} 3d^8 4s^0 4p^0$), никель ($\dots 3d^8 4s^2 4p^0 \xrightarrow{\Delta E} 3d^{10} 4s^0 4p^0$). Отсюда понятно образование диамагнитных комплексов – карбониллов: $[Cr(CO)_6]$, $[Fe(CO)_5]$ и $[Ni(CO)_4]$ соответственно.

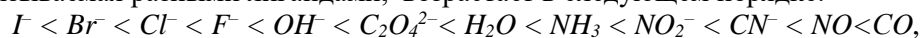
Теория кристаллического поля (ТКП), в отличие от ТВС, учитывает электростатическое влияние лигандов на d -орбитали комплексообразователя, которое неодинаково из-за их разной пространственной ориентации.

Доказано, что d_z^2 - и $d_{x^2-y^2}$ - орбитали (d_{γ} - уровень) испытывают более сильное отталкивание под влиянием электростатического поля лигандов, чем орбитали d_{x-y} , d_{x-z} и d_{y-z} (d_e - уровень).

В октаэдрическом поле d -орбитали комплексообразователя приобретают два энергетических уровня: 1) с меньшей энергией d_e – уровень, включающий три орбитали d_{x-y} , d_{x-z} и d_{y-z} ; 2) с более высокой энергией d_{γ} – уровень, содержащий две d_z^2 - и $d_{x^2-y^2}$ - орбитали.

Энергия расщепления (Δ) – разность между энергиями уровней d_{γ} - и d_e , численная характеристика разного электростатического действия поля лигандов на пространственное распределение электронной плотности d -орбиталей комплексообразователя.

Величина Δ неодинакова для разных лигандов и зависит от их природы. Величина энергии расщепления, вызываемая разными лигандами, возрастает в следующем порядке:



т.е. каждый следующий лиганд создаёт более сильное поле, чем предыдущий. Приведенная последовательность называется *спектрохимическим рядом*.

Лиганды слабого поля располагаются в начале ряда, обладают весьма малой Δ . Орбитали комплексообразователя с такими лигандами заполняются в соответствии правилом Хунда (*абсолютная величина суммарного спина в подуровне должна быть максимальной*). При этом энергия отталкивания двух спаренных электронов оказывается выше, чем величина Δ . Комплексы, содержащие лиганды слабого поля, всегда парамагнитны.

Лиганды сильного поля вызывают весьма значительную энергию расщепления. При этом энергия отталкивания двух спаренных электронов оказывается меньше, чем величина Δ . Последовательность заполнения электронами d -уровня комплексообразователя следующая: сначала идет заполнение одиночными, затем – спаренными электронами орбиталей d_e , после чего электронами заполняются d_{γ} -орбитали. Комплексные соединения, содержащие лиганды сильного поля, диамагнитны или являются низкоспиновыми.

ТКП объясняет окраску комплексных веществ с наличием у комплексообразователя вакантной орбитали на d_{γ} - подуровне. При переходе электрона с d_e - на d_{γ} - подуровень энергия поглощаемого света (E) при этом адекватна энергии расщепления (Δ), что определяется следующим соотношением (для одного моль вещества):

$$\Delta, \text{ Дж/моль} = EN_A = hvN_A = hcN_A/\lambda = 0,1196/\lambda, \quad (6.2)$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ – постоянная Авогадро; $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света; ν (см⁻¹) и λ (м) – частота и длина волны поглощаемого света соответственно.

Цвет – это зрительное ощущение электромагнитного излучения с длинами волн 400 – 760 нм (1 нм = 10⁻⁹ м). Если все падающие лучи отражаются, то вещество – бесцветное, если полностью поглощаются – черное. При избирательном поглощении ощущение цветности создают прошедшие или отраженные веществом лучи. Такой цвет называется дополнительным или наблюдаемым (см. табл. 9.1.35).

Метод молекулярных орбиталей (ММО) является самым универсальным при описании химической связи в комплексных соединениях. ММО учитывает взаимное влияние орбиталей как

комплексообразователя, так и лигандов (в отличие от ТКП) при образовании химических связей в комплексах.

Таблица 7.1 Таблица цветности

Длина волн, Нм	Цвет	
	Спектральный	Наблюдаемый
400 – 435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435 – 480	Синий	Желтый
480 – 490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490 – 500	Сине-зелёный	Красный
500 – 560	Зеленый	Пурпурный
560 – 580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580 – 595	Желтый	Синий
595 – 605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605 – 730	Красный	Сине-зеленый
730 – 760	Пурпурный	Зеленый

ММО основывается на взаимодействии атомных орбиталей, приводящих к образованию многоцентровых молекулярных орбиталей, имеющих разные энергии. Образование связывающих молекулярных орбиталей (σ^c) идёт на нижних энергетических уровнях, разрыхляющих ($\sigma^{раз}$) – за счет верхних.

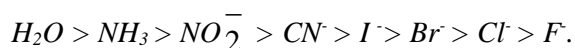
Между уровнями σ^c и $\sigma^{раз}$ находятся уровни слабо связывающих, не связывающих и слабо разрыхляющих орбиталей (σ_z). Молекулярные орбитали заполняются электронами в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

ММО основан на очень сложном математическом аппарате, что препятствует его широкому использованию.

Образование комплексов катионами

Присоединение лигандов к комплексообразователю может происходить посредством обобщения электронной пары, присоединяющейся группы (комплексы внедрения) или за счёт электростатических сил притяжения молекул, обладающих дипольным моментом (комплексы присоединения).

Молекулы и ионы, способные выполнять роль лигандов, по активности можно расположить в следующий ряд:



Если в качестве лигандов используются ионы, перечисленные выше, то получаются комплексные соединения типа двойных солей. Чем больше величина константы нестойкости, тем менее прочен комплекс и тем ближе по свойствам данный комплекс к двойной соли.

Комплексные соединения с водой и гидроксильной группой в качестве лигандов

Известно, что безводный сульфат меди (медный купорос) $CuSO_4$ бесцветен, но при добавлении воды он приобретает синее окрашивание. Это происходит вследствие внедрения молекул воды внутрь кристаллической решётки соли и образования комплексного гидрата.

При действии щелочей на соли металлов (за исключением щелочных и щелочноземельных) образуются гидроксиды, легко растворимые в кислотах, а амфотерные основания способны также растворяться в щелочах, образуя комплексные ионы с соответствующим данному элементу координационным числом. Образование этих ионов в растворе можно рассматривать как процесс постепенного вытеснения воды из гидратного комплекса ионами гидроксила.

В зависимости от pH среды протолиз солей цинка протекает ступенчато. В кислых растворах, где $pH < 7$ обнаруживаются ионы $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Zn(H_2O)_3OH]^+$.

В нейтральных растворах, где $pH = 7$ образуется не имеющее заряда соединение $[Zn(H_2O)_2(OH)_2]$, которое легко теряет воду, превращаясь в $Zn(OH)_2$.

В щелочных растворах, где $pH > 7$ обнаруживаются ионы $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Образование приведённых выше соединений можно также рассматривать как ступенчатую потерю протонов молекулами воды в комплексе $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$.

Образование комплексных анионов

Многие кислородсодержащие кислоты также можно рассматривать как комплексные соединения. В качестве комплексообразователя выступает центральный атом кислоты, лигандами обычно являются атомы кислорода, а роль внешней сферы комплексного соединения выполняют ионы водорода. Рассмотрим это на примере кислот хлора.

Ион хлора имеет четыре электронных дублета, т.е. может являться донором электронов, пополняя электронные оболочки других атомов.

В зависимости от количества кислорода, присоединённого к иону хлора, может быть образовано 4 кислородсодержащих кислотных остатка.

При присоединении одного атома кислорода образуется гипохлорит-ион, электронное строение которого можно представить следующим образом

Атом кислорода на валентной электронной оболочке имеет 6 электронов, поэтому кислороду для заполнения электронной оболочки до октета не хватает двух электронов, а хлор, имея электронный октет, может служить донором электронов.

Кислород завершает свою электронную оболочку, оттягивая электронный дублет от хлора. Пара электронов, ранее принадлежащая хлору, становится общей для хлора и кислорода. Между ними возникает донорно-акцепторная связь, при этом донором электронов становится хлор, а акцептором – кислород.

Ввиду того, что к хлору присоединился нейтральный атом кислорода, заряд нового иона остался прежним.

Подобно образованию иона гипохлорита можно с ионом хлора связать два, три или четыре атома кислорода, используя при этом готовые электронные дублеты хлора.

Напишите формулы: а) хлорит-иона ClO_2^- ; б) хлорат-иона ClO_3^- ; в) перхлорат-иона ClO_4^- .

Степень окисления хлора равна соответственно +1, +3, +5 и +7, а координационные числа – 1, 2, 3, и 4.

Комплексные соединения в реакциях обмена

Для обнаружения в растворах различных ионов часто употребляют комплексные соединения. В частности, для обнаружения иона Fe^{+3} используют раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ – желтую кровяную соль; тест на открытие ионов железа (+2) проводят действием раствора красной кровяной соли – $K_3[Fe(CN)_6]$.

Оборудование и материалы

1. Раствор хлорида меди (+2)
2. Раствор сульфида натрия
3. Раствор аммиака
4. Раствор сульфида натрия
5. Раствор железоаммонийных квасцов $[NH_4Fe(SO_4)_2]$
6. Раствор роданида калия или аммония ($KCNS$ или NH_4CNS)
7. Раствор $K_3[Fe(CN)_6]$
8. Раствор NH_4CNS .
9. Раствор сульфата цинка
10. Раствор щёлочи
11. Раствор нитрата ртути (+2)
12. Раствор иодида калия
13. Раствора хлорида железа (+3)
14. Раствор желтой кровяной соли
15. Раствор кристаллического сульфата железа (+2)
16. пробирки

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
23. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. *Качественная реакция на ион меди.* В пробирку поместите 10 капель раствора хлорида (или сульфата) меди (+2) и по каплям добавляйте раствор сульфида натрия до образования осадка чёрного цвета.

Напишите молекулярное и ионное уравнение. Пробирку с осадком сохраните для опыта 3.

Опыт 2. Получите раствор комплексной соли – аммиаката меди. Для этого поместите в пробирку 10 капель раствора хлорида или сульфата меди и по каплям добавляйте раствор аммиака до образования зелёного осадка основного хлорида (сульфата) меди. Затем к продуктам реакции добавьте избыток аммиака до исчезновения осадка. Образовался аммиакат меди. Раствор комплексной соли оставьте для следующего опыта.

Напишите молекулярное и ионное уравнение реакций. Какова конфигурация комплексов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$? Опишите их магнитные свойства.

Опыт 3. Для обнаружения ионов меди Cu^{2+} в комплексной соли к полученному в опыте 2 аммиакату меди по каплям прибавляйте раствор сульфида натрия до образования чёрного осадка. Сравните полученный осадок с осадком, полученным в опыте 1.

Запишите молекулярное и ионное уравнения образования осадка.

Напишите уравнение первичного протолиза и уравнения всех ступенчатых процессов протолиза комплексного иона; запишите выражения констант нестойкости и обратных им констант устойчивости для всех ступеней протолиза. Как выглядит соотношение для общей константы аммиаката меди? Найдите нужную информацию в справочниках и выпишите её. Как можно объяснить окраску соединений Cu^{2+} с позиций ТКП?

Опыт 4. *Сравнение свойства комплексной и двойной соли.* В пробирку поместите 10 капель раствора железоаммонийных квасцов $[NH_4Fe(SO_4)_2]$, добавьте по каплям раствор роданида калия или аммония ($KCNS$ или NH_4CNS). Появляется красное окрашивание, характерное для иона Fe^{3+} за счёт образования $Fe(CNS)_3$.

Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции. Какую часть видимого спектра поглощает раствор $Fe(CNS)_3$?

В другую пробирку поместите 10 капель раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и также по каплям добавьте равный объём NH_4CNS . Появилось ли красное окрашивание? Содержит ли раствор ионы Fe^{3+} ?

Опыт 5. Приготовьте гидроксид цинка и переведите его в цинкат. Для этого к раствору сульфата цинка добавьте по каплям раствор щёлочи до появления осадка гидроксида цинка. К полученной смеси добавьте избыток щёлочи до полного растворения осадка. Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции образования гидроксида и цинката.

Опыт 6. Налейте в пробирку несколько капель нитрата ртути (+2) и добавьте по каплям раствор иодида калия до образования осадка.

Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции. К образовавшемуся осадку иодида ртути прибавьте избыток иодида калия до полного растворения иодида ртути. Образуется комплексная соль. Изобразите формулу полученной соли, зная, что степень окисления ртути равна (+2), а координационное число 4. Ионы йода – лиганды, ионы калия – противоионы и, следовательно, расположены во внешней координационной сфере.

Напишите молекулярное и ионное уравнение образования комплексной соли. Как ТВС объясняет электронную структуру комплексного иона $[HgI_4]^{2-}$? Какой тип гибридизации катиона Hg^{2+} в этом комплексе? Каковы магнитные свойства $[HgI_4]^{2-}$?

Опыт 7. Тест на открытие железа (+3). В пробирку поместите 10 капель раствора хлорида железа (+3), и по каплям добавляйте раствор желтой кровяной соли до образования голубого осадка берлинской лазури.

Опыт 8. Тест на открытие железа (+2). В пробирку поместите 10 капель растворённого в воде кристаллического сульфата железа (+2), прибавьте по каплям раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. Наблюдается образование осадка характерного синего цвета (турнбуллева синь). Это соединение образуется в результате неполного замещения ионов калия в $K_3[Fe(CN)_6]$ ионами железа (+2).

Примечание. Доказано, что турнбуллева синь и берлинская лазурь полностью идентичны и имеют одинаковые формулы.

Назовите, используя правила ИЮПАК, желтую и красную кровяную соль; изначально образующиеся соли при открытии ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} ; какой формулой описывается состав турнбуллевой сини и берлинской лазури? Дайте название этой соли. Как ТКП описывает электронные структуры $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$? Укажите их магнитные свойства.

Содержание отчета

Полученные данные зафиксируйте в таблице 7.2 по следующей форме:

Таблица 7.2. Результаты эксперимента

№ п/п	Реагенты	Химическая реакция	Наблюдения
1			
2			
3			
4			
5			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

- Какие соединения называют комплексными?
- Чем объясняется их многообразие?
- Почему трудно дать всеобъемлющее (очень полное, исчерпывающее) определение комплексным соединениям?
- Кто автор координационной теории КС? Когда она появилась?
- Из каких элементов состоят КС? Приведите примеры.
- Какая связь называется донорно-акцепторной или координационной? Какой атом, молекула или ион является донором в комплексах $[Cr(CO)_6]$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AlH_4]^-$?
- Как рассчитывается степень окисления комплексообразователя и заряд комплексного иона? Ответ поясните на примере комплексов вопроса 6.
- На какие типы подразделяют комплексные соединения? Приведите по два примера таких соединений и дайте им названия.
- Что такое координационное число комплексообразователя? Какие частицы называют лигандами? Ответ поясните на примерах.

Повышенный уровень

- 1 Чем оценивают прочность комплексов? Напишите выражения для констант нестойкости и констант устойчивости для комплексных ионов: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NO_2)_2]^-$.
- 2 В чем отличие двойных солей от «типичных» комплексов?
- 3 Какие комплексные соединения относят к ацидокомплексам? Какие к аутокомплексам? Приведите примеры.
- 4 Как ТВС объясняет образование химической связи в комплексах?
- 5 Какие комплексы называют карбонилами? Объясните образование таких комплексов с позиции теории валентных связей.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

- 1 Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4
2. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. — Минск : Вышэйшая школа, 2013. — 641 с. — ISBN 978-985-06-2314-0. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/35509.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1
2. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебное пособие / В. В. Болтromeюк. — Минск : Вышэйшая школа, 2012. — 624 с. — ISBN 978-985-06-2144-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/20236.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции

Лабораторная работа 8. Окислительно-восстановительные

Цель работы: Изучение окислительно-восстановительных реакций. Уравнение окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса

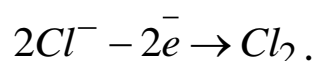
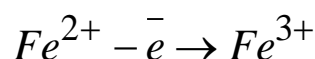
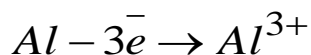
Теоретическая часть

Теория окислительно-восстановительных реакций

Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов, называются окислительно-восстановительными.

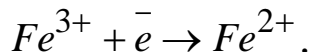
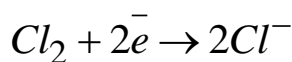
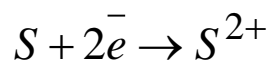
В простых веществах степени окисления атомов равны нулю. Для сложной молекулы сумма степеней окисления входящих в ее состав атомов также должна быть равна нулю; для иона – его заряду.

Окислением называется процесс отдачи атомом молекулой или ионом электронов:



В процессе окисления происходит повышение степени окисления.

Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, ионом или молекулой:



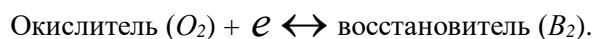
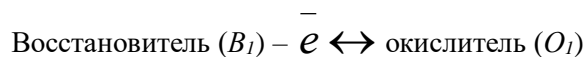
При восстановлении степень окисления понижается.

В зависимости от способности отдавать или принимать электроны все вещества делятся на окислители и восстановители.

Окислители – это атомы, ионы или молекулы присоединяющие электроны. Во время реакции они восстанавливаются.

Восстановители – это атомы, ионы или молекулы, которые отдают электроны. Во время реакции они окисляются.

Процессы окисления и восстановления всегда протекают параллельно, что можно выразить следующей схемой:



Следовательно, окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления. В этих реакциях общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу, присоединяемому окислителем.

При этом независимо от того переходят ли электроны с одного атома на другой полностью или лишь частично оттягиваются к одному из атомов, условно говорят только об отдаче и присоединении электронов.

В ОВР окислитель и восстановитель реагируют друг с другом в эквивалентных количествах.

Эквивалентом окислителя (O) или восстановителя (B) называется такое количество их моль, которое присоединяет или отдает один моль электронов, что отражается следующими формулами:

$$\mathcal{E}(O), \text{ моль} = \frac{1}{z_e} \text{ или } \mathcal{E}(B), \text{ моль} = \frac{1}{z_e},$$

где z_e – число электронов, которое принимает окислитель O или отдает восстановитель B .

Мольная (или молярная) масса эквивалента окислителя O и восстановителя B выражается в г/моль и определяется из соотношений следующего вида:

$$1) \text{ для окислителя} - M\left(\frac{1}{z_e}O\right), \text{ г/моль}; \quad 2) \text{ для восстановителя} - M\left(\frac{1}{z_e}B\right), \text{ г/моль}.$$

Только в роли окислителя выступают частицы, имеющие максимально возможные степени окисления (например, для марганца – это (+7), для азота (+5) и т.д.); только восстановителя – с минимальной степенью окисления (для серы – это (-2), для азота – (-3) и т.д.).

Частицы, имеющие промежуточные степени окисления, могут проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. Это обусловлено: химической природой реагента-партнёра; условиями и характером среды, в которых протекает ОВР.

Направленность ОВР определяется величинами значений стандартных потенциалов реагентов: окислитель O всегда имеет больший (по алгебраической величине) стандартный потенциал, чем восстановитель B .

Например, в кислой среде смешивают два вещества: $K_2Cr_2O_7$ и $NaNO_2$. Какое из этих веществ будет окислителем, какое – восстановителем?

Обратимся к справочным данным: $\varphi^0(Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ / 2Cr^{+3} + 7H_2O) = 1,33 \text{ В}$; $\varphi^0(NO_3^- + 2H^+ / NO_2^- + H_2O) = 0,78 \text{ В}$.

Примечание. Рекомендуется использовать учебное пособие: Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии. М.: Вышш. школа, 2002.

Так как $\varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}) > \varphi^0(\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ / \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O})$, то окислителем будет являться $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Количественной характеристикой глубины протекания ОВР является значение константы равновесия:

$$\lg K^P = \frac{\varphi^0(O) - \varphi^0(B)}{0,059} \cdot z_{\Sigma}, \quad (8.1)$$

где $\varphi^0(O)$ и $\varphi^0(B)$ – стандартные потенциалы окислителя O и восстановителя B соответственно, В; Z_{Σ} – суммарное количество электронов, принимающих участие в данной ОВР.

Константа равновесия ОВР связана с потенциалом Гиббса (Дж/моль·К):

$$\Delta G^0 = -2,303RT \lg K^P \quad (8.2)$$

Энергия Гиббса, в свою очередь, связана с ЭДС ($\Delta\varphi^0$) постоянной Фарадея (F) и числом электронов, участвующих в ОВР:

$$\Delta G^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = -n\Delta\varphi^0 F, \quad (8.3)$$

$\Delta\varphi^0 = \varphi^0(O) - \varphi^0(B)$ – ЭДС окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях, В.

Для стандартных условий: $T = 298,15 \text{ К} \approx 298,2 \text{ К}$; $R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $F = 96450 \approx 96500 \text{ к/моль}\cdot\text{эков}$, получим формулу удобную для расчетов:

$$\lg K_{298}^P = \frac{F}{2,303RT} = \frac{96500}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,2} n\Delta\varphi^0 = 16,90 n\Delta\varphi^0. \quad (8.4)$$

В условиях отличных от стандартных, окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) и ЭДС ОВР, протекающих в водных растворах, зависят от концентрации (точнее, активностей) участвующих в процессе ионов. Эта зависимость выражается формулой Нернста:

$$\varphi, \text{ В} = \varphi_{O/B}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[O]}{[B]}, \quad (8.5)$$

где $\varphi_{O/B}^0$ – стандартный потенциал реагента (окислителя или восстановителя), В; $[O]$ и $[B]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм реагента, моль/дм³; z – число электронов в полуреакции для данного реагента.

Примечание. Следует всегда помнить, что концентрации всех участников ОВР в уравнении (7.5) являются молярными концентрациями ($C_M(X)$), а не молярными эквивалента ($C(1/z X)$).

На значение ОВП и на характер продуктов реакции достаточно сильное влияние оказывает рН раствора, в котором протекает ОВР. Например, при $\text{pH} < 7$ значение стандартного потенциала для системы:

$$\varphi^0(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = 1,51 \text{ В};$$

$$\text{при } \text{pH} = 7 - \varphi^0(\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} / \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-) = 0,6 \text{ В};$$

$$\text{pH} > 7 - \varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}) = 0,564 \text{ В}.$$

Важнейшие восстановители: атомы металлов, водород, углерод, CO , H_2S , H_2SO_3 , NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HI , HBr , HCl , FeSO_4 , CrCl_3 , MnSO_4 , NH_3 .

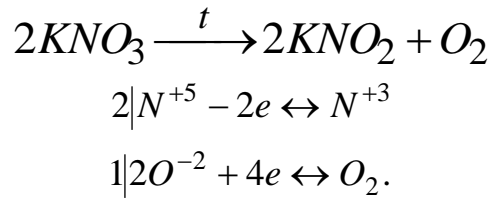
Важнейшие окислители: галогены, хлораты, кислород, озон (O_3), KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2MnO_4 , H_2O_2 , H_2SO_4 (конц.), HNO_3 , PbO_2 .

Типы окислительно-восстановительных реакций

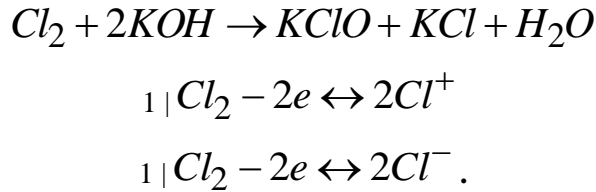
Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

а) внутримолекулярные; б) диспропорционирования; в) межмолекулярные.

Внутримолекулярные ОВР – это такие реакции, в которых и окислитель, и восстановитель находятся в составе одной молекулы, но являются при этом разными элементами:

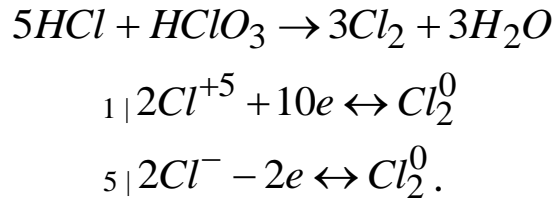


Реакции диспропорционирования – ОВР, в ходе которых один из элементов, содержащейся в одной молекуле, одновременно и повышает, и понижает степень окисления:



К диспропорционированию способны почти все частицы, имеющие промежуточную степень окисления.

Наиболее распространены реакции третьего типа, которые протекают с изменением степени окисления атомов в разных молекулах, т.е. окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Сюда же следует отнести и реакции между разными веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют различную степень окисления:



Оборудование и материалы

1. Раствор бромида натрия
2. Раствор бензола
3. Пробирки
4. Раствор йодной воды
5. Раствор кристаллов иодида калия
6. Перекись водорода
7. Кристаллов перманганата калия
8. Раствор Na_2SO_3
9. Раствор нитрита натрия
10. Раствор бихромата калия
11. Раствор бромной воды
12. Порошкообразная серы
13. Тиоцианат калия
14. Раствор соли железа (+3)
15. Раствор $SnCl_2$
16. Раствор сульфата меди $CuSO_4$
17. Железный гвоздь
18. Раствор перманганата калия $KMnO_4$ с концентрацией $C(KMnO_4) = 0,02$ моль/дм³.
19. раствора серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(H_2SO_4) = 2$ моль/дм³.
20. Раствора щёлочи $NaOH$ с концентрацией $C(NaOH) = 2$ моль/дм³.
21. Раствора сульфита натрия Na_2SO_3 с концентрацией $C(Na_2SO_3) = 2$ моль/дм³.
22. Раствора сульфата железа (II) $FeSO_4$ с концентрацией $C(FeSO_4) = 2$ моль/дм³.
23. Раствор азотной кислоты HNO_3 , $\rho(HNO_3) = 1, \text{ г/см}^3$
24. медная проволока
25. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией $C(K_2Cr_2O_7) = 2$ моль/дм³.
26. Раствора нитрита натрия $NaNO_2$ с концентрацией $C(NaNO_2) = 2$ моль/дм³.

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
24. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. К раствору бромида натрия в пробирке прилейте немного хлорной воды и несколько капель бензола. Встряхните содержимое пробирки. Верхний слой окрасился в бурый цвет. Что является причиной окраски? Напишите уравнение реакции и составьте электронную схему изменения степеней окисления элементов. Определите ЭДС этой реакции.

Опыт 2. (Опыт проводить в вытяжном шкафу). В пробирку налейте 1 см³ йодной воды и такой же объём бензола. Пробирку встряхните несколько раз. Обратите внимание на цвет верхнего бензольного слоя. Полученный раствор сохраните для сравнения.

В сухую пробирку насыпьте немного кристаллов иодида калия (осторожно!), по стенке пробирки прибавьте 2-3 капли раствора концентрированной серной кислоты. Выделяется газообразный продукт с запахом H_2S . К содержимому пробирки прилейте 1 см³ бензола и осторожно встряхните несколько раз. Обратите внимание на окраску бензольного слоя. Сравните эту окраску с окраской, полученной вами при встряхивании йодной воды с бензолом.

Напишите уравнения реакций. Составьте ионно-электронную схему изменения степеней окисления атомов реагирующих веществ.

Опыт 3. К 2 см³ раствора перманганата калия $KMnO_4$ добавьте равный объём разбавленной серной кислоты и перекиси водорода. Обратите внимание на изменение цвета в растворе. К отверстию пробирки поднесите тлеющую лучинку. Что при этом наблюдается? Какой газ выделяется?

Напишите уравнение данной реакции в молекулярной и ионной формах. Коэффициенты определите с помощью метода электронно-ионного баланса.

Опыт 4. (Опыт проводится в вытяжном шкафу). В сухую пробирку насыпьте несколько кристаллов перманганата калия и осторожно прилейте несколько капель разбавленного раствора соляной кислоты (1:1). Выделяется газ (осторожно!), понюхайте его.

Напишите уравнение данной реакции и составьте электронно-ионную схему изменения степеней окисления элементов, участвующих в реакции.

Опыт 5. В три отдельные пробирки внесите 1-2 см³ раствора $KMnO_4$, а затем добавьте в эти пробирки равные объёмы: в первую из них – раствор разбавленной серной кислоты, во вторую – воду, в третью – концентрированный раствор щелочи. После чего в каждую из пробирок

прибавьте 1-2 см³ раствора Na₂SO₃. Чем объяснить произошедшие изменения? Напишите полные уравнения ОВР, используя ионно-электронный метод. Оцените глубину протекания процессов в каждом случае. От чего зависит окислительная активность перманганат-иона?

Опыт 6. К двум см³ раствора нитрита натрия прилейте равный объём раствора серной кислоты и добавьте по каплям небольшое количество раствора иодида калия. Обратите внимание на изменение цвета раствора.

Какое вещество выделилось? Составьте уравнение соответствующей реакции. Определите коэффициенты методом полуреакций.

Опыт 7. Налейте в пробирку 1-2 см³ раствора бихромата калия, добавьте к нему двойной объём разбавленной серной кислоты и 4-5 см³ раствора нитрита натрия. Обратите внимание на изменение цвета раствора. Напишите молекулярное и ионное уравнения данной реакции. Подбор коэффициентов осуществите методом электронно-ионного баланса.

Опыт 8. К 2-3 см³ бромной воды прилейте раствор щелочи до полного обесцвечивания раствора. Составьте электронно-ионное уравнение данной реакции и определите коэффициенты методом полуреакций.

Опыт 9. К 2-3 см³ концентрированного раствора гидроксида натрия добавьте небольшое количество порошкообразной серы. Смесь кипятите до исчезновения серы. Составьте электронно-ионные схемы изменения степеней окисления реагирующих веществ. Напишите ионное и полное уравнения данной реакции. К какому типу ОВР относится данное превращение? Почему атомы серы способны к таким превращениям?

Опыт 10. К раствору (1-2 см³) тиоцианата калия (или аммония) прибавьте такой же объём раствора соли железа (+3). Какой цвет полученного раствора? Затем к окрашенному раствору прибавляют по каплям до полного обесцвечивания раствор SnCl₂. Какие процессы происходят в растворах и почему? Рассчитайте ЭДС реакции восстановления Fe³⁺ ионами Sn²⁺. Рассчитайте изменение энергии Гиббса ($\Delta G^0_{x.p.}$) и константу равновесия ($K^p_{x.p.}$) для этой реакции. Оцените глубину её протекания.

Опыт 11 В пробирку налейте 1-2 см³ раствора сульфата меди CuSO₄ и опустите туда зачищенный с помощью наждачной бумаги железный гвоздь. Поставьте пробирку в штатив на 5 минут. Через 5 минут отметьте изменения поверхности железного гвоздя и занесите их в графу «Наблюдения».

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции и уравняйте ее по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель. Пользуясь рядом напряжений, укажите, какие металлы могут вытеснять медь из растворов её солей.

Опыт 12 В три пробирки налейте по 2-3 см³ раствора перманганата калия KMnO₄ с концентрацией C(KMnO₄) = 0,02 моль/дм³.

- В первую пробирку добавьте 1-2 см³ раствора серной кислоты H₂SO₄ с концентрацией C(H₂SO₄) = 2 моль/дм³.

- Во вторую пробирку добавьте 1-2 см³ дистиллированной воды.

В третью пробирку добавьте 1-2 см³ раствора щёлочи NaOH с концентрацией C(NaOH) = 2 моль/дм³.

Во все пробирки налейте по 3-4 см³ раствора сульфита натрия Na₂SO₃ с концентрацией C(Na₂SO₃) = 2 моль/дм³.

Отметьте изменение цвета растворов в каждой из пробирок с учетом зависимости окраски соединений марганца от его степени окисления: ион MnO₄⁻ имеет фиолетовую окраску, MnO₄²⁻ – зелёную, Mn²⁺ – слабозелёную, а при малой концентрации – бесцветную. Занесите наблюдения в графу «Наблюдения».

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравняйте их по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 13 В пробирку налейте 1-2 см³ раствора перманганата калия KMnO₄ с концентрацией C(KMnO₄) = 0,02 моль/дм³, добавьте 1 см³ раствора серной кислоты H₂SO₄ с концентрацией C(H₂SO₄) = 2 моль/дм³ и прилейте 1 см³ раствора иодида калия KI с концентрацией C(KI) = 2 моль/дм³.

Зафиксируйте изменение цвета раствора и занесите наблюдения в графу «Наблюдения».

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравняйте их по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 14 В пробирку налейте 1-2 см³ раствора перманганата калия KMnO₄ с концентрацией C(KMnO₄) = 0,02 моль/дм³, добавьте 1 см³ раствора серной кислоты H₂SO₄ с

концентрацией $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³ и прилейте 1 см³ раствора сульфата железа (II) FeSO_4 с концентрацией $C(\text{FeSO}_4) = 2$ моль/дм³.

Зафиксируйте изменение цвета раствора и занесите наблюдения в графу «Выводы. Наблюдения». Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравняйте их по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 15 В пробирку налейте 1-2 см³ концентрированной азотной кислоты HNO_3 , $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4$ г/см³. Опустите в пробирку зачищенную наждачной бумагой медную проволоку. Нагрейте пробирку на пламени газовой горелки и поставьте её в штатив на 5-10 минут.

Зафиксируйте выделение газа в пробирке, цвет выделяющегося газа и изменение цвета раствора. Занесите наблюдения в графу «Наблюдения».

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравняйте их по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 16 Налейте в пробирку 1 см³ раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрацией $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2$ моль/дм³. Добавьте в пробирку 2–3 см³ серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³ и 2–3 см³ раствора нитрита натрия NaNO_2 с концентрацией $C(\text{NaNO}_2) = 2$ моль/дм³.

Зафиксируйте изменение цвета раствора. Занесите наблюдения в графу «Выводы. Наблюдения».

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравняйте их по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Содержание отчета

Полученные данные зафиксируйте в таблице 8.1 по следующей форме:

Таблица 8.1. Результаты эксперимента

№ п/п	Реагенты	Химическая реакция	Наблюдения
1			
2			
3			
4			
5			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1 Что называют степенью окисления? Как её обозначают и какие значения может она принимать? Ответ поясните на примерах.

2 Как определяется максимальная и минимальная степени окисления элементов?

3 Какие реакции называют окислительно-восстановительными? Приведите примеры.

4 Какие реагенты называют восстановителями, какие – окислителями?

5 В чем суть метода полуреакций? Для каких систем он применим?

6 Как выражается константа равновесия реакции и что она выражает?

7 Как можно рассчитать константу равновесия? Приведите соответствующие формулы.

8 От каких факторов зависит протекание окислительно - восстановительных реакций?

9 Зависимость от каких параметров отражает уравнение Нернста?

Повышенный уровень

1 Как оценивают эквиваленты окислителя и восстановителя? В каких единицах они выражаются?

2 Что называют мольной массой окислителя и восстановителя? Какова их размерность? Приведите примеры.

3 Какова структура алгоритма метода электронного баланса? Ответ иллюстрируйте примерами.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1 Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. — Минск : Вышэйшая школа, 2013. — 641 с. — ISBN 978-985-06-2314-0. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/35509.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебное пособие / В. В. Болтromeюк. — Минск : Вышэйшая школа, 2012. — 624 с. — ISBN 978-985-06-2144-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/20236.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Тема 9. Основные положения электрохимии.

Лабораторная работа 9. Гальванические элементы

Цель работы: освоить составление схемы гальванического элемента и методы написания уравнений электродных процессов.

Теоретическая часть

Приобретаемые компетенции ООП при изучении материала раздела: бакалавр должен понимать роль охраны окружающей среды и рационального природопользования для развития и сохранения цивилизации; обладать способностью и готовностью владеть основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, использовать компьютер как средство работы с информацией; а так же самостоятельного приобретения физических знаний, для понимания принципов работы приборов и устройств, в том числе выходящих за пределы компетентности конкретного направления. Бакалавр будет способен демонстрировать базовые знания в области естественнонаучных дисциплин и готовностью использовать основные законы в профессиональной деятельности, применять

методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования.

Теоретические основы

Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую, называется гальваническим элементом.

Основная составная часть гальванических элементов – электроды. Чаще всего они бывают металлическими. Электрод, на котором происходит процесс окисления, называется анодом.

Так, если в гальваническом элементе имеются медный и цинковый электроды, и в последнем происходит процесс окисления цинка: $Zn^0 - 2e^- \leftrightarrow Zn^{2+}$, то цинковый электрод будет анодом.

Электрод, на котором происходит процесс восстановления, называется катодом. В вышеприведённом примере катодом является медный электрод: $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$.

Электроны с электрода, на котором происходит процесс окисления, переходят на электрод, где протекает процесс восстановления.

Таким образом, в гальваническом элементе, имеющем в качестве катода медную и в качестве анода цинковую пластины, электроны с цинковой пластины будут переходить на медную.

10.7 Электрод в гальваническом элементе находится в растворе электролита. В простейшем случае электролитом является раствор соли того металла, из которого сделан электрод.

Так, в медно-цинковом гальваническом элементе цинковый электрод может быть помещён в раствор сульфата цинка, а медный – в раствор сульфата меди.

Следовательно: цинк помещают в раствор, содержащий катионы цинка, а медь в раствор, содержащий катионы меди.

Система, состоящая из металла, опущенного в раствор, содержащий его ионы, называется полуэлементом и обозначается Me^{n+} / Me (сверху всегда окисленная форма).

Два полуэлемента, соединённые проводником, образуют гальванический элемент (рисунок 9.1):

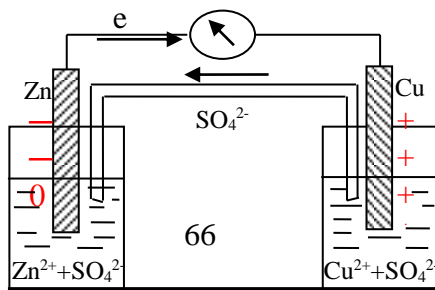


Рисунок 9.1 Схема медно-цинкового гальванического элемента

В гальваническом элементе один электрод (анод) растворяется, т.е. ионы металла переходят в раствор. Так в медно-цинковом гальваническом элементе происходит растворение цинковой пластинки.

В результате перехода ионов цинка с пластинки в раствор на пластинке остаётся избыток электронов, и она заряжается отрицательно. С другой стороны, переход ионов цинка в раствор приводит к увеличению их концентрации в растворе.

Благодаря переходу ионов цинка с пластины в раствор вес цинковой пластинки будет уменьшаться.

Одновременно с этим на медном электроде происходит процесс восстановления ионов меди из раствора: $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$.

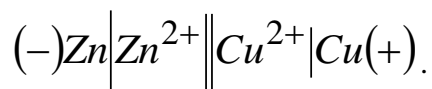
За счёт этого процесса концентрация ионов меди в растворе уменьшается, а масса медной пластинки увеличивается.

Переход ионов Cu^{2+} из раствора на пластинку приводит к тому, что медная пластинка заряжается положительно.

Рассмотренный гальванический элемент (элемент Даниэля – Якоби) схематически можно записать следующим образом:

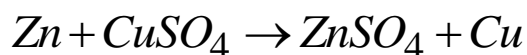


или в ионной форме:

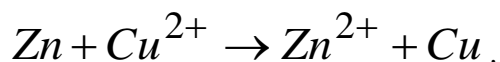


Одиночные линии в схемах обозначают границу металл – раствор, а двойные линии – границу между растворами. Отрицательный электрод (анод) записывается слева.

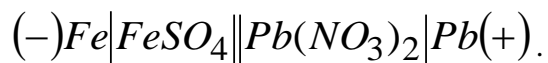
В основе работы разобранный элемента лежит окислительно-восстановительная реакция:



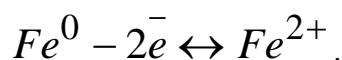
или в ионной форме:



В гальваническом элементе, составленном из железной пластинки, опущенной в раствор $FeSO_4$, и свинцовой пластинки, опущенной в раствор $Pb(NO_3)_2$, железо является анодом. Схема этого элемента следующая:

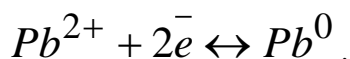


На железном электроде (аноде) происходит окисление. Этот процесс описывается следующим электронно-ионным уравнением:



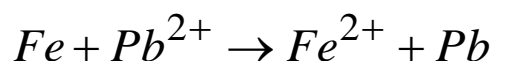
Железный электрод приобретает отрицательный заряд.

На свинцовом электроде (катоде) происходит процесс восстановления ионов Pb^{2+} из раствора:



Свинцовый электрод заряжается положительно.

Суммируя оба уравнения, получим ионное уравнение реакции, протекающей в данном гальваническом элементе:



Электроны по проводнику, соединяющему пластинки, будут переходить от железной пластинки к свинцовой.

Итак, в гальваническом элементе по проводнику, соединяющему электроды, течёт электрический ток.

Появление электрического тока свидетельствует о наличии разности потенциалов между электродами. Иначе говоря, на одном из электродов возникает какой-то определённый потенциал, различный для различных электродов.

Потенциал, который устанавливается на металлическом электроде, помещённом в раствор соли одноимённого металла, называется электродным потенциалом металла.

Измеренные в стандартных условиях потенциалы металлов называются нормальными (или стандартными) электродными потенциалами металлов. Их значения для различных металлов приведены в таблице 9.1.

Чем легче металл отдаёт электроны, т.е. чем легче он окисляется, тем отрицательнее его электродный потенциал. Иначе говоря, по величине электродного потенциала можно судить о способности металла отдавать электроны, т.е. об активности металла.

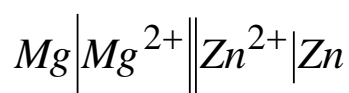
Более активный металл имеет более отрицательную величину электродного потенциала. Так, нормальные электродные потенциалы магния, цинка и меди соответственно равны (в В):

$$\varphi^{\circ}(\text{Mg} / \text{Mg}^{2+}) = -2,34; \varphi^{\circ}(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = -0,76; \varphi^{\circ}(\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}) = +0,34.$$

Сравнивая эти значения, можно сделать вывод, что наиболее активным из этих трёх металлов является магний, а менее активным – медь.

В гальваническом элементе, имеющем два различных металлических электрода, анодом будет металл с меньшей величиной стандартного электродного потенциала, т.е. более активный металл.

Например, в гальваническом элементе

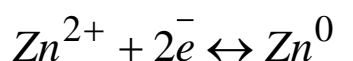


наиболее отрицателен электродный потенциал магния, поэтому магниевый электрод будет анодом.

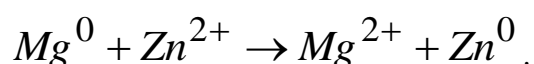
На магниевом электроде (аноде) идёт процесс окисления по уравнению:



На цинковом электроде (катоде) протекает процесс восстановления цинка:



10.36 Суммарное ионное уравнение реакции, протекающей в таком гальваническом элементе, следующее:



Величина электродного потенциала металла зависит, главным образом, от природы металла, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ}(\text{Me} / \text{Me}^{n+}) + \frac{0,059}{n} \lg C(\text{Me}^{n+}), \quad (9.1)$$

где $\varphi^{\circ}(\text{Me} / \text{Me}^{n+})$ – нормальный электродный потенциал;

n – число отдаваемых (принимаемых) металлом электронов;

$C(\text{Me}^{n+})$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/дм³.

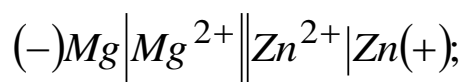
При концентрации ионов металла, равной 1 моль/дм³, второй член уравнения обращается в ноль, тогда $\varphi = \varphi^\circ$, т.е. электродный потенциал металла при его концентрации 1 моль/дм³ представляет собой стандартный электродный потенциал.

Электродвижущая сила E гальванического элемента определяется разностью потенциалов катода и анода: $E = \varphi_K - \varphi_A$.

Так, ЭДС магниево-цинкового гальванического элемента, при концентрациях ионов соответствующих металлов один моль/дм³, составляет: $E = \varphi^\circ(Zn/Zn^{2+}) - \varphi^\circ(Mg/Mg^{2+}) = -0,736 - (-2,34) = 1,604$ В.

Чем больше разность в значениях стандартных электродных потенциалов металлов, тем больше ЭДС гальванического элемента, который эти металлы образуют.

Сравним ЭДС только что разобранный магниево-цинковый гальванический элемент с ЭДС магниевомедного элемента.



$$C(Mg/Mg^{2+}) = C(Cu/Cu^{2+}) = 1 \text{ моль/дм}^3$$

$$E = \varphi^\circ(Cu/Cu^{2+}) - \varphi^\circ(Mg/Mg^{2+}) = +0,34 - (-2,34) = 2,68 \text{ В.}$$

Итак, чем дальше друг от друга находятся металлы в таблице нормальных электродных потенциалов, тем больше ЭДС гальванического элемента.

Как отмечалось ранее в разделе, зависимость величин электродных потенциалов от концентрации окислительной и восстановительной форм реагента и от рН среды выражается уравнением Нернста (9.1).

Уравнение Нернста позволяет проводить расчет ЭДС гальванических элементов при условиях отличных от стандартных.

Изменение изобарного потенциала Гиббса в системе численно равно работе, совершаемой в результате протекания электрохимической реакции:

$$\Delta G = -A = -n\Delta\varphi F, \quad (9.2)$$

где A – работа электрического тока, равная произведению числа моль перенесенных электронов n , напряжения в электрической цепи $\Delta\varphi$ и постоянной Фарадея $F = 96\,454$ Кл/моль $\approx 96\,500$ Кл/моль.

Для стандартных условий:

$$\Delta G^0 = -A^0 = -n\Delta\varphi^0 F. \quad (9.3)$$

Константа равновесия электрохимической реакции для стандартных условий определяется формулой следующего вида:

$$\lg K^p = \frac{n\Delta\varphi^0 F}{2,3 \cdot RT} = 16,9n\Delta\varphi^0. \quad (9.4)$$

Величины констант равновесий для разных электрохимических реакций позволяют определять степень их необратимости.

Поскольку электродный потенциал металла зависит от концентрации раствора, то можно составить цепь из одинаковых металлических электродов, погруженных в растворы с различной концентрацией ионов этого металла – *это концентрационный гальванический элемент.*

ЭДС концентрационного элемента определяется по формуле:

$$\text{ЭДС} = \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_1(\text{Me}^{z+})}{C_2(\text{Me}^{z+})}, \quad (9.5)$$

где $C(\text{Me}^{z+})$ – концентрация иона металла в приэлектродном слое, моль/дм³, причем $C_1(\text{Me}^{z+}) > C_2(\text{Me}^{z+})$; z – степень окисления иона.

Оборудование и материалы

1. Два стакана ёмкостью 100 см³
2. Раствор CuSO_4 , $C(\text{CuSO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$.
3. Раствор ZnSO_4 , $C(\text{ZnSO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$.
4. Медная пластинка
5. Цинковая пластинка
6. Медные проволочки
7. Вольтметр
8. U – образная трубка
9. раствор KCl
10. Агар-агар

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.

14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.

15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.

16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.

25. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1 Возьмите два стакана ёмкостью 100 см³. В один из них налейте раствор CuSO₄, в другой – раствор ZnSO₄. Концентрации растворов одинаковы: C(CuSO₄) = C(ZnSO₄) = 1 моль/дм³.

В первый стакан опустите медную пластинку, во второй – цинковую. К обеим пластинкам прикрепите медные проволочки, которые соедините через вольтметр. Растворы в стаканах соедините U – образной трубкой, наполненной раствором KCl в смеси с агар-агаром. Наблюдается отклонение стрелки, т.е. в цепи появляется электрический ток.

Таблица 9.1 Стандартные электродные потенциалы металлов

Уравнение полуреакции	$\varphi^\circ, \text{В}$	Уравнение полуреакции	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,7994	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,792
$\text{Al}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Al}$	-1,66	$\text{K}^+ + e \leftrightarrow \text{K}$	-2,923
$\text{Au}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Au}^+$	+1,41	$\text{Li}^+ + e \leftrightarrow \text{Li}$	-3,04
$\text{Au}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Au}$	+1,50	$\text{Mg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Au}^+ + e \leftrightarrow \text{Au}$	+1,68	$\text{Mn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,17
$\text{Ba}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ba}$	-2,91	$\text{Mo}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Mo}$	-0,2
$\text{Ca}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,79	$\text{Na}^+ + e \leftrightarrow \text{Na}$	-2,713
$\text{Co}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Co}$	+0,46	$\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,228
$\text{Co}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Co}$	-0,29	$\text{Pb}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Cr}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,74	$\text{Pb}^{4+} + 4e \leftrightarrow \text{Pb}$	+0,77
$\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,403	$\text{Pd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pd}$	+0,915
$\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,345	$\text{Pt}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pt}$	$\approx +1,2$
$\text{Cu}^+ + e \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,531	$\text{Rb}^+ + e \leftrightarrow \text{Rb}$	-2,924
$\text{Fe}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,058	$\text{Sb}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Sb}$	+0,20
$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,473	$\text{Sn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,140
$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$	0,0000	$\text{Sr}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sr}$	-2,89
$\text{Hg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,850	$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,764

Содержание отчета

Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции, происходящих при работе элемента. Определите катод и анод. Составьте схему элемента, рассчитайте ЭДС, ΔG и стандартную константу скорости.

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1 Какие процессы называют электрохимическими? Чем они отличаются от обычных ОВР?

2 Каковы причины возникновения двойного электрического слоя на поверхности металлической пластины в воде?

3 Какое устройство называют гальваническим элементом? Приведите его схему на конкретном примере.

4 Какие электроды называют анодами, какие – катодами? Укажите анод и катод в цинк-серебряном гальваническом элементе.

5 Можно ли определить абсолютное значение электродного потенциала? Какой электрод выбран в качестве электрода сравнения?

6 Как устроен стандартный водородный электрод? Приведите его схему и объясните принцип работы.

7 Что такое «ряд напряжений металлов»? Что он определяет?

Повышенный уровень

1 Какой «химический смысл» имеют знаки «+» и «-» для стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем?

2 Как оценивают ЭДС гальванического элемента? Ответ поясните на примере кадмий-медного гальванического элемента.

3 Для чего применяют уравнение Нернста? Напишите формулу приведенного вида этого уравнения.

4 Какие приборы называют аккумуляторами? Каковы их типы?

5 Как устроен свинцовый аккумулятор? Приведите уравнения, описывающие процессы его заряда-разряда.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1 Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. — Минск : Вышэйшая школа, 2013. — 641 с. — ISBN 978-985-06-2314-0. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/35509.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебное пособие / В. В. Болтromeюк. — Минск : Вышэйшая школа, 2012. — 624 с. — ISBN 978-985-06-2144-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL:

<http://www.iprbookshop.ru/20236.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

