

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

---

УТВЕРЖДАЮ  
И.о. директора ЮТИ ТПУ  
\_\_\_\_\_ С.А. Солодский  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

## **Химия**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу  
«Химия» для студентов всех форм обучения, обучающихся по направлению  
20.03.01 «Техносферная безопасность», 15.03.01 «Машиностроение», 22.03.02  
«Металлургия»

*Составитель* **А.П. Родзевич**

Издательство  
Юргинского технологического института (филиала)  
Томского политехнического университета  
2022

УДК 546  
ББК 74.202.5  
Т-61

Т-61 **Химия:** методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химия» для студентов всех форм обучения, обучающихся по направлению 20.03.01 «Техносферная безопасность», 15.03.01 «Машиностроение», 22.03.02 «Металлургия» / сост.: А.П. Родзевич; Юргинский технологический институт. – Юрга: Изд-во Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета, 2022. – 75 с.

**УДК 546**  
**ББК 74.202.5**

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию  
учебно-методической комиссией ЮТИ ТПУ  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Председатель учебно-методической комиссии,  
кандидат технических наук, доцент \_\_\_\_\_ *А.В. Проскоков*

*Рецензент*  
Кандидат технических наук, доцент ЮТИ ТПУ  
*А.А. Сапрыкин*

© Составление. ФГАОУ ВО НИ ТПУ  
Юргинский технологический институт (филиал), 2022  
© Родзевич А.П., составление, 2022

## Оглавление

Лабораторная работа № 1 .....	4
Определение эквивалентной и атомной массы металлов	
Лабораторная работа № 2 .....	13
Определение энтальпии растворения вещества	
Лабораторная работа №3 .....	22
Определение скорости химических реакций	
Лабораторная работа №4 .....	35
Приготовление раствора. Титрование	
Лабораторная работа №5 .....	45
Ионообменные реакции	
Лабораторная работа №6 .....	55
Окислительно-восстановительные реакции	
Лабораторная работа №7 .....	65
Гидролиз солей	

## Лабораторная работа № 1

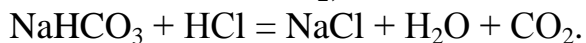
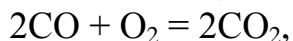
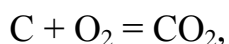
### Определение эквивалентной и атомной массы металлов

**Цель лабораторной работы:** определение эквивалентной и атомной массы металла по объему водорода, вытесняемого металлом с известной массой при взаимодействии его с раствором кислоты, взятой в избытке.

#### 1. Теоретический материал и описание работы

Атомная масса – одна из фундаментальных характеристик вещества. Развитие экспериментальных методов определения атомных и молекулярных масс в химии (конец XVIII - начало XIX вв.; М. В. Ломоносов, А. Лавуазье, Дж. Дальтон, А. Авогадро, С. Канниццаро, Ж. Пруст и др.) явилось основой для становления атомно-молекулярного учения. Сущность методов определения атомных и молекулярных масс заключается в изучении количественных соотношений веществ, вступающих в химические реакции и образующихся при их протекании. Раздел химии, изучающий количественный состав веществ и относительные количества, в которых вещества взаимодействуют друг с другом, называется **стехиометрией**, а соотношения, в которых вещества вступают в реакцию – стехиометрическими.

Стехиометрические расчеты основаны на законах стехиометрии, к которым относятся закон постоянства состава, закон эквивалентов, закон кратных отношений и закон объемных отношений. **Закон постоянства состава** открыт Ж. Прустом в 1801 г.: *каждое химически чистое соединение независимо от способа получения имеет определенный количественный состав*. Например, углекислый газ (оксид углерода (IV)) можно получить по любой из приведенных реакций:



**Закон эквивалентов** был сформулирован в трудах Дальтона, Рихтера и Волластона в 1792-1800 гг.: *вещества реагируют между собой в определенных количествах, пропорциональных их эквивалентам*. Эквивалент водорода равен единице, эквивалент кислорода – 1/2 и т.д. Отсюда молярные массы эквивалентов:

$$M_{\text{эк}}(O_2) = 32/4 = 8 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{эк}}(Al) = 27/3 = 9 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106/2 = 53 \text{ г/моль.}$$

Так, в молекуле углекислого газа  $\text{CO}_2$  на 12 мас.частей углерода приходится 32 мас.части кислорода, или на 8 мас.частей кислорода приходится 3 мас.части углерода, т.е. молярная масса эквивалентов углерода составляет 3 г/моль. Математически закон эквивалентов записывается в виде соотношения:

$$\frac{m_1}{M_{\text{эк},1}} = \frac{m_2}{M_{\text{эк},2}},$$

где индексы 1 и 2 относятся к реагирующим веществам. Если одно из реагирующих или образующихся в ходе реакции веществ находится в газообразном состоянии, то закон эквивалентов можно представить в виде:

$$\frac{m_1}{M_{\text{эк},1}} = \frac{V_2}{V_{\text{эк},2}},$$

где  $V$  – объем газообразного вещества (при н.у.),  $V_{\text{эк}}$  – молярный объем эквивалентов (эквивалентный объем), который определяется аналогично молярной массе эквивалентов. Например, эквивалентный объем (н.у.) водорода равен  $V_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 22,4/2 = 11,2$  л/моль; эквивалентный объем кислорода  $V_{\text{эк}}(\text{O}_2) = 22,4/4 = 5,6$  л/моль.

**Закон кратных отношений** был открыт Дальтоном в 1803 г.: *если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного элемента приходится такие массы другого элемента, относящиеся между собой как простые целые числа.* Например, в ряду оксидов азота



эквивалентные массы азота составляют ряд

$$14 - 7 - 4,67 - 3,5 - 2,8$$

т. е. отношение наибольшего значения ко всему ряду чисел

$$14/14: 14/7: 4/4,67: 14/3,5: 14/2,8$$

равно отношению целых чисел 1:2:3:4:5. Это означает, что массы кислорода, приходящиеся на единицу массы азота, в этих оксидах тоже относятся между собой как целые числа. На основе законов кратных отношений и постоянства состава Дальтон предложил понятие относительной атомной массы, приняв за единицу массу наиболее легкого атома – водорода, и составил одну из первых таблиц атомных масс химических элементов.

**Закон объемных отношений** открыт Ж. Гей-Люссаком в 1805 г.: *объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к*

объемам получающихся газообразных продуктов, как простые целые числа. Например, при взаимодействии водорода с кислородом по реакции  $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$  два объема кислорода без остатка реагируют с одним объемом водорода, при этом получается два объема паров воды, т. е. объемы веществ относятся как 2:1:2. Отсюда следовало, что в равных объемах различных газов при одинаковых условиях должно содержаться одинаковое число молекул, что и доказал А. Авогадро (1811 г.); это утверждение вошло в химию под названием **закона Авогадро**.

Стехиометрические расчеты для реакций, протекающих с участием газообразных веществ, проводят с использованием законов, описывающих состояние газов в зависимости от внешних параметров (газовых законов): **закона Бойля - Мариотта** ( $PV = \text{const}$  при  $T = \text{const}$ ), **Гей-Люссака** ( $V/T = \text{const}$  при  $P = \text{const}$ ) и **Шарля** ( $P/T = \text{const}$  при  $V = \text{const}$ ). Объединение данных уравнений приводит к **универсальному уравнению газового состояния**:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

где индексы 1 и 2 соответствуют различным условиям. Уравнение, записанное в форме

$$\frac{PV}{T} = R$$

называется **уравнением Клапейрона** ( $R$  – универсальная газовая постоянная); в другой форме:

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

– **уравнение Клапейрона - Менделеева**, где  $n = m/M$  – количество вещества, моль;  $M$  – молярная масса вещества (газа), г/моль. В зависимости от выбора единиц давления и объема универсальная газовая постоянная принимает значения, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

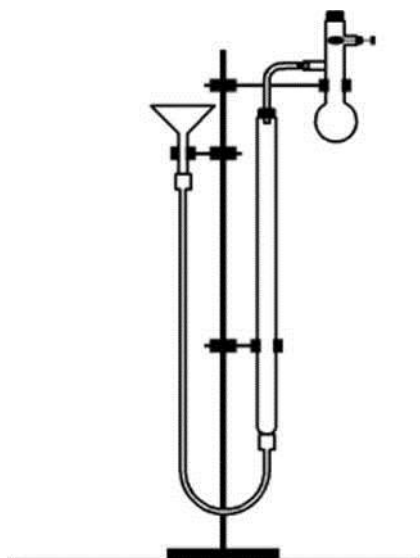
Единицы измерения		Газовая постоянная, $R$	
Давление, $p$	Объём, $V$	Численное значение	Размерность
Па	$\text{м}^3$	8,314	$\text{Па}\cdot\text{м}^3/(\text{К}\cdot\text{моль})=\text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$
атм	л	0,082	$\text{атм}\cdot\text{л}/(\text{К}\cdot\text{моль})$
мм.рт.ст.	л	62,40	$\text{мм.рт.ст. л}/(\text{К}\cdot\text{моль})$

На основе закона Авогадро и уравнения Клапейрона - Менделеева был предложен метод определения молекулярных масс газов (**метод Канниццаро**). При определении атомных масс кристаллических простых веществ (металлов и некоторых неметаллов) полезным является эмпирическое правило (закон) **Дюлонга - Пти**: произведение удельной теплоемкости простого вещества в твёрдом состоянии на его атомную массу постоянно и при стандартных условиях приблизительно равно 25;  $C_{\text{уд}} \cdot A_r \approx 25$ .

Расчет атомной массы металла в настоящей лабораторной работе основан на законе эквивалентов, при этом используются рассмотренные выше уравнения Клапейрона - Менделеева и правило Дюлонга - Пти.

## 2. Порядок выполнения работы

1. Соберите лабораторную установку, как показано на схеме. Для закрепления составных частей установки используйте штатив.



2. Взвесьте исследуемый образец при помощи весов. Поместите образец на лопатку внутри колбы Вюрца.

3. Проверьте прибор на герметичность, для чего опустите уравнительную воронку до уровня в треть высоты штатива, наблюдая за уровнем воды в мерной бюретке. Если уровень воды не изменяется, то прибор герметичен, и можно продолжить работу. В противном случае, прибор необходимо собрать вновь.

4. Верните воронку в прежнее положение и зафиксируйте начальное значение уровня воды в бюретке по нижнему краю мениска с точностью до 0,01 мл. Повернув ручку лопатки в колбе Вюрца, сбросьте исследуемый образец в кислоту. Наблюдайте протекание реакции и выделение водорода по понижению уровня воды в мерной бюретке. Передвигайте уравнительную воронку вниз синхронно с понижением уровня воды в бюретке.

5. Опыт считается законченным, когда в колбе Вюрца прекратится выделение пузырьков водорода, а температура раствора понизится, и будет равняться комнатной. Давление газов внутри бюретки равно атмосферному в случае, когда уровни воды в бюретке и в уравнительном сосуде совпадут. Зафиксируйте положение уровня воды в бюретке с точностью до 0,01 мл.

6. По термометру, барометру и таблице давления насыщенного пара воды при температуре, равной температуре воздуха в лаборатории, определите и зафиксируйте в отчёте температуру, атмосферное давление и давление водяных паров в лаборатории.

7. Вычислите эквивалентную массу металла, его валентность и атомную массу.

7.1. По уравнению Клапейрона - Менделеева найдите массу водорода (с точностью до 0,0001 г):

$$PV = \frac{m}{M}RT; m(H_2) = \dots$$

7.2. По закону эквивалентов вычислите эквивалентную массу исследуемого образца (с точностью до 0,01):

$$\frac{m(Me)}{m(H_2)} = \frac{M_{\text{эк}}(Me)}{M_{\text{эк}}(H_2)}; M_{\text{эк}}(Me) = \dots$$



7.3. По закону Дюлонга - Пти вычислите приблизительную атомную массу металла:

$$A \cdot C \approx 25; A \approx \dots$$

7.4. Вычислите приблизительное значение валентности:

$$B = \frac{A}{M_{\text{эк}}(\text{Me})} = \dots$$

Полученный результат необходимо округлить до целого числа, т. к. валентность всегда целочисленная.

7.5. Найдите опытное значение атомной массы исследуемого образца, умножением целочисленного значения валентности на опытное значение эквивалентной массы:

$$A = B \cdot M_{\text{эк}} = \dots$$

7.6. Вычислите погрешность по формуле:

$$\eta = \frac{A_{(\text{оп})} - A_{(\text{табл})}}{A_{(\text{табл})}} \cdot 100\% = \dots$$

8. Заполните отчёт на основании полученных данных, ответьте на вопросы, решите контрольные задачи.

Справочные материалы  
Давление водяного пара при различных температурах

<b>T, °C</b>	<b>P(H<sub>2</sub>O), кПа</b>	<b>P(H<sub>2</sub>O), мм рт. ст.</b>
10	1,226	9,2
11	1,306	9,8
12	1,399	10,5
13	1,493	11,2
14	1,599	12,0
15	1,706	12,8
16	1,813	13,6
17	1,933	14,5
18	2,066	15,5
19	2,199	16,5
20	2,333	17,5
21	2,479	18,0
22	2,639	19,8
23	2,813	21,1
24	2,986	22,4

## ОТЧЁТ О РАБОТЕ

Масса исследуемого металла

$$m, \text{ г} = \text{_____}$$

Удельная теплоёмкость металла

$$C_{\text{уд}}, \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К}) = \text{_____}$$

Начальный уровень воды

$$V_1, \text{ мл} = \text{_____}$$

Конечный уровень воды

$$V_2, \text{ мл} = \text{_____}$$

Объём выделившегося водорода

$$V(\text{H}_2), \text{ м}^3 = \text{_____}$$

Температура воздуха в лаборатории

$$t, \text{ }^\circ\text{C} = \text{_____}$$

Температура воздуха в лаборатории по абсолютной шкале

$$T, \text{ К} = \text{_____}$$

Атмосферное давление

$$P, \text{ мм рт. ст.} = \text{_____}$$

Давление водяного пара

$$P(\text{H}_2\text{O}), \text{ мм рт. ст.} = \text{_____}$$

Давление водорода

$$P(\text{H}_2), \text{ мм рт. ст.} = \text{_____}$$

Давление водорода (Па)

$$P(\text{H}_2), \text{ Па} = \text{_____}$$

Масса водорода

$$m(\text{H}_2), \text{ г} = \text{_____}$$

Эквивалентная масса исследуемого металла

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}), \text{ г/моль} = \text{_____}$$

Приблизительная атомная масса исследуемого металла

$$A_r \approx \text{_____} = \text{_____}$$

Приблизительное значение валентности

$$B \approx \text{_____} = \text{_____}$$

Опытное значение атомной массы исследуемого металла

$$A = \text{_____} = \text{_____}$$

Исследуемый металл

Исследуемым металлом является: \_\_\_\_\_

Точное значение относительной атомной массы

металла из Периодической системы:  $A_r = \text{_____}$

Оценка погрешности определения атомной массы металла

$$\eta = \text{_____} = \text{_____}$$

## Вопросы для защиты работы

1. Сколько г кальция вступило в реакцию с водой, если объем выделившегося газа при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $745\text{ мм рт. ст.}$  равен  $480\text{ мл}$ ?
2. Сколько л водорода при  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $770\text{ мм рт. ст.}$  выделится при взаимодействии  $1\text{ кг}$  цинка с соляной кислотой?
3. Сколько л кислорода при нормальных условиях требуется для сжигания серы массой  $6,4\text{ г}$  и алюминия массой  $5,4\text{ г}$ ?
4. Сколько весит  $1\text{ л}$  хлора при нормальных условиях, какова его плотность по воздуху? Какой объем занимают  $142\text{ г}$  хлора при нормальных условиях?
5. При нормальных условиях  $500\text{ мл}$  газа имеют массу  $1,8\text{ г}$ . Определить плотность газа по воздуху и его молекулярную массу.
6. Аммиак при давлении  $454,2\text{ мм рт. ст.}$  и температуре  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  занимает объем  $832\text{ мл}$ . Определить число молей и массу аммиака.
7.  $0,111\text{ г}$  некоторого газа заняли  $25\text{ мл}$  при  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $780\text{ мм рт. ст.}$ . Вычислить молекулярную массу газа.
8. Вычислить массу  $450\text{ мл}$  диоксида серы при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $740\text{ мм рт. ст.}$
9. Какой объем водорода при нормальных условиях выделится при действии избытка соляной кислоты на  $130\text{ г}$  цинка?
10. Сколько л кислорода при  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $784\text{ мм рт. ст.}$  выделится при разложении  $490\text{ г}$  бертолетовой соли?
11. Определить эквивалентные массы металла и серы, если  $1,2\text{ г}$  металла образует  $2,0\text{ г}$  оксида и  $2,8\text{ г}$  сульфида

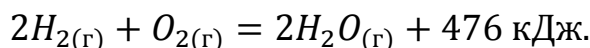
## Лабораторная работа № 2

### Определение энтальпии растворения вещества

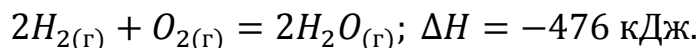
**Целью** настоящей работы является определение энтальпии растворения вещества.

#### 1. Теоретический материал

Химические процессы, как правило, протекают либо с выделением, либо с поглощением теплоты. Первые называются экзотермическими, вторые – эндотермическими. Количество выделенной или поглощенной теплоты называется тепловым эффектом процесса ( $Q$ ). Раздел химии, в котором изучаются тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией. Тепловой эффект реакции необходимо характеризовать не только абсолютной величиной, но и знаком. Исторически сложились две системы отсчета: термохимическая и термодинамическая. В термохимической системе знаков тепловой эффект экзотермической реакции считается положительным ( $Q > 0$ ), эндотермической – отрицательным ( $Q < 0$ ), Например:



Большинство химических процессов протекают в изобарных условиях (при атмосферном давлении), при этом тепловой эффект  $Q_p$  по абсолютной величине равен изменению энтальпии  $\Delta H$  (теплосодержания) системы. В термодинамике принята обратная система знаков:  $Q_p = -\Delta H$ , поскольку за точку отсчета выбрана сама система. В экзотермическом процессе система отдает теплоту во внешнюю среду, т.е. теряет ее ( $\Delta H < 0$ ), и наоборот. Исходя из этого, в термодинамике термохимические уравнения принято записывать следующим образом:



Основным законом термохимии является закон Г.И. Гесса (1836 г.), согласно которому изменение энтальпии в химической реакции определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути протекания процесса:

$$\Delta_r H^o = \sum v_i \Delta_f H^o_{(\text{прод})} - \sum v_j \Delta_f H^o_{(\text{исх})},$$

где  $\Delta_f H^o$  – стандартная энтальпия образования вещества (справочная

величина),  $\Delta_r H^\circ$  – стандартная энтальпия химической реакции,  $\nu_i$  и  $\nu_j$  – стехиометрические коэффициенты перед продуктами и исходными веществами соответственно. Величина  $\Delta_f H^\circ$  показывает, какое количество теплоты поглощается или выделяется при образовании 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях (298 К, 101325 Па). Стандартная энтальпия образования простых веществ в устойчивых аллотропных (полиморфных) модификациях равна нулю. Например, более устойчивой формой кислорода является  $O_2$ , поэтому  $\Delta_f H^\circ_{298}(O_2)=0$ . Для другой аллотропной формы кислорода – озона  $O_3$  – энтальпия образования отлична от нуля;  $\Delta_f H^\circ_{298}(O_3) = 142,3$  кДж/моль, т.е. при образовании 1 моль озона по реакции  $3/2O_2 = O_3$  поглощается 142,3 кДж теплоты (при стандартных условиях).

Справедливо и обратное утверждение: количество теплоты, выделяющейся при образовании сложного вещества из простых веществ, равно количеству теплоты, поглощающейся при разложении такого же количества сложного вещества на простые вещества (**закон Лавуазье-Лапласа**).

Многие физико-химические процессы (растворение, кристаллизация и др.) также сопровождаются тепловыми эффектами. При растворении веществ в воде происходят два процесса: эндотермический, связанный с разрушением кристаллической решетки ( $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ ) и экзотермический, обусловленный взаимодействием растворённого вещества и воды с образованием гидратов ( $\Delta H_{\text{гидр}}$ ). Тепловой эффект (интегральная энтальпия растворения  $\Delta_s H$ ) всего процесса определяется соотношением:

$$\Delta_s H = \Delta H_{\text{кр.реш}} + \Delta H_{\text{гидр}}.$$

В зависимости от соотношения этих величин процесс растворения может протекать с выделением ( $\Delta H_{\text{гидр}}$  по абсолютному значению превышает  $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ , т.е. при гидратации теплоты выделяется больше, чем ее расходуется при разрушении кристаллической решетки) либо с поглощением теплоты. Количество теплоты, выделившейся или поглощённой при растворении одного моля вещества, называется энтальпией растворения данного вещества.

## 2. Описание работы

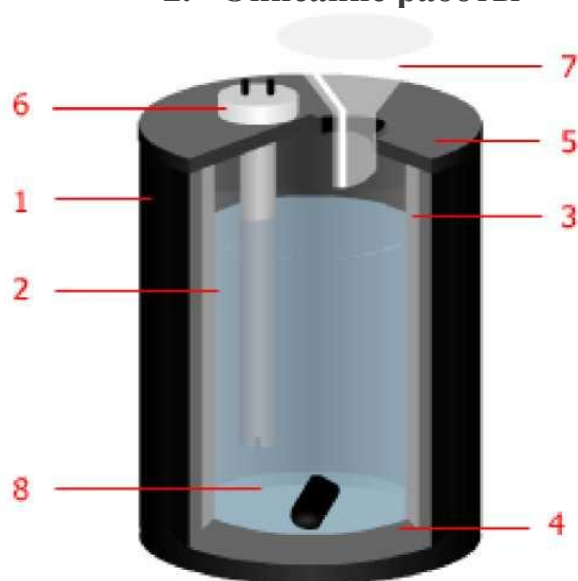


Рис.1. Калориметр изопериболического типа  
(пояснения в тексте)

Экспериментальное определение энтальпий химических или физико-химических процессов проводят в специальных устройствах – калориметрах. Калориметр представляет собой сосуд, снабженный теплоизолирующей рубашкой для уменьшения теплообмена с окружающей средой, мешалкой, термометром или термопарой.

Для выполнения лабораторной работы используется простейший калориметр изопериболического типа, схема которого изображена на рис. 1.

Калориметр состоит из внешнего и внутреннего стаканов (1 и 2), изолированных друг от друга теплоизолирующей рубашкой 3. Внутренний стакан помещен на подставку 4. Рубашка и подставка выполнены из пористого материала с малой теплопроводностью. Внешний стакан снабжен крышкой 5 с отверстиями для термодатчика (термопары) 6 и воронки 7 для ввода в калориметр навески вещества, тепловой эффект растворения которого будет определен в работе.

Для быстрого установления теплового равновесия в калориметре используют магнитную мешалку, магнит 8 которой запаян в оболочку из химически стойкого материала (полиэтилен, тефлон) и помещается в жидкость, находящуюся в калориметре. Магнит 8 вращается под действием постоянного магнита, прикрепленного к ротору микроэлектродвигателя, встроенного в дно калориметра.

Термодатчик 6 представляет собой хромель-алюмелевую термопару, запаянную в оболочку из химически стойкого материала.

Работа термопары основана на возникновении термо-ЭДС в месте спая проводников, составляющих термопару, величина которой линейно зависит от температуры. Зависимость ЭДС от температуры для различных термопар известна и приводится в справочниках.

Работа калориметра управляется при помощи компьютера, показания термодатчика фиксируются автоматически через определенные промежутки времени. Программа, преобразующая ЭДС термопары в цифровую форму, строит график зависимости температуры раствора от времени.

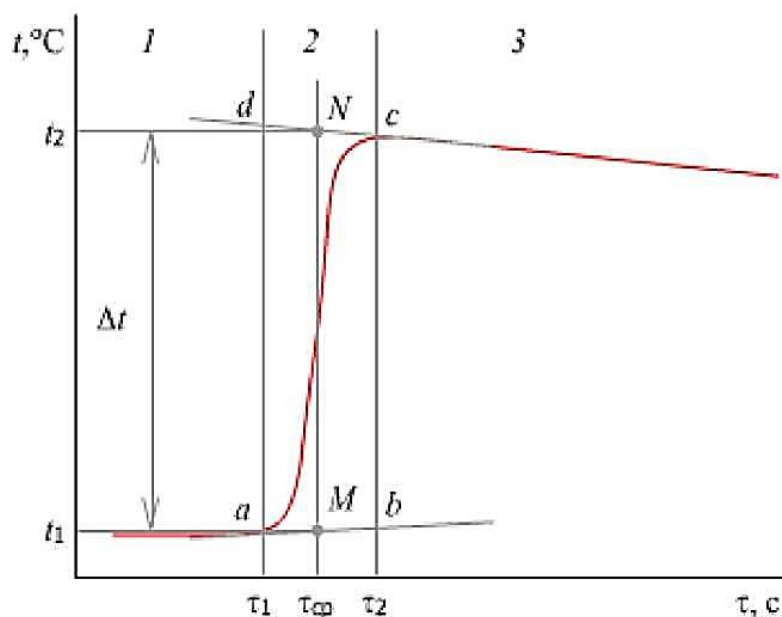


Рис.2. Зависимость температуры от времени  $t = f(\tau)$ , полученная при калориметрическом измерении (процесс растворения - экзотермический)

Данные по изменению температуры от времени в калориметре в ходе процесса изображают в виде графиков в координатах  $t = f(\tau)$ , где  $t$  – температура ( $^\circ\text{C}$ ),  $\tau$  – время (с). Порядок обработки графика заключается в следующем (рис. 2). Зигзагообразную кривую  $t = f(\tau)$  делят на три участка: начальный (1), главный (2) и конечный (3). Начальный и конечный линейные участки продолжают в виде касательных  $ab$  и  $cd$ , из точек  $a$  и  $c$  (точки, в которых касательные и экспериментальная кривая расходятся) восстанавливают перпендикуляры к оси времени и отмечают на оси точки  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Затем определяют среднее время главного периода ( $\tau_{cp} = \tau_1 + \frac{\tau_2 - \tau_1}{2}$ ) и из точки  $\tau_{cp}$  восстанавливают перпендикуляр до пересечения с касательными  $ab$  и  $cd$  в точках  $M$  и  $N$ . Длина отрезка  $MN$  равна разности температур ( $\Delta t = t_2 - t_1$ ) в калориметре в результате растворения вещества.



Необходимо отметить, что кривая  $t = f(\tau)$  может отображать как рост температуры (экзотермический процесс растворения – показан на рис. 2), так и ее понижение (эндотермический процесс растворения – и в этом случае величина  $\Delta t$  будет отрицательной!).

Найденное значение  $\Delta t$  используют для вычисления количества теплоты  $Q$ , выделяющейся или поглощающейся в калориметре в ходе процесса:

$$Q = \Delta t \cdot K \quad (1)$$

где  $K = \sum C_p$  – константа калориметра, равная суммарной изобарной теплоёмкости калориметрической системы; величина  $\sum C_p$  складывается из теплоёмкости внутреннего стакана калориметра, раствора, образующего в нем при растворении вещества и сердечника магнитной мешалки:

$$K = \sum C_p = C_{p-ра} \cdot m_{p-ра} + C_{ст} \cdot m_{ст} + C_{меш} \cdot m_{меш} \quad (2)$$

где  $C_{ст}$  – удельная теплоёмкость стекла, из которого сделан внутренний стакан калориметра,  $m_{ст}$  – масса внутреннего стакана калориметра,  $C_{p-ра}$  – удельная теплоёмкость раствора, находящегося в калориметре,  $m_{p-ра}$  – масса раствора (масса воды и растворенного вещества),  $C_{меш}$  и  $m_{меш}$  – удельная теплоемкость и масса мешалки соответственно. Удельные теплоемкости лабораторного стекла, из которого изготовлен стакан, разбавленных растворов  $NH_4Cl$  и  $NaOH$  (тепловые эффекты растворения этих веществ будут определены в работе) и тефлона (покрытие мешалки) приведены в таблице 1:

Таблица 1

Материал	Стекло	Тефлон	$NH_4Cl$ (р-р)	$NaOH$ (р-р)
$C_p$ , уд, Дж/(г·К)	0,79	1,09	3.98	4,0

Д  
ля  
опр  
еде

ления константы калориметра по уравнению (2) необходимо взвесить внутренний стакан, растворяемое вещество и мешалку и подставить полученные значения масс и теплоёмкостей из таблицы в уравнение (масса раствора складывается из массы воды и массы растворенного вещества).

Далее определяют количество теплоты  $Q$  по уравнению (1). Перерасчет теплового эффекта на 1 моль вещества даёт величину изменения энтальпии растворения  $\Delta_s H$ :

$$\Delta_s H = -\frac{Q \cdot M}{m} \quad (3)$$

где  $M$  – молярная масса растворённого вещества (г/моль);  $m$  – масса навески вещества (г).

Для определения погрешности эксперимента ниже приведены усреднённые табличные значения стандартных интегральных энтальпий растворения ( $\Delta_s H^o_{298}$ )  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaOH}$  (для средних концентраций растворов в данной работе) (таблица 2):

Таблица 2

Вещество	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NaOH}$
$\Delta_s H^o_{298}$ кДж/моль	15,28	-42.4

### 3. Порядок выполнения работы

#### 1. Соберите прибор.

1.1. На дно внешнего стакана калориметра положите подставку и вставьте теплоизолирующую рубашку,

1.2. Взвесьте внутренний стакан калориметра и мешалку, полученные значения занесите в отчет.

1.3. С помощью мерного цилиндра отмерьте 50 мл воды и налейте её во внутренний стакан калориметра, туда же поместите мешалку.

1.4. Во внешний стакан калориметра поместите внутренний стакан с водой и мешалкой, затем включите мешалку.

1.5. Накройте калориметр крышкой. Вставьте термopару и воронку в отверстия крышки.

2. Включите программу, фиксирующую показания термopары. До того, как Вы внесете вещество в калориметр, должно пройти 1-2 мин для установления в нем теплового равновесия.

3. Поместите небольшое количество выданного Вам вещества (хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . или гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ ) в ступку и тщательно измельчите.

4. Взвесьте 0,5-3 г измельченного вещества (взвешивать на кальке), массу занесите в отчёт.

5. Поместите навеску вещества через воронку во внутренний стакан

6. Измерение температуры в ходе растворения вещества будет автоматически фиксироваться программой. Обычно 5-7 мин достаточно для растворения взятой навески и построения зависимости  $t = f(\tau)$  для определения  $\Delta t$ .

7. По окончании опыта обработайте температурную кривую по схеме, описанной выше, и занесите найденное значение  $\Delta t$  в таблицу. Помните, если процесс растворения экзотермический, то  $\Delta t > 0$ ; если процесс растворения эндотермический, то  $\Delta t < 0$ .

8. Повторите эксперимент (пп. 1-9), взяв другую навеску того же

вещества; все полученные величины занесите в ту же таблицу.

9. Порядок вычислений энтальпии растворения:

9.1. Рассчитайте константу калориметра (суммарная теплоемкость калориметрической системы), используя справочные данные (приведены в описании работы) и массы раствора, внутреннего стакана и мешалки:

$$K = \sum C_p = C_{p-ра} \cdot m_{p-ра} + C_{ст} \cdot m_{ст} + C_{меш} m_{меш}$$

9.2. Рассчитайте тепловые эффекты растирания для двух экспериментов с различными массами вещества:

$$Q_1 = K \cdot \Delta t_1, Q_2 = K \cdot \Delta t_2$$

9.3. Вычислите энтальпию растворения вещества:

$$\Delta_S H_1 = -\frac{Q_1 \cdot M}{m_1}, \Delta_S H_2 = -\frac{Q_2 \cdot M}{m_2}$$

затем найдите среднюю величину  $\Delta_S H_{эксп} = (\Delta_S H_1 + \Delta_S H_2)/2$ .

10. Сравните полученное среднее значение энтальпии растворения вещества с табличным значением интегральной энтальпии растворения и рассчитайте погрешность опыта (в %) по формуле:

$$\eta = \frac{|\Delta_S H^o_{табл} - \Delta_S H^o_{эксп}|}{\Delta_S H^o_{табл}} \cdot 100\%.$$

11. Заполните отчет на основании полученных данных. Решите задачу и ответьте на контрольные вопросы.

## ОТЧЁТ О РАБОТЕ

Исследуемое вещество

Название:

Формула:

Масса внутреннего стакана калориметра

$m_{ст}, г =$

Объём воды

$V_{в}, мл =$

Масса воды

$m_{в}, г =$

Масса растворённого вещества

$m_{рв1}, г =$

$m_{рв2}, г =$

Удельная теплоёмкость стекла

$C_{уд. ст.}, Дж/(г·К) =$

Удельная теплоёмкость материала мешалки

$C_{уд. меш.}, Дж/(г·К) =$

Удельная теплоёмкость раствора

$C_{уд. р-ра1}, Дж/(г·К) =$

$C_{уд. р-ра2}, Дж/(г·К) =$

Константа калориметра

$K_1, Дж/К =$

$K_2, Дж/К =$

Разность температуры, найденная при обработке температурной кривой

$\Delta t_1, °C =$

$\Delta t_2, °C =$

Молярная масса исследуемого вещества

$M, г/моль =$

Тепловой эффект растворения вещества

$Q_1, Дж =$

$Q_2, Дж =$

Энтальпия растворения вещества

$\Delta sH_1, кДж/моль =$

$\Delta sH_2, кДж/моль =$

Среднее значение энтальпии растворения

$\Delta sH_{эксп}^{\circ}, кДж/моль =$

Интегральная энтальпия растворения (табличное значение)

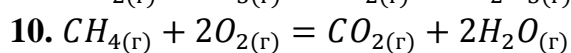
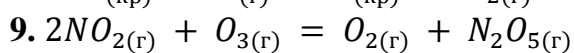
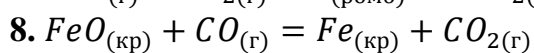
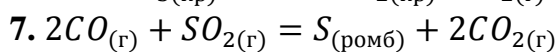
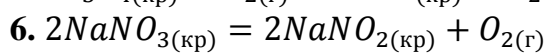
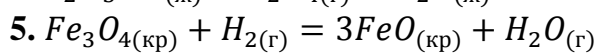
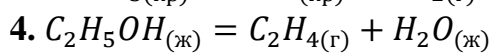
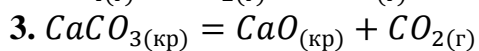
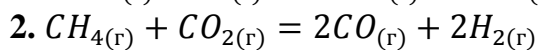
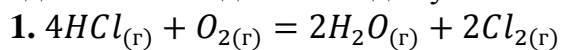
$\Delta sH_{298}^{\circ}, кДж/моль =$

Погрешность измерения

$\eta =$

## Вопросы для защиты работы

Исходя из значений стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий веществ, которые Вам нужно найти в сети Интернет, например, по ссылке [http:// https://xumuk.ru/](http://https://xumuk.ru/) , рассчитайте тепловой эффект реакции при стандартных условиях, изменение энтропии и энергии Гиббса реакций и сделайте выводы по каждому из этих значений.



## Лабораторная работа №3

### Определение скорости химических реакций

**Целью работы** является экспериментальное определение кинетических параметров химической реакции: частных и общего порядка реакции, энергии активации.

### 1. Теоретический материал

Скорость и механизм химических реакций изучаются в разделе химии – **химическая кинетика**. Скорость химического процесса характеризуют изменением концентрации исходных веществ (реагентов) или продуктов реакции за единицу времени. **Средняя скорость**  $v$  химической реакции определяется как изменение концентрации  $C$  одного из реагирующих веществ или продукта реакции за относительно большой промежуток времени:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \left( \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{с}} \right) \quad (1)$$

Поскольку изменение концентрации может быть и положительной (для продуктов реакции) и отрицательной (для исходных веществ) величиной, а скорость реакции должна быть величиной положительной, то в выражение (1) ставят перед дробью знак «+» или «-».

Скорость реакции за бесконечно малый промежуток времени  $\Delta\tau \rightarrow 0$  называется **истинной** (мгновенной) **скоростью** в определенный момент времени и равна производной концентрации  $C$  по времени:

$$v = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta C}{\Delta\tau} \right) = \frac{dC}{d\tau} \quad (2)$$

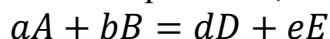
Скорость реакции можно выразить через производные концентраций исходных веществ (реагентов) и продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$aA + bB + \dots = dD + eE + \dots$$
$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dC_E}{dt} \quad (3)$$

Если реакция протекает последовательно в несколько стадий, то скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной его стадии – **лимитирующей**. Совокупность всех стадий химической реакции называется механизмом реакции. По механизму, реакции делят на простые (элементарные), протекающие в одну стадию, и сложные – протекающие в несколько стадий.

## Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Основным законом химической кинетики является **закон действующих масс** (К.Гульдберг, П.Вааге, 1867 г.), согласно которому скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях, определяемых экспериментально. Для уравнения реакции, записанного в общем виде:



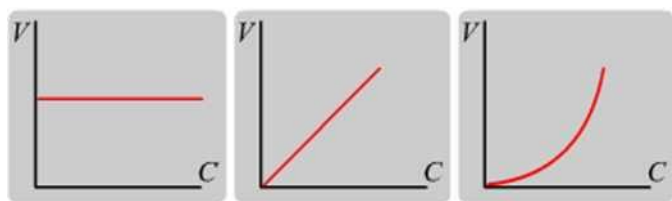
Математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$v = kC_A^{\alpha}C_B^{\beta} \quad (4)$$

где  $k$  – **константа скорости** химической реакции;  $C_A, C_B$  – концентрации веществ  $A$  и  $B$ ;  $\alpha$  и  $\beta$  – **частные порядки по веществам  $A$  и  $B$** , соответственно. Константа скорости не зависит от концентраций реагентов, но зависит от их природы, температуры и присутствия катализатора. Выражение (4) является **кинетическим уравнением** реакции, отражающим зависимость скорости химической реакции от концентраций реагирующих веществ.

Совпадение частных порядков ( $\alpha$  и  $\beta$ ) в кинетическом уравнении со стехиометрическими коэффициентами перед соответствующими веществами в химическом уравнении реакции ( $\alpha = a, \beta = b$ ), как правило, свидетельствует о том, что реакция является простой, т.е. протекает в одну стадию. В противном случае – реакция является сложной (многостадийной). Сумма частных порядков реакции представляет собой **общий порядок реакции**:  $\alpha + \beta = n$ . Существуют реакции нулевого ( $n=0$ ), первого ( $n = 1$ ), второго ( $n = 2$ ) и третьего порядка ( $n = 3$ ).

Одним из методов определения частных порядков реакции по реагентам является метод изоляции (избытка), при котором в серии опытов исходную концентрацию одного из реагентов задают постоянной, а исходную концентрацию другого изменяют и определяют, каким образом изменяется скорость реакции. Если скорость реакции при этом практически не изменяется – порядок по данному реагенту (концентрацию которого изменяли) равен нулю. Если скорость возрастает линейно – порядок равен единице, скорость пропорциональна квадрату концентрации – порядок равен двум. В данном случае порядок реакции удобно определять графически по виду кинетической кривой, построенной в координатах  $v$ - $C$ :



а)

б)

в)

а) реакция нулевого порядка,  $n = 0$ ;

б) первого,  $n = 1$ ;

в) второго порядка,  $n=2$ .

Данный метод определения порядка реакции использован в настоящей лабораторной работе.

### **Зависимость скорости реакции от температуры**

Голландский физико-химик Якоб Вант-Гофф во второй половине XIX века, исследуя зависимость скорости простых газовых реакций от температуры, обнаружил, что при повышении температуры на  $10^\circ$  скорость реакции в среднем возрастает в 2-4 раза. На этом основании было сформулировано **правило Вант-Гоффа**: при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{10}$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент.

Эмпирическое правило Вант-Гоффа имеет ограниченное применение, так как справедливо только для некоторых реакций и для узкого интервала температур. Кроме того, температурный коэффициент может зависеть от температуры.

Более точно температурная зависимость скорости описывается **уравнением Аррениуса**:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель, связанный с частотой столкновения частиц и их ориентацией в пространстве;  $e$  – основание натурального логарифма;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $E_a$  – энергия активации.

**Энергия активации** – это избыточная энергия, которая необходима молекулам для взаимодействия. Для большинства химических процессов значение энергии активации изменяется в пределах от 50 до 250 кДж/моль и лишь для реакций с участием радикалов или ионов она меньше 50 кДж/моль. Экспоненциальный множитель  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$  характеризует долю результативных столкновений.

При наличии экспериментальных данных для двух температур энергию активации можно рассчитать теоретически:

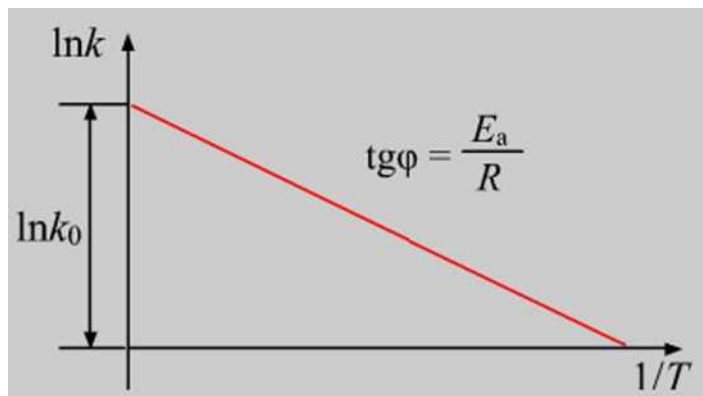
$$\begin{aligned} \ln k_1 &= \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}; \\ E_a &= \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} \end{aligned}$$

Второй способ расчета энергии активации – графический предполагает построение графика в так называемых аррениусовских координатах:  $\ln k = f(1/T)$ . Если уравнение Аррениуса (5) представить в логарифмической форме:

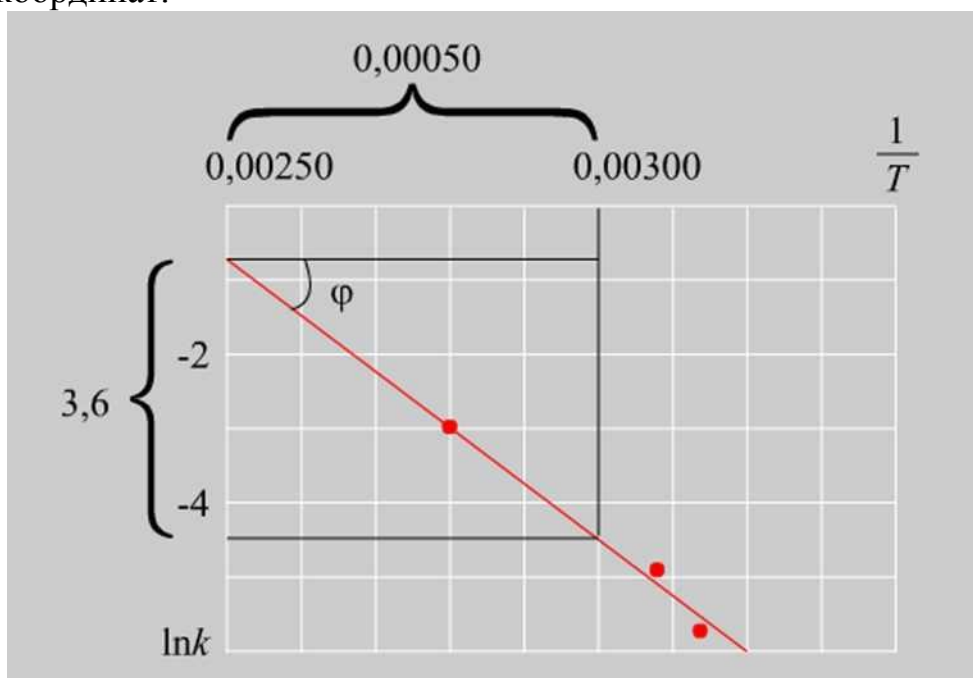


$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

то график зависимости  $\ln k$  (или  $\ln v$ ) от  $1/T$  будет представлять собой прямую, тангенс угла наклона которой позволит определить энергию активации, а отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат – величину  $\ln k_0$ .



Тангенс угла наклона рассчитывается как отношение длины противолежащего катета к длине прилежащего в единицах, отложенных на осях координат.



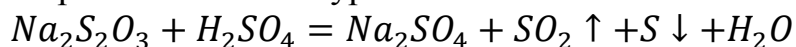
Пример определения энергии активации реакции по графику зависимости  $\ln k$  от обратной температуры  $1/T$  показан на рисунке. Из рисунка видно:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{3,6}{0,00050} = 7200$$

Значение  $E_a = R \operatorname{tg} \varphi = 8,314 \cdot 7200 = 59860,8$  Дж/моль, или 59,86 кДж/моль.

## 2. Описание работы

Исследуется реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой, которая описывается уравнением:



Один из продуктов реакции (сера) по ходу реакции образуется в виде очень мелких (коллоидных) частиц, взвешенных в воде. Когда количество серы возрастает, её частицы начинают соединяться между собой (коагулировать) и становятся заметными благодаря тому, что рассеивают свет.

Рассеяние света коллоидными частицами серы наблюдается в виде матового свечения. Раствор при этом в проходящем свете имеет розовый оттенок, а в отраженном – голубой. Это явление называется **опалесценцией**.

За скоростью химической реакции можно следить по изменению некоторого физического свойства реакционной смеси, которое изменяется с изменением концентрации, например, оптической плотности, электропроводности, вязкости и т.п. В настоящей работе о скорости протекания химической реакции судят по изменению оптической плотности раствора с течением времени. Исследования проводятся в фотокolorиметре.

Принцип действия фотокolorиметра основан на сравнении светового потока  $I_0$ , прошедшего через раствор сравнения (фоновый), и светового потока  $I$ , прошедшего через исследуемый раствор. Отношение  $I/I_0$  называется коэффициентом пропускания  $T$  (или просто пропусканием), а десятичный логарифм величины, обратной пропусканию - оптической плотностью  $A$  (поглощением). Оптическая плотность  $A$  раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества:  $A = -\log(I/I_0) = \varepsilon \cdot C \cdot l$ , где  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения,  $C$  – концентрация анализируемого раствора,  $l$  – длина оптического пути (толщина слоя раствора) в см.

**Реактивы:** растворы серной кислоты  $H_2SO_4$  и тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  (0,5 н), дистиллированная вода.

**Оборудование:** фотоэлектрокolorиметр КФК-3-01, кюветы с рабочей длиной 3 см, мерные цилиндры, стеклянная палочка, термостат, секундомер.

### 3. Порядок выполнения работы

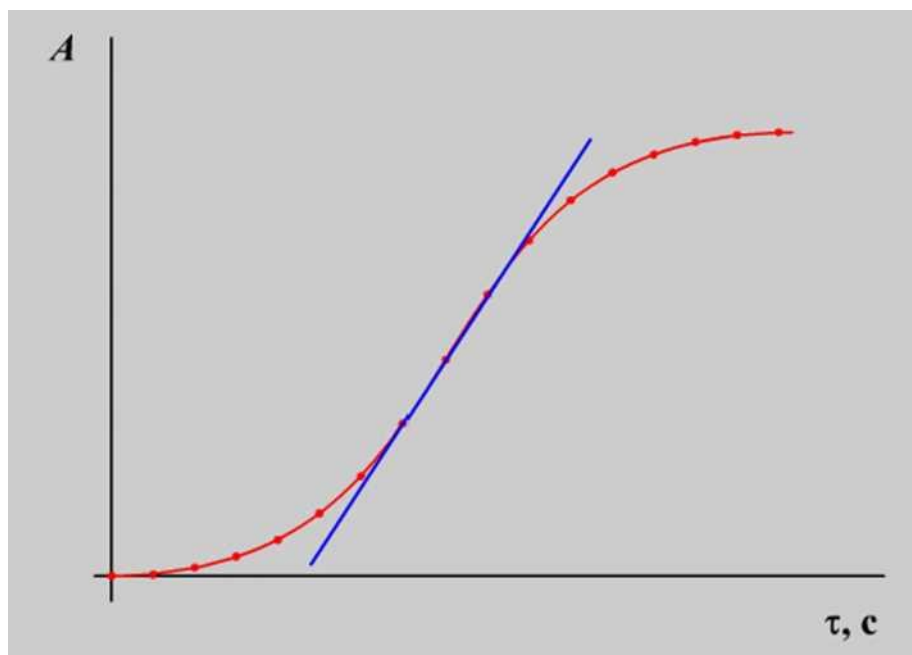
#### 1. Определение частного порядка реакции по тиосульфату натрия $Na_2S_2O_3$

1. Подготовьте прибор к работе.
  - 1.1. Установите длину волны излучения  $\lambda = 600$  нм при помощи ручки поворота дифракционной решетки.
  - 1.2. Откройте крышку кюветного отделения фотометра.
  - 1.3. Налейте в кювету дистиллированную воду, установите заполненную кювету в ячейку кюветодержателя.
  - 1.4. Ручку кюветодержателя переместите в крайнее левое положение.
2. Проведите измерения оптической плотности ( $A$ ) исследуемого раствора.
  - 2.1. Налейте в кювету раствор тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  (см. таблицу 1).
  - 2.2. Добавьте в кювету дистиллированной воды, перемешайте содержимое кюветы при помощи стеклянной палочки.
  - 2.3. Добавьте в кювету раствор серной кислоты  $H_2SO_4$  и снова перемешайте полученный раствор.
  - 2.4. Закройте кювету крышкой, вставьте ее в ячейку кюветодержателя.
  - 2.5. Закройте крышку кюветного отделения фотометра.
  - 2.6. Выполните градуировку прибора. (На цифровом табло появляется надпись «Градуировка», которая исчезает через 3-5 с. При появлении надписи « $A = 0,000 \pm 0,002$ » прибор готов к измерению.)
  - 2.7. Передвиньте ручку кюветодержателя в крайнее правое положение.
  - 2.8. С интервалом 10 секунд фиксируйте значения оптической плотности реакционной смеси. После того, как оптическая плотность раствора перестанет изменяться с течением времени, эксперимент завершен.
  - 2.9. Ручку кюветодержателя возвратите в крайнее левое положение.
  - 2.10. Откройте крышку кюветного отделения.
  - 2.11. Извлеките кювету с коллоидным раствором серы (белый коллоид).
  - 2.12. Раствор вылейте в стакан для слива.
3. Выполните серию опытов, повторив действия с п. 2.1. до п. 2.12., варьируя концентрации реагирующих веществ в соответствии с табл. 1.

№ опыта	Объем воды, мл	Объем раствора $Na_2S_2O_3$ , мл	Объем раствора $H_2SO_4$ , мл
1	10	1	1
2	9,5	1,5	1
3	9	2	1
4	8,5	2,5	1
5	8	3	1

4. Обработайте экспериментальные данные.

4.1. Постройте графики зависимости оптической плотности от времени  $A = f(\tau)$  для каждого из пяти опытов (после проведения опыта соответствующий график появляется во вкладке "Построение графиков"). График имеет форму кривой-сигмоиды, показанной на рисунке.

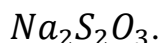


4.2. Для каждого из опытов найдите скорость химической реакции, для чего выберите на графике среднюю линейную часть, проведите к ней касательную и определите тангенс угла наклона касательной. Тангенс угла наклона численно равен скорости реакции.

4.3. Запишите значение скорости реакции в отчёт.

4.4. После вычисления скорости реакции для всех пяти опытов постройте график зависимости скорости реакции от концентрации (объёма, т.к. концентрация  $Na_2S_2O_3$  пропорциональна взятому объёму) тиосульфата натрия  $v = f(V_{Na_2S_2O_3})$

4.5. По виду графика определите частный порядок  $n$  реакции по



## 2. Определение частного порядка реакции по серной кислоте $H_2SO_4$

1. Подготовьте прибор к работе, как это указано в п. 1.
2. Проведите измерение оптической плотности (А) исследуемого раствора, повторив действия, описанные в п.п. 2.1.-3. При выполнении опытов, измените, порядок смешивания реагентов на следующий: вода + кислота, затем тиосульфат натрия и варьируйте концентрации реагирующих веществ в соответствии с табл. 2.

№ опыта	Объем воды, мл	Объем раствора $H_2SO_4$ , мл	Объем раствора $Na_2S_2O_3$ , мл
1	8	3	1
2	7,5	3,5	1
3	7	4	1
4	6,5	4,5	1
5	6	5	1

3. Обработайте экспериментальные данные так, как это описано в п.п. 4.1.-4.3., построив зависимости скорости и вычислив порядок реакции по  $H_2SO_4$ .

4. Составьте кинетическое уравнение реакции вида  $v = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m$ , подставив в него конкретные вещества и найденные порядки реакции по ним.

## 3. Определение энергии активации реакции

5. Подготовьте прибор к работе, как это указано в п. 1.
6. Проведите измерения оптической плотности (А) исследуемого раствора.

6.1. В кювете приготовьте раствор тиосульфата (соотношение объемов воды и исходного раствора тиосульфата во всех опытах равно 10:1).

10.3. Перемешайте содержимое кюветы при помощи стеклянной палочки.

10.4. Поместите кювету с раствором тиосульфата и стакан с  $H_2SO_4$  в термостат и термостатируйте их при заданной температуре в течение 15 минут.

10.5. Извлеките из термостата кювету и стакан, вылейте 1 мл. раствора  $H_2SO_4$  в кювету.

10.6. Проведите измерение оптической плотности раствора, как

это описано в п.п. 2.4.-2.12.

11. Выполните серию опытов, повторив действия пп. 10.1-10.6, варьируя температуру водяного термостата в соответствии с табл. 3.

№ опыта	Температура $t, ^\circ\text{C}$	Объем раствора, мл		
		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1	25	10	1	1
2	30	10	1	1
3	35	10	1	1
4	40	10	1	1
5	45	10	1	1

12. Обработайте экспериментальные данные.

12.1. Постройте графики зависимости оптической плотности от температуры  $A = f(1/T)$  для каждого из пяти опытов.

12.2. Для каждого из опытов найдите скорость химической реакции.

12.3. Постройте график зависимости логарифма скорости реакции  $\ln v$  от обратной температуры ( $1/T, \text{K}^{-1}$ ), определите тангенс угла наклона прямой.

12.4. Рассчитайте энергию активации реакции по формуле  $E_a = Rtg\varphi$ , где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ .

12.5. Рассчитайте три значения  $E_a$  при различных температурах по формуле:

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}$$

12.6. Найдите среднее значение  $E_a$  и сравните его со значением, полученным графическим способом.

13. Заполните отчет, ответьте на контрольные вопросы и решите задачу.

## Отчёт о работе

### Эксперимент 1. Определение частного порядка реакции по тиосульфату натрия $Na_2S_2O_3$

Зависимость оптической плотности от времени  $A = f(\tau)$  в серии опытов

Скорость химической реакции в серии опытов

$$v_1, 1/c =$$

$$v_2, 1/c =$$

$$v_3, 1/c =$$

$$v_4, 1/c =$$

$$v_5, 1/c =$$

Зависимость скорости реакции от объёма  $v = f(V_{Na_2S_2O_3})$  в серии опытов

Частный порядок реакции по тиосульфату натрия  $Na_2S_2O_3$

$$n =$$

### Эксперимент 2. Определение частного порядка реакции по серной кислоте $H_2SO_4$

Зависимость оптической плотности от времени  $A = f(\tau)$  в серии опытов

Скорость химической реакции в серии опытов

$$v_1, 1/c =$$

$$v_2, 1/c =$$

$$v_3, 1/c =$$

$$v_4, 1/c =$$

$$v_5, 1/c =$$

Зависимость скорости реакции от объёма  $v = f(V_{H_2SO_4})$  в серии опытов

Частный порядок реакции по серной кислоте  $H_2SO_4$

$$n =$$

Кинетическое уравнение реакции

$$v = k \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

### Эксперимент 3. Определение энергии активации реакции

Зависимость оптической плотности от времени  $A=f(\tau)$  в серии опытов

Скорость химической реакции в серии опытов

$$v_1, 1/\text{с} =$$

$$v_2, 1/\text{с} =$$

$$v_3, 1/\text{с} =$$

$$v_4, 1/\text{с} =$$

$$v_5, 1/\text{с} =$$

Зависимость  $-\ln v = f(1/T)$  в серии опытов

Энергия активации реакции

$$E_a, \text{Дж/моль} =$$

Расчет значений  $E_a$  при различных температурах

$$1) E_a = R \cdot \frac{\cdot}{-} \cdot \ln \frac{\cdot}{-} =$$

$$2) E_a = R \cdot \frac{\cdot}{-} \cdot \ln \frac{\cdot}{-} =$$

$$3) E_a = R \cdot \frac{\cdot}{-} \cdot \ln \frac{\cdot}{-} =$$

$$E_{\text{cp}} =$$

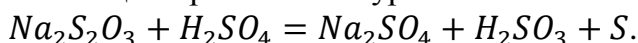


## Вопросы для защиты работы

1. Две реакции при 283 К протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой и второй реакции равны соответственно 2,5 и 3,0. Как будут относиться скорости реакций, если первую из них провести при 350 К, а вторую при 330 К?

2. В начальный момент протекания реакции  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  концентрация азота была 1,5 моль/л; при этом концентрация водорода составила 2,5 моль/л. Каковы концентрации азота и водорода в момент протекания реакции, когда концентрация аммиака равна 0,5 моль/л?

3. Реакция протекает по уравнению



Как изменится скорость реакции после разбавления реагирующей смеси в 4 раза?

4. Вычислите, при какой температуре реакция закончится за 45 минут, если при 293 К на это требуется 3 часа. Температурный коэффициент равен 3,2.

6. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 90 раз? Температурный коэффициент равен 2,7.

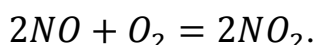
7. Определите равновесную концентрацию водорода в реакции  $2HI = H_2 + I_2$ , если исходная концентрация  $HI$  составляет 0,55 моль/л, а константа равновесия равна 0,12.

8. При синтезе фосгена по реакции  $Cl_2 + CO = COCl_2$  имеет место равновесие. Определите исходные концентрации хлора и оксида углерода, если равновесные концентрации (в моль/л) равны:  $[Cl_2] = 2,5$ ;  $[CO] = 1,8$ ;  $[COCl_2] = 3,2$ .

9. Реакция протекает по уравнению  $2A = B$ . Исходная концентрация вещества  $A$  равна 0,2 моль/л. Константа равновесия реакции 0,5. Вычислите равновесные концентрации реагирующих веществ.

10. Для практической остановки реакции применяют быстрое охлаждение реакционной смеси. Определите, во сколько раз изменится скорость реакции при охлаждении реакционной смеси с 40 до  $-10$  °С, если температурный коэффициент реакции равен 2,7.

11. Запишите кинетические уравнения для реакций:



Как изменится скорость реакции, если: а) увеличить общее давление в 2 раза; б) уменьшить концентрацию монооксида азота в 2 раза?

12. Определите энергию активации и температурный коэффициент скорости реакции  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ , константа скорости которой при 288 К и 313 К равна соответственно  $3,1 \cdot 10^{-4}$  и  $8,2 \cdot 10^{-3}$ .

13. При 500 К реакция заканчивается за 10 с. Сколько времени длится эта реакция при 400 К, если температурный коэффициент равен 2,3?

14. Энергия активации некоторой реакции равна 126 кДж/моль. Константа скорости при 600 К равна 83,9. Рассчитайте константу скорости при 640 К.

## Лабораторная работа №4

### Приготовление раствора. Титрование

**Целью работы** является приготовление раствора гидроксида натрия заданной концентрации путём разбавления исходного концентрированного раствора и определение концентрации приготовленного раствора методом титрования.

#### 1. Теоретический материал

**Растворами** называются однофазные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Преобладающий компонент, определяющий агрегатное состояние раствора, называется растворителем, остальные компоненты – растворенными веществами.

Одной из важнейших характеристик, выражающих состав раствора, является его концентрация. Различают шесть способов выражения концентрации растворов, которые можно разделить на объемные и массовые.

1) **Молярная концентрация** ( $c$ ) – отношение количества вещества к объему раствора (в л):

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m_B}{M \cdot V}, [C] = \text{моль/л}$$
$$m_B = C \cdot M \cdot V$$

Величина  $c$  численно равна количеству вещества (моль), содержащегося в 1 л раствора.

Иногда для краткости записи молярную концентрацию обозначают буквой  $M$ , например:  $C_{(\text{HCl})} = 2 \text{ моль/л}$  или  $2M \text{ HCl}$ .

2) **Молярная концентрация эквивалентов** (нормальная, или эквивалентная концентрация) – отношение количества вещества эквивалентов к объему раствора (в л):

$$C_{\text{эк}} = \frac{m}{M_{\text{эк}} \cdot V}, [C_{\text{эк}}] = \text{моль/л}$$

Величина  $C_{\text{эк}}$  численно равна количеству вещества эквивалентов, содержащегося в 1 л раствора.

Для краткости молярную концентрацию эквивалентов обозначают буквой  $n$ , например,

$$C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = 2 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \text{ или } 2n \text{ HCl.}$$

3) **Титр** – отношение массы растворенного вещества к объему раствора (мл):

$$T = \frac{m_B}{V_P} \text{ или } T = \frac{C_{\text{ЭК}} \cdot M_{\text{ЭК}}}{1000} = \frac{C \cdot M}{1000}, [T] = \text{г/мл}$$

Титр численно равен массе вещества, содержащегося в 1 мл раствора. Обычно значение титра указывается с точностью до 4-го знака после запятой.

4) **Массовая доля** ( $\omega$ ) – отношение массы вещества к массе раствора:

$$\omega_B(\%) = \frac{m_B}{m_P} \cdot 100\%,$$

где

$m_P$  – масса раствора;  $m_P = V \cdot \rho$   
 $m_B$  – масса вещества;  $m_B = \omega \cdot V \cdot \rho$ ,  
 $\rho$  – плотность раствора.

Величина  $\omega$  численно равна массе вещества (г), содержащегося в 100 г раствора.

5) **Моляльность** – отношение количества растворенного вещества к массе растворителя (в кг):

$$C_m = \frac{n_B}{m_S} = \frac{m_B}{M_B \cdot m_S} \text{ или } C_m = \frac{m_B \cdot 1000}{M \cdot m_S}, [C_m] = \text{моль/кг}$$

где  $m_S$  – масса растворителя.

Моляльность численно равна количеству растворенного вещества в 1 кг растворителя.

б) **Молярная доля** – отношение количества вещества одного из компонентов раствора к сумме количеств веществ всех компонентов раствора:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}, \text{ или } x_S = \frac{n_S}{n_B + n_S}, x_B = \frac{n_B}{n_B + n_S}$$

При переходе от массовой доли и моляльности к другим способам выражения концентрации необходимо знать плотность раствора, которая определяется опытным путем при помощи ареометра.

**Ареометр** – предназначен для измерения плотности раствора и представляет собой запаянную стеклянную трубку, расширенная нижняя часть которой заполнена балластом – металлической дробью, залитой слоем смолы, сургуча или другого связывающего вещества с температурой плавления не ниже  $+80^\circ\text{C}$ . На верхней (узкой) части ареометра нанесена шкала, градуированная в единицах плотности ( $\text{кг/м}^3$  или  $\text{г/мл}$ ). Чем меньше плотность жидкости, тем глубже погружается в нее ареометр, поэтому верхние деления шкалы соответствуют наименьшей, а нижние – наибольшей плотности. Показания отсчитываются по нижней части мениска. Зная плотность раствора,

можно в справочной литературе найти массовую долю растворенного вещества.

Существует несколько способов приготовления растворов. Наиболее точным из них является приготовление раствора с использованием фиксанала. Фиксанал – это герметично запаянная стеклянная ампула с точно взятой навеской сухого вещества или точным объемом кислоты. Для того чтобы приготовить раствор, ампулу разбивают при помощи бойков, как это показано на видеоролике.

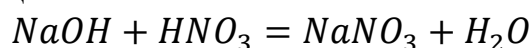
Содержимое количественно переносят в мерную колбу, стенки ампулы промывают дистиллированной водой, затем объем раствора доводят до кольцевой метки на горле колбы.

Таким образом, готовят стандартные растворы, концентрацию которых можно не проверять. В лабораторной практике широко применяется способ приготовления растворов путём растворения навесок твёрдых веществ или разбавления более концентрированных растворов водой. Концентрацию приготовленного таким образом раствора нужно определять.

Для определения концентрации приготовленного раствора используют метод **титрования**. Это метод количественного объемного анализа, основанный на измерении объема раствора с известной концентрацией, затраченного на реакцию с раствором вещества неизвестной концентрации, которую нужно определить.

При титровании к определенному объему исследуемого раствора (аликвоте) небольшими порциями добавляют титрант, или стандартный раствор – раствор с известной концентрацией. Титрование проводят при помощи бюретки, заполненной титрантом до нулевой отметки. **Бюретка** – это стеклянная градуированная трубка с краном, предназначенная для точного измерения объёма приливаемого раствора. Момент титрования, в который достигается стехиометрическая эквивалентность реагирующих веществ, называется **точкой эквивалентности**. Конечную точку титрования – точку эквивалентности, определяют по изменению окраски индикатора.

В зависимости от типа реакции, протекающей при титровании, различают кислотно-основное титрование, окислительно-восстановительное и пр. Для определения концентрации щелочей применяется титрование раствором кислоты. При этом протекает реакция нейтрализации:



По окончании реакции среда становится нейтральной, достигается точка эквивалентности. Добавление одной лишней капли кислоты делает среду слабокислой. Для определения конечной точки титрования

используют кислотно-основные индикаторы, которые представляют собой слабые органические кислоты и основания, способные изменять свою окраску в зависимости от характера среды (кислая, нейтральная, щелочная).

Для оценки кислотности или щелочности среды используют водородный показатель  $pH$  – отрицательный десятичный логарифм концентрации катионов водорода:

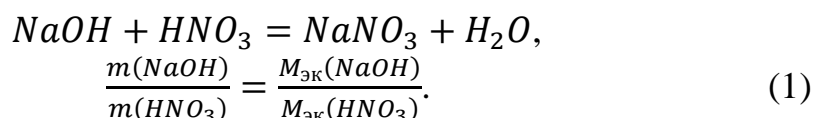
$$pH = -\lg[H^+]$$

Для нейтральной среды  $pH = -\lg[10^{-7}] = 7$ , кислой –  $pH < 7$ , щелочной –  $pH > 7$ .

Величину  $pH$  можно определить различными методами. Быстрое определение  $pH$  можно произвести с помощью специальных реактивов – индикаторов, окраска которых изменяется в зависимости от концентрации катионов водорода. Свойства некоторых индикаторов приведены в таблице.

Индикатор	Интервал $pH$ перехода окраски	Изменение окраски
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,5	Красный - желтый
Лакмус	5,8 – 8,0	Красный - синий
Фенолфталеин	8,3 – 10,0	Бесцветный - малиновый

Для расчета эквивалентной концентрации щелочи применим закон эквивалентов:



Масса вещества ( $m$ ), содержащегося в объеме раствора ( $V$ ), связана с эквивалентной концентрацией раствора ( $C_{эк}$ ) следующим уравнением:

$$m = C_{эк} \cdot M_{эк} \cdot V. \quad (2)$$

Подставим (2) в (1) и получим выражение:

$$V(NaOH) \cdot C_{эк}(NaOH) = V(HNO_3) \cdot C_{эк}(HNO_3). \quad (3)$$

Таким образом, для определения эквивалентной концентрации щелочи необходимо знать концентрацию кислоты и объемы растворов кислоты и щелочи, вступивших в реакцию:

$$C_{эк}(NaOH) = \frac{V(HNO_3) \cdot C_{эк}(HNO_3)}{V(NaOH)}. \quad (4)$$

## 2. Описание работы

Для того чтобы приготовить раствор заданной концентрации, необходимо определить плотность исходного концентрированного раствора и массовую долю щелочи, содержащейся в данном растворе.

### Опыт 1. Определение плотности раствора гидроксида натрия

При помощи ареометра, определяется плотность раствора гидроксида натрия. Показания шкалы фиксируются по нижней части мениска с точностью до сотых. Для упрощения расчетов желательно значение плотности перевести из  $\text{кг/м}^3$  в  $\text{г/мл}$ , учитывая, что  $1000 \text{ кг/м}^3 = 1 \text{ г/мл}$ . Затем, по таблице определяется массовая доля растворенного вещества в исследуемом растворе по соответствующему значению плотности раствора:

$\rho$ , г/мл	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,40	1,50
$\omega$ , %	0	4,65	9,19	13,73	18,25	22,81	27,40	36,99	47,33

Если показания ареометра отличаются от табличных значений плотности, то массовую долю  $\text{NaOH}$  рассчитывают методом интерполяции.

**Метод интерполяции** заключается в определении промежуточного (между табличными) значения искомой величины.

Предположим, что при помощи ареометра определена плотность раствора  $\text{NaOH}$   $\rho_{\text{ЭКСП}} = 1,125 \text{ г/мл}$ . По методу интерполяции расчёт проводят в следующем порядке.

1) Из таблицы плотностей необходимо выписать значения  $\rho$ , меньшее и большее  $\rho_{\text{ЭКСП}}$ , и соответствующие им значения  $\omega$ :

меньшее значение  $\rho_{\text{м}} = 1,10 \text{ г/мл}$ , меньшее значение  $\omega_{\text{м}} = 9,19 \%$ ; большее значение  $\rho_{\text{б}} = 1,15 \text{ г/мл}$ , большее значение  $\omega_{\text{б}} = 13,73 \%$ .

2) Определить разность между табличными значениями плотностей и концентраций:

$$\Delta\rho_{\text{табл}} = \rho_{\text{б}} - \rho_{\text{м}} = 1,15 - 1,10 = 0,05(\text{г/мл}),$$

$$\Delta\omega_{\text{табл}} = \omega_{\text{б}} - \omega_{\text{м}} = 13,73 - 9,19 = 4,54(\%).$$

3) Найти разность между значением плотности, определенной ареометром, и меньшим табличным:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{ЭКСП}} - \rho_{\text{м}} = 1,125 - 1,100 = 0,025(\text{г/мл})$$

4) Составить пропорцию и рассчитать значение  $\Delta\omega$ :

$$\Delta\omega_{\text{табл}} = 4,54(\%) - \Delta\rho_{\text{табл}} = 0,05(\text{г/мл})$$

$$\Delta\omega - \Delta\rho = 0,025(\text{г/мл})$$

5) Найденное число прибавить к меньшему табличному

значению массовой доли и рассчитать массовую долю гидроксида натрия в растворе с плотностью 1,125 г/мл:

$$\omega_{\text{эксн}} = \omega_{\text{м}} + \Delta\omega = 9,19 + 2,27 = 11,46\%$$

## **Опыт 2. Приготовление стандартного раствора азотной кислоты с использованием фиксанала**

Для приготовления раствора необходимо разбить ампулу при помощи бойков.

Уровень жидкости в колбе доводится до метки дистиллированной водой по нижней части мениска. Раствор с эквивалентной концентрацией 0,1н готов и будет использован в опыте «Определение концентрации раствора методом титрования» в качестве **стандартного** раствора.

## **Опыт 3. Приготовление раствора гидроксида натрия заданной концентрации**

Для приготовления раствора, методом разбавления, в соответствии со значениями  $V_p$  и  $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$ , следует вычислить объем исходного концентрированного раствора щелочи, необходимый для приготовления  $V_p$  мл раствора заданной концентрации, массовая доля которого была определена в первом опыте.

### **Пример расчета.**

Задание: Вычислить объем 47%-ного раствора КОН ( $\rho = 1,475$  г/мл), необходимый для приготовления 200 мл 0,1 н раствора.

**Дано:**

$$\omega_1(\text{KOH}) = 47\%$$

$$\rho_1 = 1,475 \text{ г/мл}$$

$$V_2 = 200 \text{ мл (0,2 л)}$$

$$C_{\text{эк},2} = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$V_1 = ?$$

**Решение:**

1) Определим массу чистого КОН, содержащегося в 200 мл 0,1н раствора:

$$C_{\text{эк}} = \frac{m}{M_{\text{эк}} \cdot V};$$

$$m = C_{\text{эк}} \cdot M_{\text{эк}} \cdot V = 0,5\text{н} \cdot 56 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 5,6 \text{ г}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{KOH}) = M / (\text{число } \text{OH}^- \text{ – групп}) = 56 / 1 = 56 \text{ г/моль}$$

2) Определим объем исходного 47%-го раствора, содержащего



5,6 г растворённого вещества:

$$\omega_B = m_B / m_P \cdot 100\%; \quad m_P = V \cdot \rho;$$

$$V_1 = m / (\omega \cdot \rho) = 5,6 / (0,47 \cdot 1,475) = 8,1 \text{ (мл)}.$$

**Ответ:**  $V_1$  (конц. раствора NaOH) = 8,1 мл

При помощи цилиндра на 10 мл необходимо отмерить рассчитанный объем исходного раствора щелочи. Вылейте щелочь в колбу, содержимое которой нужно довести до метки водой, как это было описано в опыте 2.

#### **Опыт 4. Определение концентрации раствора NaOH методом титрования**

Для определения концентрации раствора NaOH соберите установку для титрования как это показано на схеме.



В бюретку выше нулевой отметки налейте приготовленный в опыте 1 стандартный раствор  $HNO_3$  и доведите уровень раствора азотной кислоты в бюретке до нулевой отметки. Уберите стаканчик для слива и поставьте на основание штатива магнитную мешалку.

В коническую колбу для титрования поместите 10 мл раствора NaOH (аликвотную долю), приготовленного в опыте 2, затем добавьте к анализируемому раствору щелочи 2-3 капли индикатора метилового оранжевого и опустите в колбу ротор мешалки. Поставьте колбу с раствором щелочи, окрашенным индикатором, на магнитную мешалку. Включите мешалку.

Титруйте раствор щелочи 0,1 н раствором  $HNO_3$  из бюретки, определите по уровню в бюретке объем кислоты, пошедший на титрование. Повторите опыт еще два раза и вычислите среднее арифметическое значение объема кислоты.

Рассчитайте средний объем кислоты, израсходованный на титрование, и эквивалентную концентрацию щелочи. Сопоставьте концентрацию приготовленного раствора, найденную методом титрования, с заданным значением. Рассчитайте погрешность, допущенную при приготовлении раствора.

### 3. Порядок выполнения работы

#### Опыт 1. Определение плотности раствора гидроксида натрия

1. Определите цену деления шкалы ареометра. Зафиксируйте в отчёте.

2. Определите плотность раствора.

**2.1.** В мерный цилиндр вместимостью 250 мл налейте раствор гидроксида натрия

**2.2.** Опустите в цилиндр ареометр и определите плотность раствора с точностью до сотых. Значение плотности переведите из  $\text{кг/м}^3$  в  $\text{г/мл}$ , учитывая, что  $1000 \text{ кг/м}^3 = 1 \text{ г/мл}$ . Зафиксируйте значение в отчёте.

3. По таблице определите массовую долю растворенного вещества в исследуемом растворе по соответствующему значению плотности раствора. Если показания ареометра отличаются от табличных значений плотности, то массовую долю  $\text{NaOH}$  рассчитайте методом интерполяции. Зафиксируйте значение в отчёте.

#### Опыт 2. Приготовление стандартного раствора азотной кислоты с использованием фиксанала

1. Разбейте ампулу при помощи бойков.

1.1. В горло мерной колбы на 1 л вставьте воронку, поместите в неё боёк.

1.2. Надавив на него одним концом ампулы, проткните ампулу.

1.3. Верхний конец ампулы также разбейте, ударив по нему бойком.

1.4. Вылейте кислоту из ампулы в колбу. Ополосните ампулу дистиллированной водой из промывалки.

2. Доведите уровень жидкости в колбе дистиллированной водой до метки.

2.1. Из промывалки налейте в колбу дистиллированную воду примерно до половины её широкой части и перемешайте раствор.

**2.2.** Долейте воду в колбу чуть ниже метки (~ на 1 см). Снова перемешайте раствор.

2.3. Доведите уровень жидкости в колбе до метки по нижней

части мениска.

### **Опыт 3. Приготовление раствора гидроксида натрия заданной концентрации**

Задание: приготовить 250 мл раствора щёлочи с молярной концентрацией эквивалента  $NaOH$  0,12 (0,12н).

1. Вычислите объём исходного концентрированного раствора щёлочи, массовая доля которого была определена в первом опыте, необходимый для приготовления 250 мл раствора заданной концентрации. Зафиксируйте значение в отчёте.

1.1. При помощи цилиндра на 10 мл отмерьте рассчитанный объём исходного раствора щелочи.

1.2. Вылейте щелочь в колбу на 250 мл. Ополосните цилиндр два раза дистиллированной водой, вылейте воду в ту же колбу.

1.3. Содержимое колбы доведите до метки водой, как это было описано в опыте 2.

### **Опыт 4. Определение концентрации раствора $NaOH$ методом титрования**

1. Соберите установку для титрования как это показано на схеме.

1.1. К штативу прикрепите бюретку, вставьте в неё воронку.

1.2. Под бюретку на основание штатива поставьте стаканчик для слива.

2. В бюретку выше нулевой отметки налейте приготовленный в опыте 2 стандартный раствор  $HNO_3$  с  $C_{эк} = 0,1$  моль/л.

2.1. Откройте кран бюретки и дождитесь, пока вытекающий титрант не вытеснит воздух из носика бюретки.

3. Осторожно открывая и закрывая кран, доведите уровень раствора азотной кислоты в бюретке до нулевой отметки.

4. Уберите стаканчик для слива, поставьте на основание штатива магнитную мешалку.

5. В коническую колбу для титрования поместите 10 мл раствора  $NaOH$  (аликвотную долю), приготовленного в опыте 3.

5.1. Опустите пипетку в колбу с приготовленным в опыте 3 раствором  $NaOH$ .

5.2. При помощи резиновой груши втяните раствор в пипетку до кольцевой метки.

5.3. Перенесите пипетку с раствором в коническую колбу и вылейте в неё раствор.

6. Добавьте к анализируемому раствору щелочи 2–3 капли

индикатора метилового оранжевого и опустите в колбу ротор мешалки.

7. Поставьте колбу с раствором щелочи, окрашенным индикатором, на магнитную мешалку и включите её.

8. Раствор щелочи титруйте 0,1 н раствором  $HNO_3$  из бюретки.

8.1. Откройте кран бюретки и вылейте в колбу с раствором  $NaOH$  примерно 9 мл азотной кислоты.

8.2. Далее приливайте  $HNO_3$  по каплям.

8.3. Проводите титрование до того момента, пока добавление одной капли азотной кислоты вызовет изменение окраски раствора. Как только окраска раствора изменится, прекратите титрование.

9. Определите по уровню в бюретке и зафиксируйте в отчёте объем кислоты, пошедший на титрование.

10. Повторите опыт еще два раза, начиная с пункта 3. Вычислите среднее арифметическое значение объёма кислоты. Зафиксируйте значение в отчёте.

11. Рассчитайте средний объем кислоты, израсходованный на титрование, и эквивалентную концентрацию щелочи по формуле (4). Зафиксируйте значения в отчёте.

12. Сопоставьте концентрацию приготовленного раствора, найденную методом титрования, с заданным значением. Рассчитайте погрешность, допущенную при приготовлении раствора:

$$\eta = \frac{|C_{\text{ЭК}}^{\text{зад.}}(NaOH) - C_{\text{ЭК}}^{\text{эксп.}}(NaOH)|}{C_{\text{ЭК}}^{\text{зад.}}(NaOH)} \cdot 100\%$$

13. Сделайте вывод, ответьте на контрольные вопросы и решите задачу.

### Вопросы для защиты работы

Рассчитайте, какая масса растворённого вещества необходима для приготовления:

- 1) 250 см<sup>3</sup> 0,3406 М раствора сульфата калия;
- 2) 300 см<sup>3</sup> 0,1231 М раствора нитрата бария;
- 3) 200 см<sup>3</sup> 0,1023 М раствора серной кислоты;
- 4) 250 см<sup>3</sup> 0,2006 М раствора гидроксида натрия;
- 5) 150 см<sup>3</sup> 0,1005 М раствора сульфата натрия;
- 6) 220 см<sup>3</sup> 0,3612 М раствора хлорида алюминия;
- 7) 130 см<sup>3</sup> 0,1113 М раствора нитрата кальция;
- 8) 210 см<sup>3</sup> 0,1038 М раствора карбоната калия;
- 9) 325 см<sup>3</sup> 0,2015 М раствора фосфата натрия;
- 10) 250 см<sup>3</sup> 0,2045 М раствора сульфата аммония.

## Лабораторная работа №5

### Ионообменные реакции

**Целью работы** является проведение ионообменных реакций в водных растворах и изучение особенностей их протекания.

### 1. Теоретический материал

Вещества, растворы или расплавы которых содержат ионы и проводят электрический ток, называются электролитами. Поведение электролитов в растворе описывает теория электролитической диссоциации, основные положения которой были сформулированы шведским химиком С. Аррениусом в 1887 г.:

1. вещества-электролиты полностью или частично диссоциируют в растворах на ионы;
2. растворы электролитов электропроводны.

Состояние диссоциированного электролита в растворе количественно характеризуется степенью и константой диссоциации. Степень диссоциации ( $\alpha$ ) равна отношению числа частиц распавшихся на ионы к начальному числу частиц:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{нач}}}$$

По значению  $\alpha$  электролиты условно подразделяют на сильные ( $\alpha \geq 30\%$ ), средней силы ( $3\% < \alpha < 30\%$ ) и слабые ( $\alpha \leq 3\%$ ). Степень диссоциации зависит от природы электролита, его концентрации, температуры.

Сильными электролитами являются почти все соли, кроме  $CdCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $Fe(SNC)_3$ ,  $Pb(CH_3COO)_2$ , некоторые неорганические кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$  и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_3$  и др. К слабым электролитам относится большинство органических и неорганических кислот, а также гидроксиды *p*- и *d*-металлов.

Процесс диссоциации электролитов средней силы и слабых является обратимым и к нему применим закон действующих масс. Электролитическая диссоциация бинарного электролита  $KA$  записывается уравнением:  $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$ , для которого можно записать в общем виде выражение константы диссоциации:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

где  $[KA]$  – равновесная молярная концентрация.

Из выражения (1) следует, что чем больше концентрация ионов, образовавшихся при диссоциации, тем больше величина константы диссоциации.  $K_d$  зависит от природы электролита, температуры и не зависит от концентрации компонентов. Значения констант диссоциации приведены в справочниках. Электролиты с константой диссоциации больше  $10^{-2}$  считаются сильными.

### Диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах

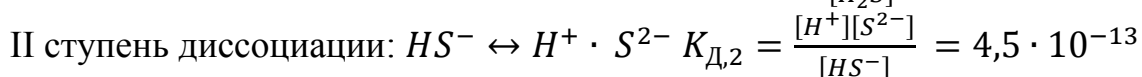
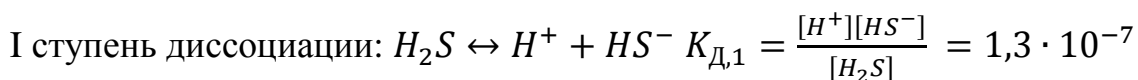
В соответствии с теорией электролитической диссоциации С. Аррениуса вещества можно классифицировать по кислотно-основному типу в зависимости от вида их диссоциации в водных растворах.

1. **Кислоты** диссоциируют в воде с образованием катионов водорода (катионов гидроксония  $H_3O^+$ ) и анионов кислотных остатков. Например:



Максимальное число катионов водорода, образующихся при диссоциации кислоты, определяет её основность. Сильные одноосновные кислоты ( $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $HI$  и др.) диссоциируют полностью и их состояние в водных растворах не следует характеризовать при помощи  $K_d$  ( $K_d \rightarrow \infty$ ).

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, последовательно отщепляя катионы водорода, причем, каждая ступень диссоциации характеризуется определённой константой диссоциации:



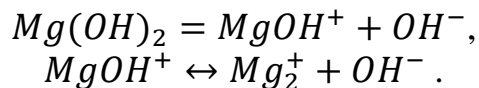
Каждая последующая ступень диссоциации протекает менее глубоко, чем предыдущая, отсюда, значение константы диссоциации по первой ступени больше, чем по второй и т. д.

2. **Основания** диссоциируют в водных растворах с образованием катионов металла и гидроксид-ионов:



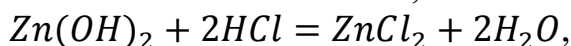
Сильные основания (щелочи –  $NaOH$ ,  $KOH$  и др.) диссоциируют полностью и их состояние в водных растворах также не следует характеризовать при помощи  $K_d$ .

Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:

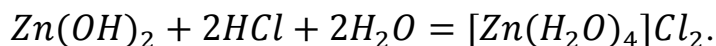


Ступенчатой диссоциацией объясняется способность многоосновных кислот образовывать кислые соли  $KHSO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ , а многокислотных оснований – основные соли, например:  $Cu(OH)NO_3$ ,  $Mg(OH)Br$ .

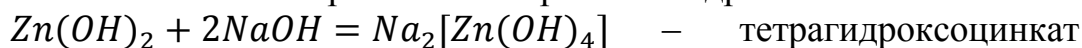
3. Среди нерастворимых гидроксидов выделяют амфотерные, способные взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами.



или с учетом образования аквакомплекса:



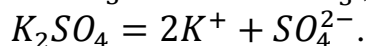
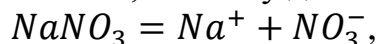
Способность амфотерных гидроксидов взаимодействовать со щелочами объясняется образованием прочных гидроксокомплексов:



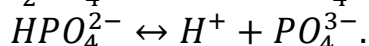
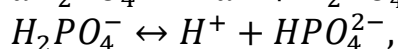
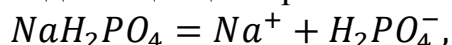
натрия.

Примерами амфотерных гидроксидов являются:  $Cr(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_4$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Be(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Sn(OH)_2$ .

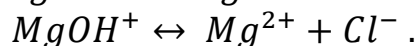
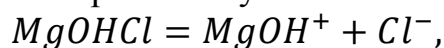
4. Соли при электролитической диссоциации образуют катионы металлов и анионы. В зависимости от типа соли: средней ( $NaNO_3$ ), кислой ( $NaH_2PO_4$ ) или основной ( $CuOHNO_3$ ), процесс диссоциации протекает по-разному. Средние соли, как правило, являются сильными электролитами, поэтому диссоциируют необратимо:



Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато, причем вторая и последующие ступени диссоциации протекают обратимо:



Равновесие в последних двух ступенях смещено влево, поэтому диссоциацией по второй и третьей ступени можно пренебречь.



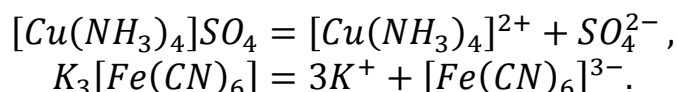
### Комплексные соединения

Комплексные соединения – это соединения сложного состава, состоящие из более простых частиц (ионов, молекул), способных к

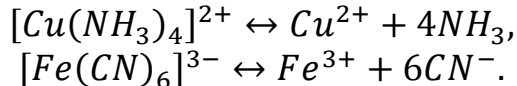
самостоятельному существованию в кристаллическом состоянии или в растворе, например:  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$  и т. д.

Объяснение природы комплексных соединений, их строения дает координационная теория, основные положения которой были сформулированы швейцарским химиком А. Вернером. Комплексные соединения состоят из двух сфер: внутренней ( $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ) и внешней ( $SO_4^{2-}$ ,  $K^+$ ). Центром симметрии комплекса, или внутренней координационной сферы, вокруг которого координируются все остальные частицы, может быть атом или катион, который называется комплексообразователем ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Частицы, молекулы или ионы, непосредственно химически связанные с комплексообразователем, называются лигандами ( $NH_3$ ,  $CN^-$ ). Цифрой обозначается координационное число, которое является характеристикой комплексообразователя. В приведенных примерах координационные числа, соответственно, равны 4 и 6.

Комплексные соединения в растворе диссоциируют ступенчато, причем, диссоциация на внутреннюю и внешнюю сферу происходит необратимо:



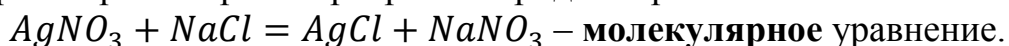
Внутренняя координационная сфера диссоциирует обратимо:



### Ионообменные реакции

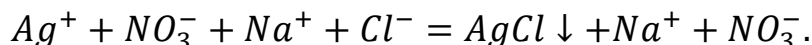
Между электролитами в водных растворах протекают реакции обмена ионами – реакции ионного обмена. Ионообменные реакции в водных растворах могут протекать как обратимо, так и практически необратимо до конца. Причинами протекания необратимых реакций может быть образование малорастворимых, газообразных, а также малодиссоциирующих веществ. В связи с этим различают три вида ионообменных реакций:

1) Реакции, протекающие с образованием малорастворимых веществ. Запишем уравнение реакции, протекающей при смешивании водных растворов нитрата серебра и хлорида натрия:

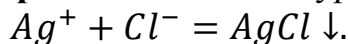


Представим данное уравнение в молекулярно-ионном виде и запишем **полное** ионное уравнение реакции, учитывая, что малорастворимых вещества практически не диссоциируют на ионы:

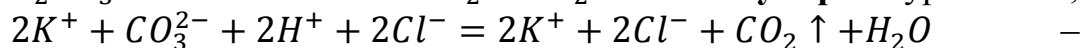
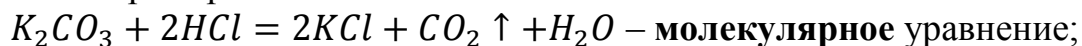




Сократим одинаковые ионы, находящиеся в разных частях уравнения, и запишем **сокращенное** ионное уравнение:



2) Реакции, протекающие с образованием газообразных веществ. Например:

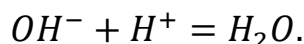
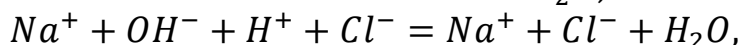
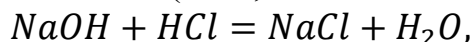


**полное** ионное уравнение;

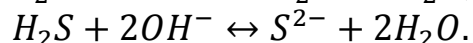
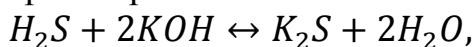


Реакция протекает необратимо, поскольку углекислый газ выводится из сферы реакции.

3) Реакции, протекающие с образованием малодиссоциирующих веществ (вода, комплексные соединения):



В **обратимых** реакциях равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых или наиболее слабых электролитов:



Равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита – воды.

### Количественное описание состояния равновесия в растворах электролитов

1) **Ионное произведение воды ( $K_\omega$ ).**

Диссоциация воды:  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$

характеризуется константой равновесия:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

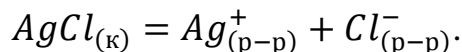
Молярная концентрация воды постоянна:  $[H_2O] = \text{const.}$

Отсюда:  $K_\omega = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ .

Величина  $K_\omega$  называется **ионным произведением воды**.

2) **Произведение растворимости (ПР).**

Малорастворимые электролиты находятся в равновесии с ионами в растворе:



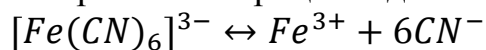
Так как система "малорастворимое вещество – раствор" является гетерогенной, то соответствующая константа равновесия не зависит от концентрации твердого компонента (концентрация твердого вещества условно считают равной 1) и имеет вид:

$$K = [Ag^+][Cl^-] = ПР(AgCl).$$

Значения произведений растворимости приведены в справочниках. Например,  $ПР(AgCl) = 1,7 \cdot 10^{-10}$ . Чем меньше значение ПР, тем меньше концентрация образующихся ионов в растворе, а, следовательно, меньше его растворимость.

### 3) Константа нестойкости ( $K_H$ ).

Устойчивость комплексного соединения в растворе характеризуете константой равновесия, которая называется константой нестойкости ( $K_H$ ). Для обратимого процесса диссоциации комплекса:



выражение  $K_H$  записывается в общем виде в соответствии с законом действующих масс:

$$K_H = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}$$

Значения констант нестойкости являются справочными величинами.

## 2. Описание работы

Ознакомьтесь с расположением реактивов в лабораторном штативе. В каждой ячейке штатива под определенным номером находится капельница с раствором вещества, формула которого написана на поверхности капельницы. Внизу справа находятся капельницы с растворами кислот ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$  и др.), а также щелочь –  $NaOH$ . Концентрированные растворы кислот, щелочи, раствор аммиака ( $NH_3 \cdot H_2O$  или условно  $NH_4OH$ ), хлорная ( $Cl_2$ , аq), бромная ( $Br_2$ , аq) и йодная ( $I_2$ , аq) вода хранятся в вытяжном шкафу.

Для того чтобы налить раствор в пробирку, поднесите к ней капельницу и нажмите несколько раз на её поверхность. При каждом нажатии вытекает одна капля раствора. В верхней части штатива расположены ёмкости с кристаллическими веществами ( $Na_2SO_3$ ,  $FeSO_4$ ). После проведения эксперимента все реактивы необходимо вернуть на свои места.

**Оборудование:** штатив с реактивами, пробирки.

### 3. Порядок выполнения работы

#### Опыт 1. Получение малорастворимых оснований

1.1. В три пробирки внесите по 5 капель растворов хлорида железа (III), сульфата меди (II) и хлорида никеля (II).

1.2. В каждую пробирку добавьте по 2 капли раствора гидроксида натрия. Наблюдайте выпадение осадков.

1.3. Зафиксируйте в отчёте:

- 1) Цвет полученных малорастворимых оснований.
- 2) Уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.
- 3) Вывод об общем способе получения малорастворимых оснований.

#### Опыт 2. Получение амфотерных гидроксидов

2.1. В пробирку поместите 10 капель раствора хлорида хрома (III).

2.2. Добавьте 2 капли раствора гидроксида натрия. Наблюдайте выпадение осадка.

2.3. Полученный осадок разделите на две части. В одну пробирку с осадком добавьте избыток  $NaOH$  (2 капли), в другую – 5 капель соляной кислоты. Наблюдайте растворение осадка в обеих пробирках.

2.4. Зафиксируйте в отчёте:

- 1) Цвет гидроксида хрома (III).
- 2) Уравнение реакции получения гидроксида хрома (III) в молекулярном и ионном виде.
- 3) Уравнение реакции взаимодействия гидроксида хрома (III) с  $HCl$  и  $NaOH$ , с учётом того, что в последнем случае образуется комплексная соль гексагидроксохромат (III) натрия.
- 4) Вывод о химических свойствах амфотерных гидроксидов.

#### Опыт 3. Получение малорастворимых кислот

3.1. В пробирку поместите 10 капель раствора силиката натрия и добавьте такое же количество капель концентрированного раствора соляной кислоты. Образуется золь кремниевой кислоты.

3.2. Через некоторое время наблюдайте образование студенистой массы, золь переходит (коагулирует) в гель кремниевой кислоты.

3.3. Переверните пробирку и убедитесь в образовании геля.

3.4. Зафиксируйте в отчёте:

- 1) Уравнение реакции получения кремниевой кислоты  $H_2SiO_3$  (данная формула кислоты условна, так как кремниевые кислоты имеют сложный состав, который может быть выражен общей формулой

$xSiO_2 \cdot yH_2O$ ) в молекулярном и ионном виде.

#### **Опыт 4. Получение малорастворимых солей**

4.1. В две пробирки поместите по 5 капель раствора нитрата свинца (II).

4.2. В одну пробирку добавьте 2 капли раствора йодида калия, в другую – столько же серной кислоты. Наблюдайте выпадение осадков.

4.3. Зафиксируйте в отчёте:

- 1) Цвет полученных малорастворимых солей.
- 2) Уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.
- 3) Вывод об общем способе получения малорастворимых солей.

4.4. Для подтверждения собственного вывода получите из имеющихся в штативе реактивов хромат бария и сульфид свинца (II).

4.5. Зафиксируйте в отчёте:

- 1) Цвет полученных солей.
- 2) Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

#### **Опыт 5. Ионообменные реакции с образованием газообразных продуктов**

5.1. В пробирку поместите 5 капель раствора карбоната натрия и добавьте 3 капли раствора соляной кислоты. Наблюдайте выделение пузырьков газа.

5.2. Поднесите к отверстию пробирки влажную универсальную индикаторную бумагу. Наблюдайте за изменением её окраски.

5.3. Зафиксируйте в отчёте:

- 1) Цвет индикаторной бумаги.
- 2) Значение  $pH$  ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH = 7$ ).
- 3) Характер среды (кислая, нейтральная, щелочная).
- 4) Уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

5.4. В другую пробирку поместите 5 капель раствора хлорида аммония и добавьте 3 капли раствора  $NaOH$ .

5.5. Нагрейте пробирку в пламени спиртовки.

5.6. Поднесите к отверстию пробирки влажную универсальную индикаторную бумагу. Наблюдайте за изменением её окраски.

5.7. Зафиксируйте в отчёте:

- 1) Цвет индикаторной бумаги.
- 2) Значение  $pH$  ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH = 7$ ).
- 3) Характер среды (кислая, нейтральная, щелочная).
- 4) Уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

#### **Опыт 6. Получение комплексных соединений**

6.1. В пробирку поместите 5 капель раствора нитрата серебра и добавьте 1 каплю раствора аммиака. Наблюдайте выпадение осадка оксида серебра.

6.2. Добавьте избыток раствора аммиака. Наблюдайте растворение осадка вследствие образования растворимого комплексного основания:  $[Ag(NH_3)_2]OH$ .

6.3. Зафиксируйте в отчёте:

1) Уравнение реакции получения оксида серебра в молекулярном и ионном виде (гидроксид серебра неустойчив и разлагается на соответствующий оксид и воду).

2) Уравнение реакции взаимодействия оксида серебра с раствором аммиака в молекулярном и ионном виде.

6.4. В пробирку внесите 5 капель раствора хлорида железа (III) и добавьте 1 каплю раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Наблюдайте выпадение осадка берлинской лазури –  $KFe[Fe(CN)_6]$ .

6.5. Зафиксируйте в отчёте:

1) Уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

2) Номенклатурное название желтой кровяной соли.

6.6. В пробирку внесите 5 капель раствора сульфата железа (II) и добавьте 1 каплю раствора красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Наблюдайте выпадение осадка турнбулевой сини –  $KFe[Fe(CN)_6]$ .

6.7. Зафиксируйте в отчёте:

1) Уравнения реакции в молекулярном и ионном виде.

2) Номенклатурное название красной кровяной соли.

### **Опыт 7. Ионообменные реакции между кислотами и основаниями (реакции нейтрализации)**

7.1. В пробирку налейте 10 капель раствора  $NaOH$  и добавьте 2 капли индикатора метилового оранжевого.

7.2. К окрашенному раствору щелочи по каплям приливайте раствор соляной кислоты до изменения окраски.

7.3. Зафиксируйте в отчёте:

1) Уравнения реакции в молекулярном и ионном виде.

2) Номенклатурное название красной кровяной соли.

### **Опыт 8. Смещение равновесия ионообменных реакций**

8.1. В пробирку внесите 5 капель раствора хромата калия. Добавьте 2 капли раствора нитрата серебра, наблюдайте выпадение осадка хромата серебра.

8.2. К содержимому пробирки добавьте 3 капли раствора сульфида натрия. Наблюдайте за изменением цвета осадка.

8.3. Зафиксируйте а отчёте:

- 1) Цвет хромата и сульфида серебра.
- 2) Уравнение реакции получения хромата серебра в молекулярном и ионном виде.
- 3) Уравнение реакции получения сульфида серебра из хромата серебра в молекулярном и ионном виде.
- 4) Исходя из значения произведений растворимости хромата серебра и сульфида серебра, обоснуйте возможность смещения гетерогенного равновесия.

### Вопросы для защиты работы

Какие из приведенных пар веществ реагируют между собой в растворе практически до конца? Составьте уравнения реакций в молекулярной, полной ионной (ионно-молекулярной) и сокращенной ионной формах.

- 1)  $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow \dots$ ;  $FeCl_2 + KOH \rightarrow \dots$ ;
- 2)  $AlCl_3 + KOH \rightarrow \dots$ ;  $CaCl_2 + AgNO_3 \rightarrow \dots$ ;
- 3)  $Zn(OH)_2 + KOH \rightarrow \dots$ ;  $Na_2CO_3 + CaCl_2 \rightarrow \dots$ ;
- 4)  $FeS + HCl \rightarrow \dots$ ;  $ZnSO_4 + Na_2S \rightarrow \dots$ ;
- 5)  $ZnCl_2 + NaOH \rightarrow \dots$ ;  $CaCO_3 + HNO_3 \rightarrow \dots$ ;
- 6)  $AlCl_3 + Na_3PO_4 \rightarrow \dots$ ;  $HCl + Na_2CO_3 \rightarrow \dots$ .

Какие из приведенных ниже веществ реагируют практически до конца:

- 7) соляная кислота и нитрат серебра; сульфид калия и нитрат натрия;
- 8) серная кислота и хлорид натрия; хлорид бария и сульфат алюминия;
- 9) сульфат натрия и гидроксид бария; гидроксид калия и серная кислота;
- 10) азотная кислота и гидроксид калия; хлорид натрия и гидроксид калия? Ответ обоснуйте, приведя уравнения реакций ионного обмена в молекулярном, полном и сокращённом ионном виде.

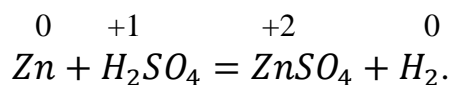
## Лабораторная работа №6

### Окислительно-восстановительные реакции

**Целью работы** является проведение окислительно-восстановительных реакций и изучение особенностей их протекания.

#### 1. Теоретический материал

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции, при протекании которых происходит изменение степеней окисления элементов. Например:



Вещество, в состав которого входит элемент, понижающий свою степень окисления в ходе реакции, называется **окислителем**. Вещество, в состав которого входит элемент, повышающий свою степень окисления при протекании реакции, называется **восстановителем**. В приведенной реакции Zn является восстановителем, а серная кислота – окислителем.

#### Степень окисления

**Степень окисления** – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что все связи являются ионными. Степени окисления могут быть положительными, отрицательными или равными нулю, причём знак ставится перед числом:  $-1$ ,  $-2$ ,  $+3$  (в отличие от заряда иона, где знак ставится после числа). Для того чтобы определить степень окисления элемента в соединении, нужно помнить, что алгебраическая сумма степеней окисления элементов с учётом числа их атомов в молекуле (формульной единице вещества) равна нулю. Например, для расчета степени окисления марганца в соединении  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  составим уравнение, учитывая, что степень окисления калия равна  $+1$ , а кислорода  $-2$ :

$$2(+1) + x + 4(-2) = 0.$$

Отсюда  $x=+6$ .

Характерные степени окисления элементов можно определить исходя из их расположения в Периодической системе (ПС). Элементы, расположенные в первых трёх группах (главных подгруппах) ПС, имеют постоянную степень окисления, которая совпадает с номером группы. Например,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  проявляют в соединениях степень окисления  $+1$ ;  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$  – элементы второй группы – проявляют степень окисления  $+2$ ; степень окисления элементов третьей группы  $\text{B}$ ,  $\text{Al}$  и т.д. в

соединениях равна +3, кроме *Tl*.

Для p-элементов набор характерных степеней определяется следующими правилами: **высшая** степень окисления совпадает с номером группы; **низшая** степень окисления равна номеру группы минус 8, **промежуточные** степени окисления обычно равны четным числам для элементов групп с четными номерами и нечетным числам – для элементов групп с нечетными номерами.

Характерные степени окисления элементов главных подгрупп приведены в таблице:

I группа		II группа		III группа		IV группа	
<b>Li</b>	+1	<b>Be</b>	+2	<b>B</b>	+3	<b>C</b>	-4, +2, +4
<b>Na</b>	+1	<b>Mg</b>	+2	<b>Al</b>	+3	<b>Si</b>	-4, +2, +4
<b>K</b>	+1	<b>Ca</b>	+2	<b>Ga</b>	+3	<b>Ge</b>	-4, +2, +4
<b>Rb</b>	+1	<b>Sr</b>	+2	<b>In</b>	+3	<b>Sn</b>	+2, +4
<b>Cs</b>	+1	<b>Ba</b>	+2	<b>Tl</b>	+3, +1	<b>Pb</b>	+2, +4
V группа				VI группа			
<b>N</b>	-3, -2, -1, +2, +3, +4, +5			<b>O</b>	-2, -1, +1, +2		
<b>P</b>	-3, +1, +3, +5			<b>S</b>	-2, +4, +6		
<b>As</b>	-3, +3, -5			<b>Se</b>	-2, +4, +6		
<b>Sb</b>	-3, +3, +5			<b>Te</b>	-2, +4, +6		
<b>Bi</b>	+3, +5			<b>Po</b>	+2, +4		
VII группа							
				<b>F</b>	-1		
				<b>Cl</b>	-1, +1, +3, +5, +7		
				<b>Br</b>	-1, +1, +3, +5, +7		
				<b>I</b>	-1, +1, +3, +5, +7		
				<b>At</b>	-1, +1, +3, +5		

Как видно из таблицы, исключениями являются 4 элемента, для которых характерен отличительный набор степеней окисления: *H, O, F, N*.

**Водород** в большинстве соединений проявляет степень окисления +1, но в гидридах (соединениях водорода с металлами) его степень



окисления равна  $-1$ , например,



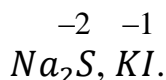
Для **кислорода** характерной степенью окисления является  $-2$ , но возможны  $-1$  (в пероксидах, например,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), положительные степени окисления  $+1$  и  $+2$  ( $\text{O}_2\text{F}_2$  и  $\text{OF}_2$ ).

Единственным элементом-неметаллом, для которого характерна постоянная степень окисления  $-1$  в соединениях, является **фтор**.

Самый разнообразный набор степеней окисления характерен для **азота**: от  $-3$  до  $+5$ .

Элементов побочных подгрупп (*d*-металлы) могут проявлять различные степени окисления.

Знание возможных степеней окисления элементов позволяет предсказать роль соединений в окислительно-восстановительных реакциях. Если в состав соединения входит элемент в высшей степени окисления, то это соединение в ОВР будет являться только окислителем. Например, в соединении  $\text{KMnO}_4$  марганец имеет степень окисления  $+7$  – это его высшая степень окисления, следовательно, перманганат калия в окислительно-восстановительных превращениях будет окислителем. Если в состав соединения входит элемент в низшей степени окисления, то вещество будет проявлять восстановительные свойства:



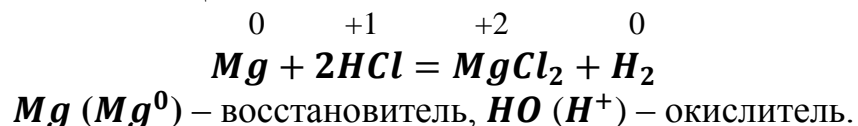
Окислительно-восстановительной двойственностью свойств будут обладать соединения, в которых степень окисления элемента промежуточная.

Вещества-окислители				
+7	+6	+6	+5	+4
$\text{KMnO}_4$ ,	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$	$\text{HNO}_3$	$\text{PbO}_2$
Вещества-восстановители				
0	0	-1	-2	-3
Al	Ca	KI	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{NH}_3$
Вещества, обладающие окислительно-восстановительной двойственностью свойств				
0	+3	+4		
S	$\text{CaNO}_2$	$\text{MnO}_2$		

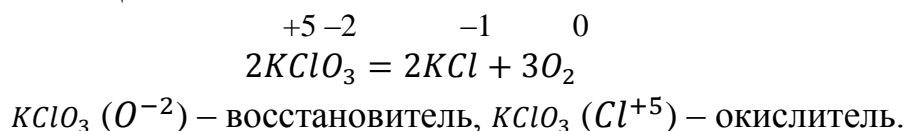
## Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают 4 типа окислительно-восстановительных реакций.

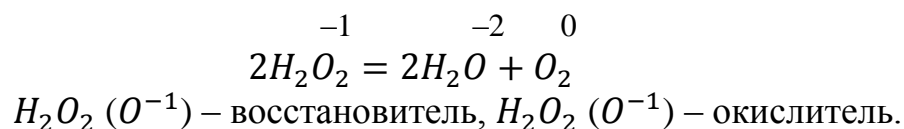
1. **Межмолекулярные ОВР** – это реакции, в которых окислителем и восстановителем являются разные элементы, входящие в состав различных веществ:



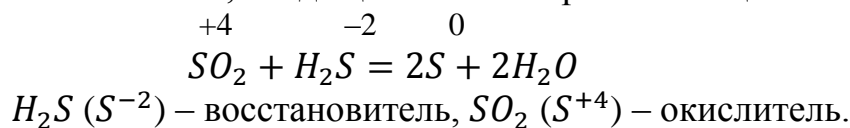
2. **Внутримолекулярные ОВР** – это реакции, в которых окислителем и восстановителем являются разные элементы, входящие в состав одного вещества:



3. **Реакции диспропорционирования** – это реакции, в которых окислению и восстановлению подвергается один и тот же элемент, в промежуточной степени окисления, входящий в состав одного вещества:



4. **Реакции контрдиспропорционирования** – это реакции, в которых происходит выравнивание различных степеней окисления одного и того же элемента, входящего в состав разных веществ:



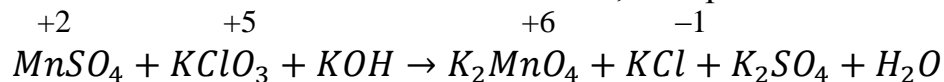
### Расстановка коэффициентов в ОВР

Одним из способов уравнивания ОВР является метод электронного баланса, предложенный в 1916 г. русским ученым Л.В. Писаржевским. Согласно этому подходу, изменение степеней окисления в ОВР обусловлено отдачей электронов восстановителем и присоединением их окислителем. Однако реально метод электронного баланса применим лишь к электрохимическим процессам, в которых действительно

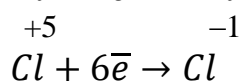
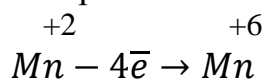
происходит принятие и отдача электронов на электродах. Вместе с тем, электроны все же указываются в уравнениях баланса из соображений сохранения заряда.

Для того чтобы уравнивать окислительно-восстановительную реакцию методом электронного баланса, необходимо провести следующую последовательность действий:

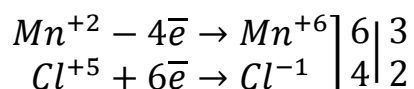
- 1) Определить степени окисления элементов, которые их изменяют:



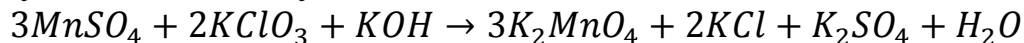
- 2) Составить уравнения электронного баланса



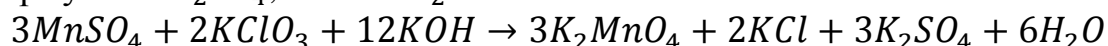
- 3) Найти коэффициенты (дополнительные множители) при окислителе и восстановителе так, чтобы число принятых электронов окислителем равнялось числу отданных электронов восстановителем:



- 4) Найденные коэффициенты подставить в уравнение реакции перед формулами соответствующих веществ:



- 5) Уравнивать число атомов S, K и H в левой и правой частях уравнения, подставив соответствующие коэффициенты перед формулами  $K_2SO_4$ ,  $KOH$  и  $H_2O$ :



Для проверки правильности расстановки коэффициентов необходимо подсчитать число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

## 2. Описание работы

Для проведения работы используется микроаналитический метод, поэтому опыты проводятся в аналитических пробирках. Для краткости и наглядности описания эксперимента сведения о последовательности действий приведены в виде таблиц, в которых указаны формулы веществ, используемых в опыте, их агрегатное состояние или концентрация растворов, а также порядок их смешивания.

### Принятые обозначения:

**к** – кристаллическое вещество;  
**р-р** – раствор;  
**м-шп** – микрошпатель;  
**конц.** – концентрированный.

При выполнении эксперимента вносите вещества в порядке, который указан в таблицах.

**Оборудование:** штатив с реактивами, пробирки, колба Вюрца, капельная воронка, газоотводная трубка, лучина, цилиндр стеклянный, штатив, спиртовка.

### 3. Порядок выполнения работы

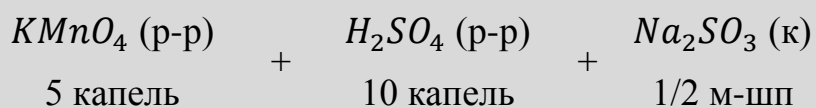
#### Реакции межмолекулярного окисления-восстановления

#### Опыт 1. Окислительные свойства $KMnO_4$ в разных средах

В перманганате калия марганец находится в высшей степени окисления +7, поэтому  $KMnO_4$  в ОВР проявляет только окислительные свойства, которые зависят от рН среды, в которой протекает окислительно-восстановительная реакция. Наиболее сильные окислительные свойства  $KMnO_4$  проявляет в кислой среде, в которой он восстанавливается до  $Mn^{2+}$ . В нейтральной среде восстановление происходит до  $Mn^{4+}$ , при этом образуется нерастворимый  $MnO_2$ . В наименьшей степени окислительные свойства  $KMnO_4$  проявляет в щелочной среде, в которой он восстанавливается до  $Mn^{6+}$ , образуя манганат калия

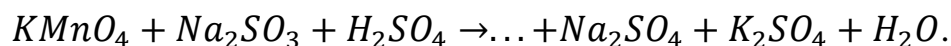


1.1. Проведите реакцию:



1.2. Опишите наблюдения.

1.3. Вставьте недостающую формулу продукта в уравнение реакции:

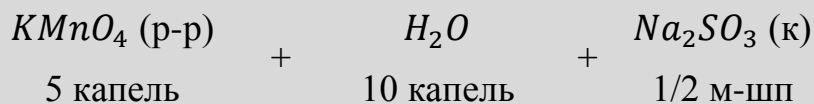


1.4. Уравняйте реакцию методом электронного баланса.

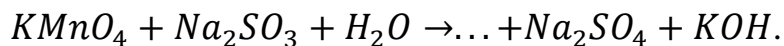
1.5. Укажите окислитель и восстановитель.

1.6. Укажите тип ОВР.

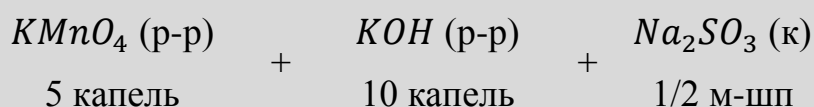
1.7. Проведите реакцию:



- 1.8. Опишите наблюдения.  
 1.9. Вставьте недостающую формулу продукта в уравнение реакции:



- 1.10. Уравняйте реакцию методом электронного баланса.  
 1.11. Укажите окислитель и восстановитель.  
 1.12. Укажите тип ОВР.  
 1.13. Проведите реакцию:



- 1.14. Опишите наблюдения.  
 1.15. Вставьте недостающую формулу продукта в уравнение реакции:

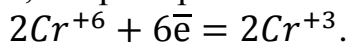


- 1.16. Уравняйте реакцию методом электронного баланса.  
 1.17. Укажите окислитель и восстановитель.  
 1.18. Укажите тип ОВР.

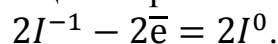
## Опыт 2. Окислительные свойства $K_2Cr_2O_7$

Дихромат калия является одним из самых распространенных окислителей. В ходе восстановления оранжевая окраска дихромата калия изменяется на ярко-зелёную, которая характерна для соединений  $Cr^{3+}$ .

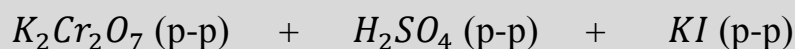
При уравнивании реакций с участием дихромата калия или подобных соединений, в состав которых входят 2 атома одного и того же элемента ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $Cl_2$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ), необходимо учитывать следующую особенность составления уравнений баланса. В уравнении электронного баланса записывается удвоенное число атомов данного элемента с указанием степени окисления, например:



Для простых веществ, молекулы которых состоят из двух атомов, уравнение записывается следующим образом:



- 2.1. Проведите реакцию:



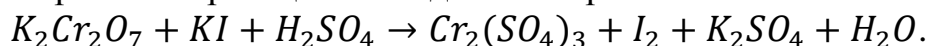
5 капель

10 капель

1 капля

2.2. Опишите наблюдения. Объясните изменение окраски раствора в ходе реакции.

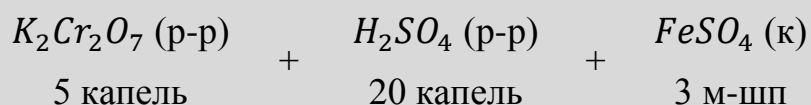
2.3. Уравняйте реакцию методом электронного баланса.



2.4. Укажите окислитель и восстановитель.

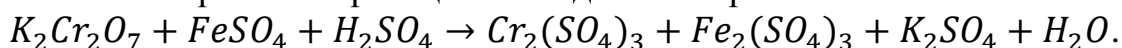
2.5. Укажите тип ОВР.

2.6. Проведите реакцию:



2.7. Опишите наблюдения.

2.8. Уравняйте реакцию методом электронного баланса.



2.9. Укажите окислитель и восстановитель.

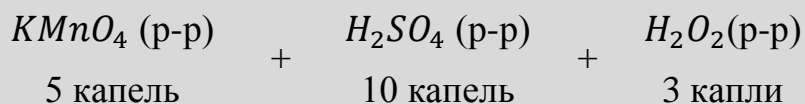
2.10. Укажите тип ОВР.

### Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода

В молекуле пероксида водорода атомы кислорода находятся в промежуточной, степени окисления  $-1$ . Поэтому  $H_2O_2$  может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. В ОВР пероксид водорода восстанавливается с образованием воды, процесс окисления  $H_2O_2$  приводит к образованию газообразного кислорода.

Окислительно-восстановительная активность  $H_2O_2$  зависит от его концентрации. Пероксид водорода в 20%-ном растворе является довольно сильным окислителем, в более разбавленных растворах окислительная активность  $H_2O_2$  уменьшается, но в любом случае, пероксид водорода является более сильным окислителем, чем восстановителем. Восстановительные свойства пероксид проявляет по отношению к таким окислителям, как  $KMnO_4$ ,  $PbO_2$ .

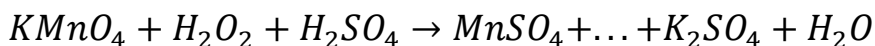
3.1. Проведите реакцию:



3.2. Опишите наблюдения.

3.3. Вставьте формулу недостающего продукта в уравнение

реакции:

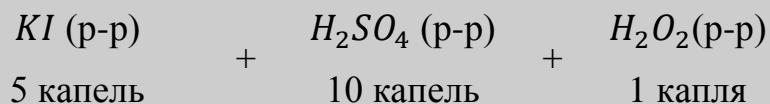


3.4. Уравняйте реакцию методом электронного баланса.

3.5. Укажите окислитель и восстановитель.

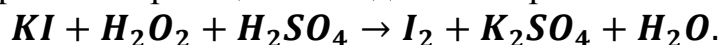
3.6. Укажите тип ОВР.

3.7. Проведите реакцию:



3.8. Опишите наблюдения.

3.9. Уравняйте реакцию методом электронного баланса.



3.10. Укажите окислитель и восстановитель.

3.11. Укажите тип ОВР.

### Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления

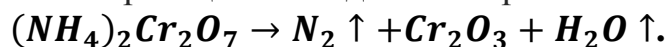
#### Опыт 4. Термическое разложение дихромата аммония

Примером реакции внутримолекулярного окисления-восстановления является термическое разложение дихромата аммония. В  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  азот находится в своей низшей степени окисления  $-3$ , а хром – в высшей  $+6$ . При нагревании дихромат аммония начинает интенсивно разлагаться. Внешне процесс разложения напоминает извержение вулкана.

4.1. В фарфоровую чашку насыпьте горкой кристаллический дихромат аммония. В пламени спиртовки зажгите лучину и прикоснитесь к соли.

4.2. Опишите наблюдения.

4.3. Уравняйте реакцию методом электронного баланса.



4.4. Укажите окислитель и восстановитель.

4.5. Укажите тип ОВР.

### Реакции диспропорционирования

#### Опыт 5. Разложение пероксида водорода в присутствии катализатора

5.1. Налейте раствор пероксида водорода в пробирку до половины её объема. Насыпьте несколько кристалликов  $MnO_2$ . Наблюдайте бурное выделение кислорода. Для того, чтобы доказать образование кислорода, внесите в пробирку тлеющую лучину.

- 5.2. Опишите наблюдения.
- 5.3. Уравняйте реакцию методом электронного баланса.  

$$\mathbf{H_2O_2 \rightarrow O_2 \uparrow + H_2O.}$$
- 5.4. Укажите окислитель и восстановитель
- 5.5. Укажите тип ОВР.

### Вопросы для защиты работы

- Среди веществ – хлорид железа (II), хлорид железа (III), металлическое железо, сероводород, сульфит натрия, серная кислота – укажите восстановитель, окислитель и вещество с окислительно-восстановительной двойственностью.
- Определите стехиометрические коэффициенты в реакциях:  

$$H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 = S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$MnO_2 + KClO_3 + KOH = K_2MnO_4 + KCl + H_2O$$
 Укажите в них окислитель, восстановитель и среду.
- Укажите уравнения реакции: межмолекулярной, внутримолекулярной и диспропорционирования; в уравнении реакции диспропорционирования определите стехиометрические коэффициенты:  

$$Cl_2 + NaOH = NaCl + NaClO_3 + H_2O$$

$$Cl_2 + K_2MnO_4 = KCl + KMnO_4$$

$$KClO_3 = KCl + O_2$$

$$Zn + HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + N_2 + H_2O$$



## Лабораторная работа №7

### Гидролиз солей

**Целью работы** является определение типа гидролиза различных солей, определение влияния внешних условий на полноту гидролиза и расчет степени и константы гидролиза.

### 1. Теоретический материал

При растворении большинства солей в воде наблюдается изменение водородного показателя (рН) раствора – среда из нейтральной (рН~7 для чистой воды) становится кислой (рН<7) или щелочной (рН>7). Изменение среды раствора происходит в результате гидролиза (от греч. «гидра» – вода, «лизис» – разлагать, расщеплять) – обменного взаимодействия ионов соли с молекулами воды, в результате которого в растворе накапливаются ионы  $H^+$  (или  $H_3O^+$ , обуславливают кислую среду раствора, рН<7) или  $OH^-$  (обуславливают щелочную среду раствора, рН>7). Причиной ослабления и разрыва связи  $H-OH$  в молекулах воды является эффект поляризации связи: под действием электростатического поля ионов соли степень ионности ковалентной связи  $H-OH$  увеличивается, связь становится менее прочной и разрывается. Поляризация связи зависит от поляризующего действия катионов соли или поляризуемости анионов. Чем меньше радиус и больше заряд катиона, тем больше его поляризующее действие (например,  $Be^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), и наоборот. Таким образом, соли бериллия, алюминия, железа подвергаются гидролизу по катиону (присоединяют гидроксид-ион  $OH^-$ ), а соли натрия, калия, бария – нет. С другой стороны, сильно поляризуемые анионы ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $ClO^-$ ) также подвергаются гидролизу (присоединяют ион водорода  $H^+$ ). Как видно из приведенных примеров, все эти ионы образуют слабые основания ( $Be(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ) или слабые кислоты ( $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2SiO_3$ ,  $H_2S$  и др.).

Таким образом, гидролиз соли протекает по тому иону, которому соответствует слабое основание или кислота. Другая важная особенность – гидролиз является обратимым процессом, т.е. возможно смещение равновесия (усиление или подавление гидролиза) при введении в раствор сильных кислот или оснований, при большом разбавлении (в соответствии с принципом Ле Шателье). Третья особенность – гидролиз протекает ступенчато, поэтому многозарядные катионы или анионы гидролизуются в несколько ступеней, число которых равно величине их

заряда. Например, катион  $Al^{3+}$  гидролизуется в три ступени, т.е. присоединяет последовательно три гидроксид иона из молекул воды:  $Al^{3+} + H - OH \rightarrow AlOH^{2+} + H^+$  (1-я ступень), и т.д. Продукт гидролиза – слабый электролит – на ионы не распадается. Обычно протекает первая ступень гидролиза.

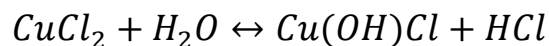
По признаку силы кислот или оснований, образующих соли, можно условно выделить несколько типов гидролиза.

**1. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой** ( $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaBr_2$ ,  $NaClO_4$ ,  $KI$  и др.). Катионы этих солей обладают слабым поляризующим действием, а анионы – слабо поляризуются, поэтому их взаимодействие с молекулами воды не приводит к разрыву связи  $H - OH$ . Среда растворов этих солей является нейтральной (pH~7):



**2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой** ( $CuCl_2$ ,  $FeSO_4$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NH_4NO_3$  и др.). Катионы таких солей обладают большим поляризующим действием и взаимодействуют с молекулами воды, присоединяя гидроксогруппу (гидролиз по катиону). При этом в растворе накапливаются ионы водорода и среда становится кислой. Например:

1 ступень:



– молекулярное уравнение,



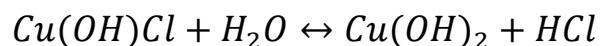
– полное ионное уравнение,



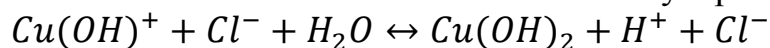
– сокращенное ионное уравнение.

Продукт реакции по 1-й ступени – хлорид гидроксомеди (II) (основная соль).

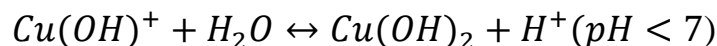
2 ступень:



– молекулярное уравнение,



– полное ионное уравнение,

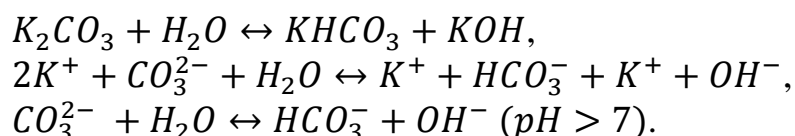


– сокращенное ионное уравнение.

Усилить гидролиз (смещение равновесия в сторону продуктов) можно добавлением в раствор щелочи, ослабить – добавлением кислоты (смещение равновесия в сторону исходных веществ).

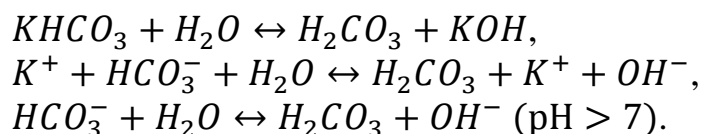
**3. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой** ( $Na_2SO_3$ ,  $Ba(NO_2)_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Li_3PO_4$ ,  $NaCN$ ,  $KCO$ ,  $Na_2S$  и др.). Анионы этих солей хорошо поляризуемы и взаимодействуют с молекулами воды, присоединяя ион водорода (гидролиз по аниону). В растворе накапливаются гидроксид-ионы, что и обуславливает его щелочную среду. Например:

1 ступень:



Продукт реакции по 1-й ступени – гидрокарбонат калия (кислая соль).

2 ступень:

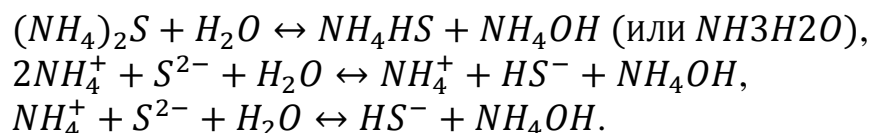


Усилить гидролиз можно путем введения в раствор кислоты, ослабить – введением щелочи.

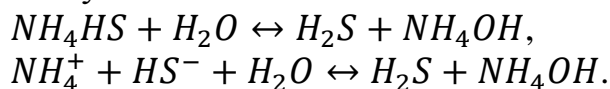
#### **4. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой.**

**4.1. Растворимые соли** (фактически – только соли аммония:  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2S$  и др.) гидролизуются и по катиону, и по аниону. Например:

1 ступень:



2 ступень:



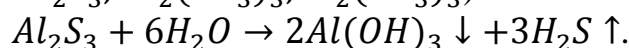
pH раствора в этом случае можно оценить путем сравнения  $K_d$  основания и кислоты:

$$K(NH_4OH) = 1,77 \cdot 10^{-5}, K_1(H_2S) = 1,1 \cdot 10^{-7}, K_2(H_2S) = 3,63 \cdot 10^{-12}.$$

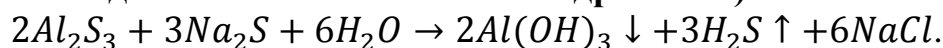
Из этих данных следует, что кислота является более слабой, чем основание, поэтому среда раствора будет слабощелочной. Поскольку продукты гидролиза являются летучими (в данном случае аммиак и сероводород), равновесие гидролиза смещено вправо (в сторону

продуктов) и концентрация растворов таких солей при длительном хранении уменьшается.

4.2. Некоторые **нерастворимые соли**, разлагающиеся водой необратимо ( $Al_2S_3$ ,  $Cr_2S_3$ ,  $Fe_2(CO_3)_3$ ,  $Al_2(CO_3)_3$ ):



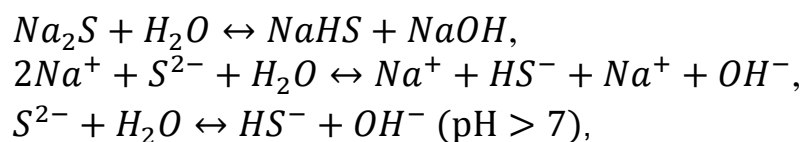
Эти соли невозможно получить в водном растворе по обменной реакции, поскольку они гидролизуются в момент образования (такой случай иногда называют **совместным гидролизом**):



Количественными характеристиками гидролиза являются **степень гидролиза  $h$**  и **константа гидролиза  $K_r$** .

Например, для раствора сульфида натрия выражение константы гидролиза можно получить следующим образом:

1 степень:



$$K_r = \frac{[OH^-] \cdot [HS^-]}{[S^{2-}]}$$

(равновесная концентрация воды в растворе  $[H_2O]=const$  и в выражение  $K_r$  не входит). Домножим числитель и знаменатель на  $[H^+]$ :

$$K_r = \frac{[OH^-] \cdot [HS^-] \cdot [H^+]}{[S^{2-}] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_{H_2S,2}}$$

где  $K_w$  – ионное произведение воды ( $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$  при 25 °C),  $K_{H_2S,2}$  – константа диссоциации  $H_2S$  по второй ступени (1-й ступени гидролиза соответствует 2-я ступень диссоциации).

Степень и константу гидролиза для различных типов гидролиза можно рассчитать по формулам:

$$h = \frac{[H^+]}{C_{соли}} \text{ гидролиз по катиону, среда раствора – кислая;}$$

$$h = \frac{[OH^-]}{C_{соли}} \text{ – гидролиз по аниону, среда раствора – щелочная,}$$

где  $[H^+]$  – концентрация ионов  $H^+$ ,  $[OH^-]$  – концентрация ионов  $OH^-$ ;

$$K_r = \frac{K_w}{K_{осн}} \text{ – гидролиз по катиону (соль образована слабым}$$

основанием и сильной кислотой);

$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}}$  – гидролиз по аниону (соль образована сильным основанием и слабой кислотой);

$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}$  – гидролиз и по катиону, и по аниону (соль образована слабым основанием и слабой кислотой),

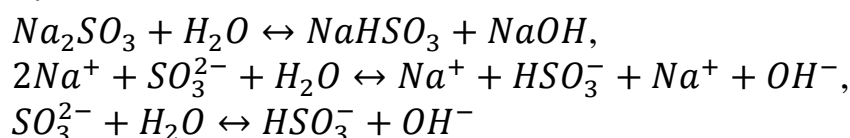
где  $K_w$  – ионное произведение воды ( $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$  при  $25^{\circ}\text{C}$ ),  $K_{\text{кисл}}$  и  $K_{\text{осн}}$  – константы диссоциации слабых кислоты и основания соответственно. По приведенным формулам можно рассчитать теоретическое значение  $K_{\Gamma, \text{теор}}$ .

Константа и степень гидролиза связаны соотношением:  $K_{\Gamma} = C_{\text{соли}} \cdot h^2$  (это уравнение аналогично закону разбавления Освальда). По этой формуле можно рассчитать опытное значение  $K_{\Gamma}$  по известному значению рН раствора.

**Пример.** Определите константу и степень гидролиза сульфита натрия в 0,01 М растворе, рассчитайте рН этого раствора (учитывайте только 1-ю степень гидролиза).

**Решение.** Соль  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  образована сильным основанием и слабой кислотой, следовательно, гидролиз будет протекать по аниону. Запишем уравнения гидролиза:

1 степень:



При расчете  $K_{\Gamma}$  нужно учитывать, что 1-й ступени гидролиза соответствует 2-я ступень диссоциации кислоты:  $\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$  (именно  $\text{HSO}_3^-$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  -анионы присутствуют в уравнениях гидролиза). Справочное значение  $K_2(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,23 \cdot 10^{-7}$ . Рассчитаем константу гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл},2}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,23 \cdot 10^{-7}} = 8,13 \cdot 10^{-8}$$

Степень гидролиза равна:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{8,13 \cdot 10^{-8}}{0,01}} = 0,0029 \text{ (или } 0,29\%).$$

Для определения рН раствора рассчитаем концентрацию  $\text{OH}^-$

ионов:

$$[OH^-] = h \cdot C_{\text{соли}} = 0,01 \cdot 0,0029 = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Гидроксильный показатель равен:

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(2,9 \cdot 10^{-5}) = 4,54.$$

Водородный и гидроксильный показатели связаны соотношением:

$$pH + pOH = 14.$$

Отсюда  $pH = 14 - pOH = 14 - 4,54 = 9,46$  (среда раствора щелочная).

## 2. Описание работы

При выполнении качественных опытов необходимо определить приблизительные значения pH растворов солей при помощи универсальной индикаторной бумаги, составить уравнения гидролиза. В опыте, связанном с расчетом константы и степени гидролиза соли в растворе с известной концентрацией, точное значение pH нужно будет определить при помощи pH-метра и далее проводить расчеты по приведенным выше формулам.

pH-метр представляет собой прибор, позволяющий определить точное значение pH раствора. По принципу работы pH-метр является милливольтметром с высоким входным сопротивлением. Величину pH раствора определяют при помощи стеклянного электрода, рабочей частью которого является шарик из тонкого стекла специального состава. Внутри электрода залит раствор соляной кислоты, в который погружена серебряная проволока, покрытая слоем  $AgCl$ . При погружении электрода в раствор ионы из раствора адсорбируются на поверхности стекла и образуют заряженный слой, что приводит к возникновению потенциала на электроде, величина и знак которого зависит от состава раствора. Рабочий электрод используют в паре с электродом сравнения, который имеет постоянный потенциал (например, хлорсеребряный электрод  $Ag/AgCl/KCl_{\text{нас}}$  имеет потенциал 0,22 В относительно стандартного водородного электрода). pH-метр фиксирует разность потенциалов рабочего электрода и электрода сравнения. Шкала pH-метра предварительно градуируется по стандартным буферным растворам, pH которых известен.

## 3. Порядок выполнения работы

### Опыт 1. Определение pH растворов солей

В шесть пробирок налейте выданные растворы солей и погружая в

них полоски универсальной индикаторной бумаги определите приблизительные значения рН растворов. Значение рН определяйте по изменению цвета бумаги при помощи стандартной шкалы окраски универсального индикатора в зависимости от кислотности среды. Результаты занесите в таблицу, запишите уравнения гидролиза солей (по 1-й ступени) в молекулярном и ионном виде.

<b>№ пробирки: 1</b> Раствор соли: <b><i>KI</i></b>		
<b>pH</b>	Тип гидролиза соли (по катиону или по аниону)	Уравнения гидролиза (в молекулярной и ионной формах)
<b>№ пробирки: 2</b> Раствор соли: <b><i>BaCl<sub>2</sub></i></b>		
<b>pH</b>	Тип гидролиза соли (по катиону или по аниону)	Уравнения гидролиза (в молекулярной и ионной формах)
<b>№ пробирки: 3</b> Раствор соли: <b><i>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i></b>		
<b>pH</b>	Тип гидролиза соли (по катиону или по аниону)	Уравнения гидролиза (в молекулярной и ионной формах)
<b>№ пробирки: 4</b> Раствор соли: <b><i>NH<sub>4</sub>Cl</i></b>		
<b>pH</b>	Тип гидролиза соли (по катиону или по аниону)	Уравнения гидролиза (в молекулярной и ионной формах)
<b>№ пробирки: 5</b> Раствор соли: <b><i>Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></i></b>		
<b>pH</b>	Тип гидролиза соли (по катиону или по аниону)	Уравнения гидролиза (в молекулярной и ионной формах)
<b>№ пробирки: 6</b> Раствор соли: <b><i>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S</i></b>		
<b>pH</b>	Тип гидролиза соли (по катиону или по аниону)	Уравнения гидролиза (в молекулярной и ионной формах)

### **Опыт 2. Необратимый гидролиз**

В две пробирки налейте раствор сульфата алюминия, добавьте в одну из них раствор сульфида аммония, во вторую – раствор карбоната натрия. Отметьте выделение пузырьков газа и образование осадка в обеих пробирках. Определите, какие продукты образуются в каждой из пробирок. Запишите уравнения реакций. Объясните, почему состав продуктов не соответствует таковому в случае, если бы эти реакции были обычными реакциями ионного обмена.

### Опыт 3. Факторы, влияющие на протекание гидролиза

а) Влияние силы кислот и оснований, образующих соль, на степень ее гидролиза.

В две пробирки налейте растворы сульфита и карбоната натрия, в две другие – хлориды алюминия и магния (растворы должны быть одинаковой концентрации). Определите рН растворов, заполните таблицу.

№ пробирки: 1      Раствор соли: $Na_2SO_3$		
рН	Тип гидролиза соли (по катиону или по аниону)	Уравнения гидролиза (по 1-й ступени, в молекулярной и ионной формах)
№ пробирки: 2      Раствор соли: $Na_2CO_3$		
рН	Тип гидролиза соли (по катиону или по аниону)	Уравнения гидролиза (по 1-й ступени, в молекулярной и ионной формах)
№ пробирки: 3      Раствор соли: $AlCl_3$		
рН	Тип гидролиза соли (по катиону или по аниону)	Уравнения гидролиза (по 1-й ступени, в молекулярной и ионной формах)
№ пробирки: 4      Раствор соли: $MgCl_2$		
рН	Тип гидролиза соли (по катиону или по аниону)	Уравнения гидролиза (по 1-й ступени, в молекулярной и ионной формах)

Сделайте вывод о влиянии силы кислот и оснований на значение рН растворов солей, а следовательно – и на степень их гидролиза. Укажите причину этого влияния.

б) Влияние температуры на полноту гидролиза.

Налейте в пробирку раствор хлорида железа (III) и определите рН раствора. Затем нагревайте раствор в пламени спиртовки в течение 5 мин и после охлаждения раствора снова определите его рН. Наблюдаются ли изменения в растворе (окраска, прозрачность) после нагревания? Запишите уравнения гидролиза в соответствии с наблюдениями, дайте пояснения.



в) *Влияние разбавления раствора на полноту гидролиза.*

В пробирку налейте раствор хлорида сурьмы и добавляйте в него дистиллированную воду по каплям. Отметьте, в какой момент в растворе наблюдаются изменения. Запишите уравнения гидролиза дистиллированную воду по каплям. Отметьте, в какой момент в растворе наблюдаются изменения. Запишите уравнения гидролиза соли до разбавления ее раствора водой и после разбавления. Объясните наблюдения.

г) *Смещение равновесия гидролиза.*

В пробирку налейте дистиллированную воду и внесите в нее один микрошпатель кристаллов хлорида олова (II). Осадок на дне пробирки является основной солью. Для ее растворения добавьте в раствор несколько капель концентрированной соляной кислоты. Объясните наблюдения, запишите уравнения реакций.

**Опыт 4. Определение константы и степени гидролиза**

При помощи рН-метра определите значения рН растворов хлорида аммония концентрацией 0,1 М и 0,001 М. По данным измерений вычислите концентрацию гидроксид-ионов  $[OH^-]$  в растворах, рассчитайте степень гидролиза  $h$  и константу гидролиза  $K_r$  используя формулы, приведенные в теоретической части. Сравните значение  $K_r$ , вычисленное через степень гидролиза, со значением  $K_{r,теор}$ , рассчитанным с использованием справочных данных (константа диссоциации гидроксида аммония, необходимая для расчета, приведена в теоретической части). Заполните таблицу.

№ п/п	$C(NH_4Cl)$ , моль/л	$pH$	$pOH$	$[OH^-]$ , моль/л	$h$	$K_r$	$K_{r,теор}$
1	0,1						
2	0,001						

Сделайте вывод о влиянии концентрации соли на степень гидролиза и опытное значение константы гидролиза. Отличаются ли опытные и теоретические значения константы гидролиза? Приведите объяснения.

## Вопросы для защиты работы

1. Запишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной молекулярно-ионной форме и укажите характер среды для следующих солей: а)  $Na_2S$ ; б)  $CuSO_4$ ; в)  $NaCl$ ; г)  $KCN$ .

2. Какую реакцию имеют растворы солей нитрата цинка, сульфата алюминия, карбоната калия, нитрата калия? Ответ подтвердите ионно-молекулярными и молекулярными уравнениями гидролиза солей.

3. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций, протекающих при сливании растворов: а) нитрата алюминия и сульфида натрия; сульфата хрома и карбоната натрия.

4. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде: а) хлорида хрома (II); б) цианида калия; в) нитрата меди (II); г) ацетата лития.

5. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза, происходящие при смешивании следующих пар растворов: а) нитрата хрома (III) и сульфида натрия; б) сульфата меди (II) и карбоната калия.

6. Какие из солей:  $NaBr$ ,  $Na_2S$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CoCl_2$  подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей.

7. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей  $Na_3PO_4$ ,  $K_2S$ ,  $CuSO_4$ ,  $ZnCl_2$ ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

8. Почему растворы солей  $KF$  и  $K_2S$  имеют щелочную, а растворы  $ZnSO_4$  и  $NH_4NO_3$  кислую реакцию? Ответ подтвердите ионно-молекулярными и молекулярными уравнениями реакций гидролиза.

9. Как будут действовать на изменение окраски универсального индикатора растворы солей  $K_2S$ ,  $KI$ ,  $CuSO_4$ ,  $Cd(NO_3)_2$ ? Ответ подтвердите уравнениями гидролиза этих солей.

10. Запишите уравнения реакций гидролиза и укажите характер среды для растворов следующих солей: а) сульфита натрия; б) хлорида меди (II); в) карбоната калия; г) сульфата калия; д) хлорида железа (III).

Учебное издание

## **Химия**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химия» для студентов всех форм обучения, обучающихся по направлению 20.03.01 «Техносферная безопасность», 15.03.01 «Машиностроение», 22.03.02 «Металлургия»

*Составитель*  
РОДЗЕВИЧ Александр Павлович

**Отпечатано в Издательстве ЮТИ ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати \_\_. \_\_. 202\_ г. Формат 60x84/16 Бумага «Снегурочка».  
Печать CANON. Усл. печ.л. 1,04. Уч-изд. л. 0,47.  
Заказ \_\_\_\_\_. Тираж 30 экз.



**Издательство**

Юргинский технологический институт (филиал)  
Томского политехнического университета