

Министерство образования Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по общей химии
для студентов всех специальностей

*Одобрено
редакционно-издательским советом
Саратовского государственного
технического университета*

Саратов 2003

Цель работы: изучить влияние различных факторов (концентрации и температуры) на скорость химической реакции, ознакомиться с равновесным состоянием и факторами, влияющими на его смещение.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Скорость химических реакций

Химическая кинетика - учение о закономерностях протекания химических реакций. Кинетика рассматривает две важные и взаимосвязанные характеристики реакций: скорость и механизм, знание которых позволяет управлять реакциями, выбрать оптимальные условия для их протекания.

Скорость химической реакции определяется числом столкновений активных реагирующих частиц, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций), или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций), приводящих к образованию нового вещества. *За скорость химической реакции принимают изменение молярной концентрации вещества за единицу времени в единице реакционного пространства.* При этом безразлично, какие из реагирующих веществ выбирать для наблюдения за скоростью, так как они связаны между собой одним уравнением реакции. Например, молярная концентрация одного реагирующего вещества в момент времени τ_1 равна C_1 , а в момент времени τ_2 равна C_2 , тогда средняя скорость данной реакции

$$v_{\text{ср.}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \text{ моль / л} \cdot \text{с} . \quad (1)$$

Молярная концентрация показывает, сколько молей вещества содержится в 1 литре раствора или объема газовой смеси, время измеряется в секундах.

Чтобы вычислить скорость реакции, нужно знать, как изменилась концентрация одного из реагирующих веществ за определенный промежуток времени. Чем меньше интервал времени, тем ближе экспериментально найденная скорость к истинной, то есть к скорости в данный момент. Скорость реакции всегда положительная величина, поэтому дробь берется со знаком минус в том случае, когда изучают изменение концентрации исходного вещества при реакции ($C_2 < C_1$; $\Delta C < 0$).

Для определения скорости процесса можно выбрать реакцию, для которой появление определенного количества продукта фиксируется визуально, например, получение осадков. Таким образом, промежуток времени от момента слива растворов до появления осадка обратно пропорционален скорости реакции, поэтому $1/\Delta\tau$ называется относительной скоростью реакции.

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{1}{\Delta \tau} , \quad (2)$$

где $\Delta\tau$ - промежуток времени от начала опыта до появления осадка. Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, условий

протекания реакции: концентрации, температуры, присутствия катализатора. Она зависит также и от других причин:

- от давления (в случае реакций с участием газов, так как с изменением давления изменяется концентрация);
- от освещения;
- от степени измельчения для реакции с участием твердых веществ.

Зависимость скорости реакции от концентрации. Закон действия масс

Эта зависимость была открыта двумя норвежскими учеными – Гульдбергом и Вааге в 1867 году и русским ученым Бекетовым и названа законом действия масс: ***при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степени, равной коэффициенту перед веществом в уравнении реакции.***

Для реакции $aA + bB = mM + nN$ закон действия масс имеет вид:

$$v = kC_A^a \cdot C_B^b \quad \text{или} \quad v = k[A]^a[B]^b, \quad (3)$$

где C_A или $[A]$ - концентрация вещества А, моль/л;

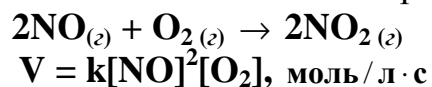
C_B или $[B]$ - концентрация вещества В, моль/л (в дальнейшем в методических указаниях используется второй способ обозначения концентрации);

a и b – коэффициенты в уравнении реакции;

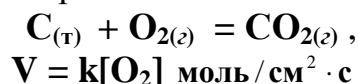
k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости.

Если принять, что $[A]=[B]=1$ моль/л, то $V=k$, то есть константа скорости k численно равна скорости реакции, если концентрации реагирующих веществ равны единице. Поэтому величина k зависит от природы реагирующих веществ, температуры и действия катализатора, а от концентрации не зависит и остается постоянной при данной температуре в течение всей реакции.

Рассмотрим пример гомогенной химической реакции:



В гетерогенной системе "газ – твердое вещество" взаимодействие веществ возможно лишь на поверхности раздела фаз. В этом случае концентрация твердого вещества остается постоянной в единице поверхности и входит в константу скорости реакции, а скорость реакции зависит лишь от концентрации газообразного вещества. Например:



При столкновении молекул реагирующих веществ взаимодействие происходит только в том случае, если соударяющиеся частицы обладают энергией, достаточной для разрыва связи в молекулах и преодоления сил взаимного отталкивания их электронных оболочек. Такие молекулы называют активными.

Энергия, необходимая для разрыва связей в молекулах реагирующих веществ и для преодоления сил отталкивания электронных оболочек молекул или атомов реагирующих веществ, называется энергией активации и обозначается $E_{\text{акт.}}$.

Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа

Количественная зависимость скорости реакции от температуры выражается эмпирическим **правилом Вант-Гоффа** (1884 г.): **при повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций возрастает в 2-4 раза, а при понижении температуры на 10°C скорость реакции во столько же раз уменьшается.**

Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10°C , называется **температурным коэффициентом скорости** (γ).

$$\gamma = \frac{V_{t^{\circ}+10^{\circ}}}{V_{t^{\circ}}}, \quad (4)$$

Для большинства реакций это отношение колеблется в пределах от 2 до 4.

Скорость реакции V_{t_2} при любой температуре t_2° можно вычислить по формуле

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5)$$

где γ – температурный коэффициент;

t_1° – начальная температура;

t_2° – конечная температура;

v_{t_2} – скорость реакции при t_2° ;

v_{t_1} – скорость реакции при t_1° .

ПРИМЕР 1. Во сколько раз увеличится скорость химического процесса, если температура в системе повысилась с 80°C до 110°C , т.е. на 30° при температурном коэффициенте $\gamma=3$?

Решение.
$$V_{110^{\circ}\text{C}} = V_{80^{\circ}\text{C}} \cdot 3^{\frac{110-80}{10}} = V_{80^{\circ}\text{C}} \cdot 3^3 = V_{80^{\circ}\text{C}} \cdot 27$$

Ответ. При повышении температуры с 80° до 110°C скорость реакции увеличится в 27 раз.

С изменением температуры изменяется константа скорости. Поэтому зависимость скорости реакции от температуры можно выразить через отношение константы скорости при $(t^{\circ} + 10^{\circ})$ к константе скорости при t°

$$\gamma = \frac{k_{t^{\circ}+10^{\circ}}}{k_t}, \quad (6)$$

Более точно зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT}, \quad (7)$$

где k – константа скорости реакции;

A – предэкспоненциальный множитель (зависящий от природы вещества);
 E_A – энергия активации, Дж/моль;
 R – универсальная газовая постоянная, 8,3143 Дж/моль К;
 e – основание натурального логарифма (2,718)

В химической кинетике часто пользуются уравнением Аррениуса в логарифмической форме

$$\ln k = - E_A / RT + \ln A. \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что зависимость константы скорости от температуры, построенная в координатах $\ln k - 1/T$, линейна (рис.1) Эта зависимость позволяет определить энергию активации реакции E_A по тангенсу угла наклона прямой и предэкспоненциальный множитель A по отрезку, отсекаемому на оси ординат, когда $1/T=0$

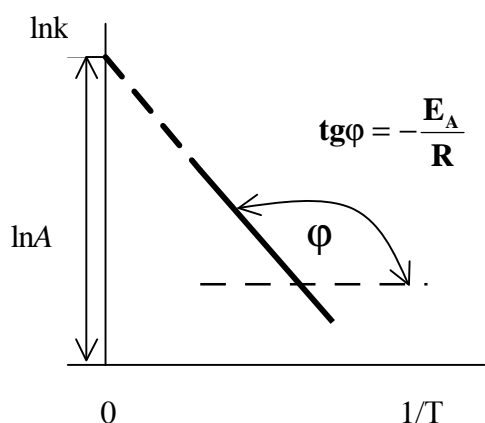


Рис.1. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры

Чем больше величина энергии активации, тем меньше доля активных частиц, столкновение между которыми ведет к химической реакции, то есть тем меньше константа скорости. Таким образом, экспоненциальный фактор $e^{-E/RT}$ выражает долю частиц от их общего числа, обладающих достаточным запасом энергии для протекания процесса в случае их столкновения.

Столь резкое влияние температуры на скорость реакции объясняется увеличением относительного количества активных частиц и увеличением числа столкновений между ними, что ведет к увеличению скорости реакции.

Химическое равновесие и его смещение

Все химические процессы делятся на два типа: обратимые и необратимые.

Обратимые реакции в одних и тех же условиях идут в двух противоположных направлениях (\rightleftharpoons), а необратимые – в одном (\Rightarrow). К необратимым относятся реакции, сопровождающиеся выделением газа, образованием осадка, или малодиссоциирующих веществ (например, воды), устойчивых комплексов, а также очень большим выделением тепла.

Большинство реакций являются обратимыми. Например,



Реакцию, идущую справа налево (в данном случае – образование HI), принято считать прямой, а реакцию, идущую слева направо (в данном случае – разложение HI) – обратной.

Реакция смеси эквимольных количеств (1:1) газообразных водорода и

иода при нагревании в закрытом сосуде до 356°C идет до тех пор, пока не образуется 80% того количества иодистого водорода, которое должно образоваться по уравнению (9). Остальные 20% остаются в виде H_2 и I_2 независимо от длительности нагревания.

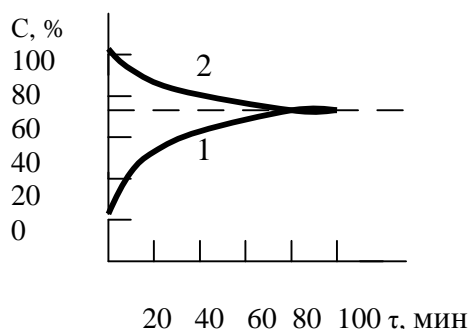


Рис. 2. Изменение концентрации реагентов в системе $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{r})}$ при 720°C :
1 - образование HI;
2 - распад HI

В первый момент времени скорость прямой реакции $v_{\text{пр.}}$ будет наибольшей, скорость обратной $V_{\text{обр.}}$ – равна нулю (рис.2). С течением времени концентрации H_2 и I_2 уменьшаются, концентрация HI увеличивается, происходит уменьшение скорости прямой реакции и увеличение скорости обратной реакции. Наконец, наступает момент, когда скорость прямой и обратной реакций становятся равными. С этого времени концентрации всех веществ перестают изменяться, скорость образования HI равна скорости его разложения. Наступает химическое равновесие.

Таким образом, с точки зрения химической кинетики, химическое равновесие – это такое состояние обратимой реакции, при котором скорости прямой и обратной реакции равны: $V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$

Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются **равновесными**. Соотношение между равновесными концентрациями не зависит от того, какие вещества берут в качестве исходных (например, H_2 и I_2 или HI), то есть к состоянию равновесия можно подойти с обеих сторон (рис.2)

Константа химического равновесия

Выведем константу равновесия для обратимых химических реакций (в общем виде)



Применим закон действия масс и запишем выражения скорости прямой и обратной реакций:

- скорость прямой реакции: $V_{\text{пр.}} = k_1[\text{A}]^a[\text{B}]^b \quad (11)$

- скорость обратной реакции: $V_{\text{обр.}} = k_2[\text{N}]^n[\text{M}]^m \quad (12)$

- в состоянии равновесия: $V_{\text{пр.}} = V_{\text{обр.}}$, т.е. $k_1[\text{A}]^a[\text{B}]^b = k_2[\text{N}]^n[\text{M}]^m \quad (13)$

Переносим постоянные величины (константы скорости) в левую часть равенства, а переменные (концентрации) – в правую часть равенства, т.е. записываем данное равенство в виде пропорции:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{N}]^n \cdot [\text{M}]^m}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} . \quad (14)$$

Так как величины k_1 и k_2 в определенных условиях постоянны, то и отношение их тоже будет постоянной величиной для данной системы. Её обозначают K и называют **константой равновесия**.

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[N]^n \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (15)$$

В выражение константы входят равновесные концентрации веществ, взятые в степенях, равных коэффициентам перед веществом в уравнении реакции.

Константа равновесия отражает глубину протекания процесса. Чем больше величина константы равновесия, тем выше концентрация продуктов реакции в момент равновесия, т.е. тем полнее протекает реакция.

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ, но не зависит от присутствия катализатора, так как он в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции. Влияние других факторов (концентрации веществ, давления газов и температуры) на величину константы равновесия мы разберем ниже на конкретных примерах

Рассмотрим вывод выражения константы равновесия на конкретных примерах.

ПРИМЕР 2. Для реакции: $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$
 $V_{\text{пр}} = k_1[N_2][H_2]^3$; $V_{\text{обр.}} = k_2 [NH_3]^2$. Если $V_{\text{пр}} = V_{\text{обр.}}$, то $k_1[N_2][H_2]^3 = k_2[NH_3]^2$,
 константа химического равновесия будет равна $K_{\text{равн.}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$.

Если в реакции участвуют твердые вещества (гетерогенная система), то концентрация их не входит в выражение скорости реакции (т.к. остается постоянной в единице поверхности в единицу времени), а следовательно - константы равновесия.

ПРИМЕР 3. Для реакции: $C_{(тв.)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$ константа химического равновесия будет равна $K_{\text{равн.}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$.

ПРИМЕР 4. В обратимой химической реакции $A + 2B \rightleftharpoons C$ равновесие наступило при следующих равновесных концентрациях: $[A] = 0,6$ моль/л; $[B] = 1,2$ моль/л; $[C] = 2,16$ моль/л. Определить константу равновесия и исходные концентрации вещества **A** и **B**.

Решение. Вычисляем константу равновесия: $K = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{2,16}{0,6 \cdot (1,2)^2} = 2,5$.

Чтобы определить исходные концентрации веществ **A** и **B**, нужно учесть, что согласно уравнению реакции $A + 2B \rightleftharpoons C$ из одного моля вещества **A** и двух молей вещества **B** образуется один моль вещества **C**. Отсюда следует, что на образование каждых **2,16** молей вещества **C** пошло **2,16** моля вещества **A** и **2,16·2=4,32** моля вещества **B**. Тогда число молей вещества **A** и **B** до начала реакции равнялось: $[A]_{\text{исх.}} = 0,6 + 2,16 = 2,76$ моль/л, $[B]_{\text{исх.}} = 1,2 + 4,32 = 5,54$ моль/л.

Смещение химического равновесия

Состояние равновесия очень устойчивое, поэтому система может находиться в этом состоянии до тех пор, пока не изменятся параметры процесса: концентрации каких-либо веществ (или одного из реагентов), давление газовой смеси, температура. При этом вмешательстве извне изменяются скорости обеих реакций. Если обе скорости увеличиваются или уменьшаются в одинаковое число раз, т.е. сохраняется равенство $V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$, то равновесие в данном случае не нарушается. Если изменение скоростей приводит к неравенствам $V_{\text{пр}} > V_{\text{обр}}$ или $V_{\text{пр}} < V_{\text{обр}}$, то происходит смещение равновесия в направлении процесса, идущего с большей скоростью.

Направление смещения равновесия определяет **принцип Ле-Шателье**: ***если в системе, находящейся в состоянии равновесия, изменить одно из условий (концентрацию, давление или температуру), то равновесие смещается в направлении реакции, противодействующей данному изменению.***

Разберем влияние внешних факторов на смещение химического равновесия.

Влияние изменения концентрации веществ на смещение химического равновесия

ПРИМЕР 5. Какими изменениями концентрации веществ можно повысить выход водорода в реакции



Решение. Для повышения выхода водорода необходимо сместить равновесие вправо, то есть заставить ускоренно протекать прямую реакцию. По закону действия масс, скорость реакции прямо зависит от концентрации реагирующих веществ. Следовательно, для повышения выхода водорода нужно увеличить концентрацию метана CH_4 или диоксида углерода CO_2 , или обоих веществ вместе.

С другой стороны, можно замедлить обратную реакцию, которая расходует образующийся водород, а замедление реакции связано с уменьшением концентраций реагирующих веществ, следовательно, чтобы повысить выход водорода, нужно уменьшить концентрацию оксида углерода CO или отводить из равновесной системы получающийся водород H_2 , тогда система будет стремиться повысить его выход.

Таким образом, согласно принципу Ле-Шателье, увеличение концентрации веществ смещает равновесие в сторону той реакции, которая уменьшает их концентрацию, а уменьшение концентраций веществ смещает равновесие в сторону той реакции, которая их пополняет, увеличивает концентрацию. В дан-

ном случае константа равновесия $K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{CO}_2]}$ не изменится, т.к. согласно

закону сохранения масс веществ увеличение концентрации одних веществ (например, CH_4 и CO_2) вызывает увеличение во столько же раз концентрации других веществ (CO и H_2). В результате величина дроби не изменится, т.е. константа равновесия не зависит от концентрации.

Зная это, можно на основании выражения константы равновесия сделать вывод о направлении смещения равновесия при изменении концентрации веществ. Например, в данном случае уменьшение концентрации CO вызовет уменьшение числителя дроби. Чтобы дробь осталась неизменной, должен уменьшиться знаменатель, т.е. уменьшиться концентрация CH_4 и CO_2 , что соответствует ускорению прямой реакции и смещению равновесия вправо.

Влияние изменения давления на смещение химического равновесия, если в реакции участвуют газообразные вещества

В соответствии с принципом Ле-Шателье, увеличение давления в системе смещает равновесие в сторону той реакции, которая приводит к уменьшению давления в системе, т.е. к образованию меньшего числа молекул газа. Наоборот, при уменьшении давления равновесие смещается в сторону реакции, сопровождающейся увеличением общего числа молекул газа, что влечет за собой увеличение давления в системе. Константа равновесия от давления не зависит, т.к. увеличение давления газов равноценно увеличению во столько же раз концентрации этих веществ.

ПРИМЕР 6. Рассмотрим гомогенную реакцию $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{г})}$, в которой число молекул газообразных веществ, вступивших в реакцию, равно числу образовавшихся молекул в результате реакции. При изменении давления в равной мере изменяется скорость прямой и обратной реакции, и равновесие не смещается.

ПРИМЕР 7. Для реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ увеличение общего давления приведет к смещению равновесия слева направо, в сторону образования аммиака, а при уменьшении давления – справа налево, то есть в сторону разложения аммиака на азот и водород. Это же можно доказать вычислением скоростей прямой и обратной реакций при измененных внешних условиях. Пусть давление в системе увеличится в 2 раза.

Решение. Запишем выражения скоростей прямой и обратной реакции:

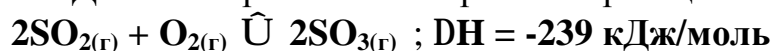
1. До изменения давления	$V_{\text{пр}} = k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$; $V_{\text{обр.}} = k_2 [\text{NH}_3]^2$
2. После увеличения давления в 2 раза	$V'_{\text{пр}} = k_1(2[\text{N}_2])(2[\text{H}_2])^3 = k_1 2[\text{N}_2] 2^3 [\text{H}_2]^3 = 16 k_1 [\text{N}_2][\text{H}_2]^3$; $V'_{\text{обр.}} = k_2(2[\text{NH}_3])^2 = k_2 2^2 [\text{NH}_3]^2 = 4 k_2 [\text{NH}_3]^2$

Из полученных результатов видно, что при увеличении давления в два раза скорость прямой реакции увеличилась в 16 раз, а скорость обратной – в 4 раза, то есть равновесие сместилось в сторону прямой реакции, сопровождающейся образованием меньшего числа молекул газов.

Влияние изменения температуры на смещение химического равновесия

Согласно принципу Ле-Шателье, *при повышении температуры происходит смещение равновесия в сторону эндотермической реакции*, то есть реакции, идущей с поглощением тепла. *При понижении температуры равновесие смещается в направлении экзотермической реакции*, идущей с выделением тепла.

ПРИМЕР 8. Для экзотермической обратимой реакции



повышение температуры вызовет смещение равновесия влево (в сторону разложения SO_3 на SO_2 и O_2); понижение температуры сместит равновесие вправо (в сторону образования молекул SO_3). Изменение температуры отразится на величине константы равновесия, т.к. в зависимости от природы веществ увеличение температуры на одинаковое число градусов вызовет неодинаковое увеличение скорости обеих реакций, вследствие чего концентрации веществ изменяются не пропорционально, и константа равновесия, соответственно, увеличивается или уменьшается.

ПРИМЕР 9. Напишите выражение для константы равновесия системы: $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$; $\Delta H = -92,4 \text{ кДж/моль}$. Изменением какого фактора (концентрации, давления или температуры) можно добиться уменьшения константы равновесия. В какую сторону сместится при этом равновесие системы?

Решение. Константа равновесия этой системы имеет вид:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

В соответствии с законом сохранения массы веществ, константа равновесия не зависит от концентрации веществ и давления газов (см. Пример 5 на стр.9), следовательно изменение $K_{\text{равн}}$. Может вызвать лишь изменение температуры реакции (влияние природы веществ; Пример 8, стр.11). Для того, чтобы уменьшить $K_{\text{равн}}$. надо чтобы концентрация NH_3 стала меньше концентрации N_2 и H_2 , т.е. равновесие в системе должно сместиться влево. Такое смещение вызовет повышение температуры в системе, в соответствии с принципом Ле Шателье, т.к. обратная реакция эндотермическая.

Возможно одновременное изменение давления и температуры в системе. В этом случае надо отдельно разобрать влияние каждого фактора и на основании разбора сделать вывод о направлении смещения равновесия.

ПРИМЕР 10. В какую сторону сместится равновесие гомогенной системы $2\text{A} \rightleftharpoons 2\text{C} + \text{D}$; $\Delta H < 0$, если увеличить давление в системе в 2 раза и одновременно понизить температуру на 30° . Температурный коэффициент скорости прямой и обратной реакций равен, соответственно, 2,0 и 3,0.

Решение. Разберем влияние изменения давления на скорость каждой реакции. По закону действия масс:

$$v_1 = k_1[A]^2, \quad v_2 = k_2[C]^2[D]$$

Увеличение давления в 2 раза вызывает увеличение концентрации каждого из веществ в 2 раза (все вещества – газы), следовательно, скорости то же увеличиваются:

$v_1 = k_1(2[A])^2 = 4 k_1[A]^2$, т.е. увеличилась в 4 раза, $v_2 = k_2(2[C])^2(2[D]) = 8k_2[C]^2[D]$, т.е. увеличилась в 8 раз.

Изменение скоростей реакции, вызванное понижением температуры, рассчитываем на основании правила Вант-Гоффа: $v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$.

1. Для прямой реакции: $V_{t_2} = V_{t_1} \cdot 2^{\frac{-30}{10}} = V_{t_1} \cdot \frac{1}{8}$, т.е. скорость уменьшилась в 8 раз.

2. Для обратной реакции: $V_{t_2} = V_{t_1} \cdot 3^{\frac{-30}{10}} = V_{t_1} \cdot \frac{1}{27}$, т.е. скорость уменьшилась в 27 раз.

В итоге произведенных действий скорость прямой реакции изменилась в $\frac{4}{8} = \frac{1}{2}$ раз, а скорость обратной реакции – в $\frac{8}{27} \approx \frac{1}{3}$ раза, т.е. обе скорости уменьшились, но скорость прямой реакции все же больше скорости обратной реакции, следовательно, равновесие сместится в сторону прямой реакции.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА

Перед началом эксперимента необходимо подробно изучить методику проведения и порядок выполнения каждого задания.

Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Особую осторожность следует соблюдать при работе с кислотами и щелочами. При попадании их на кожу или одежду необходимо немедленно смыть их струей воды.

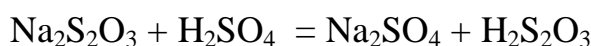
При работе со стеклянной посудой и термометром требуется осторожность, чтобы их не разбить и не поранить себя.

МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

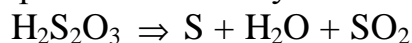
Задание 1

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ

Эту зависимость изучают на реакции тиосульфата натрия с серной кислотой



Получаемая тиосерная кислота неустойчива и легко разлагается



Суммарно процесс можно представить так:



Наблюдается помутнение раствора за счет выделения серы.

Изменяя концентрацию тиосульфата натрия, замеряют время от момента слива растворов до начала помутнения. По этому промежутку времени (τ) судят об относительной скорости химической реакции.

1. В три пробирки пипеткой (**на 10 мл**) набрать по 10 мл раствора 2%-й серной кислоты.
2. В три других набрать раствор 2%-го тиосульфата натрия и воду в количествах, указанных в табл.1. **При этом пользоваться пипеткой на 5 мл** (для раствора тиосульфата натрия и воды)

П и п е т к и н е п у т а т ь !

3. Слить попарно приготовленные растворы тиосульфата натрия и серной кислоты в химический стакан и замерить по секундомеру время от момента слива растворов до начала помутнения.
4. Время записать в табл.1.
5. Раствор с осадком вылить, стакан тщательно вымыть, сполоснуть дистиллированной водой и проводить в нем следующий опыт.
6. Произвести расчет относительной скорости реакции по формуле (2). Результаты опытов записать в табл.1.

Таблица 1

№ опыта	Объем, мл			Концентрация, моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время до начала помутнения, τ , с	Относительная скорость реакции ($v = 1/\tau$)
	Раствор соли		Кислота H_2SO_4			
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O				
1	5	10	10	0,13		
2	10	5	10	0,26		
3	15	-	10	0,39		

7. Построить график зависимости относительной скорости от концентрации.

Относительная скорость реакции



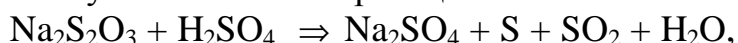
Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л

8. Сделать вывод о влиянии концентрации на скорость реакции.

Задание 2

Зависимость скорости химической реакции от температуры реагирующих веществ

1. Эту зависимость изучают на той же реакции



но в этом случае концентрации тиосульфата натрия и серной кислоты остаются неизменными, а изменяют температуру, при которой проводят опыт.

- В две пробирки налить по 15 мл 2%-го раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. (При этом пользоваться пипеткой на 5 мл).
- Пипеткой (на 10 мл) набрать в другие две пробирки по 10 мл 2%-го раствора серной кислоты H_2SO_4 .
- Две пробирки с растворами H_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нагреть на водяной бане, т.е. в большом стакане с водой, в котором температура воды отличается от комнатной температуры на $10^\circ\text{C} + (2 \div 3^\circ\text{C})$ на прогревание стекла пробирок и рассеивание.
- Нагретые растворы слить в химический стакан, записать время от момента слива растворов до появления помутнения.
- Проделать еще раз опыт с теми же объемами реагирующих веществ, используя следующие две пробирки, но при температуре на $20^\circ\text{C} + (2 \div 3^\circ\text{C})$ выше первоначальной.
- Записать время до начала помутнения. Время появления мути при комнатной температуре взять из табл.1 (опыт 3).
- Вычислить относительную скорость реакции и температурный коэффициент скорости реакции. Результаты записать в табл.2

Таблица 2

№ опыта	Объем, мл		Температура опыта, $^\circ\text{C}$	Время до начала помутнения, τ , с	Относительная скорость реакции ($V = 1/\tau$)	Температурный коэффициент $\gamma = \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}}$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2SO_4				
1	15	10	Комн.			
2	15	10	Комн.+ 10°C			
3	15	10	Комн.+ 20°C			

- На основании полученных данных сделать вывод о влиянии температуры на скорость реакции. Как изменится скорость химической реакции при повышении температуры на каждые 10°C ?

Задание 3

Влияние концентрации на смещение химического равновесия

Это влияние удобно изучить на реакции образования роданида железа (III) по изменению окраски реакционной смеси при увеличении концентрации одного из реагирующих веществ



Роданид железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ интенсивно окрашен в темно-красный цвет, FeCl_3 – в желтый, KCNS и KCl – бесцветные, и при изменении концентрации $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ окраска раствора меняется, что указывает на направление смещения равновесия.

К 20 мл воды в небольшом стакане прибавить по 1-2 капли насыщенных растворов FeCl_3 и KCNS . (Если раствор получили очень насыщенной окраски, то есть непрозрачный, то его необходимо разбавить водой до бледно-красного цвета). Полученный раствор разлить в 4 пробирки. В первую пробирку добавить несколько капель раствора FeCl_3 , во вторую - несколько капель раствора KCNS , в третью - KCl , четвертую - оставить для сравнения. Результаты записать в табл. 3.

Пользуясь законом действия масс и принципом Ле-Шателье, объяснить изменения окраски в первых трех пробирках. Написать константу равновесия для данной реакции.

Таблица 3

Добавленный раствор	Изменение интенсивности окраски (усиление, ослабление)	Направление смещения равновесия (влево, вправо)
FeCl_3		
KCNS		
KCl		

Содержание и оформление отчета о работе

Работу оформить в лабораторной тетради в виде письменного отчета. В отчете указать:

- Название лабораторной работы.
- Цель работы.
- Краткое теоретическое обоснование.
- Результаты опытов внести в таблицы, оформить расчеты, на основании которых сделать соответствующие выводы.

При подготовке к отчету необходимо решить задачи согласно приложению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1987.
2. Курс общей химии/ Коровин Н.В., Масленникова Г.Н. и др. М. : Высшая школа, 1990.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1987.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как изменится скорость реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, если увеличить концентрацию $[\text{N}_2]$ и $[\text{H}_2]$ в два раза?
2. Реакция идет по уравнению: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Концентрация исходных веществ: $[\text{NO}] = 0,03$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,05$ моль/л. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,1 моль/л, а концентрацию NO до 0,06 моль/л.
3. Чему равна скорость химической реакции $2\text{C}_{(т.)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$, если $[\text{O}_2] = 2,8$ моль/л, константа скорости $k=0,5$?

4. Напишите выражение для константы равновесия системы:
 $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$, $\Delta H_{298}^{\circ} = -114,5 \text{ кДж}$. Изменением какого фактора (концентрации, давления или температуры) можно добиться увеличения константы равновесия? В какую сторону сместится при этом равновесие системы?
5. Реакция идет по уравнению: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Концентрация исходных веществ: $[\text{NO}] = 0,049$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,01$ моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда $[\text{NO}_2] = 0,005$ моль/л.
6. Как можно добиться повышения выхода аммиака (изменяя концентрацию веществ, давление и температуру) в реакции, протекающей по схеме: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$; $\Delta H < 0$. Вывод сделайте на основании принципа Ле Шателье и подтвердите расчетом (в случае изменения давления, при условии, что давление изменяется соответственно в 3 раза) Напишите выражение константы равновесия.
7. В каком направлении сместится равновесие реакции: $\text{A}_2(г) + 2\text{B}(г) \rightleftharpoons 2\text{AB}(г)$, если давление увеличить в 2 раза и одновременно повысить температуру на 50°C ? Температурный коэффициент прямой и обратной реакции равен соответственно 2 и 3. Каков знак ΔH_0 этой реакции?

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по общей химии

Составили: СТАНКЕВИЧ Маргарита Ефимовна
ЕФАНОВА Вера Васильевна
МИХАЙЛОВА Антонина Михайловна
Рецензент И.Е.Шпак
Редактор Р.А.Козина

Лицензия ЛР № 020271 от 15.11.96

Подписано в печать Формат 60x84 1-16

Бум. Оберт. Усл.-печ. л. 1,0 Уч.-изд.л. 1,0

Тираж 150 экз. Заказ Бесплатно

Саратовский государственный технический университет
410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копипринтер СГТУ, 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Министерство образования Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по общей химии
для студентов всех специальностей

*Одобрено
редакционно-издательским советом
Саратовского государственного
технического университета*

Саратов 2003

Цель работы: экспериментально проверить некоторые основные положения теории электролитической диссоциации и свойства различных электролитов, научиться определять направление протекания химических реакций.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

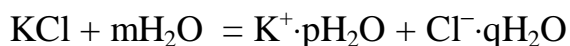
Все вещества можно разделить на две группы: электролиты и неэлектролиты. Растворы электролитов, в отличие от неэлектролитов, вследствие диссоциации способны проводить электрический ток

Электролитической диссоциацией называется процесс распада молекул электролитов на положительно и отрицательно заряженные ионы под действием полярных молекул растворителя. Ионы, образовавшиеся при диссоциации, являются проводниками электрического тока. В связи с этим электролиты называют проводниками электричества *второго рода*, в отличие от проводников первого рода - металлов, в которых электричество переносится посредством электронов. К электролитам относятся соли, кислоты, основания, оксиды.

Механизм процесса электролитической диссоциации

Впервые представления о диссоциации электролитов были высказаны шведским ученым Сванте Аррениусом, который объяснил отклонения свойств растворов электролитов от законов Рауля и Вант-Гоффа процессом распада молекул на ионы. Представления о механизме процесса электролитической диссоциации сложились в дальнейшем на основе использования наряду с теорией Аррениуса сольватной теории растворов Д.И.Менделеева, работ И.А.Каблукова.

Вещества ионного характера - соли, диссоциируют в процессе растворения в воде (и других полярных растворителях). Молекулы растворителя вытягивают с поверхности кристалла соли в результате ион-дипольного взаимодействия в первую очередь положительно заряженные ионы, что влечет за собой выпадение из решетки отрицательно заряженных ионов с последующей их гидратацией. Под действием теплового движения происходит переход в раствор гидратированных ионов. Таким образом, при растворении происходит просто распад систем связанных между собой ионов в кристалле на составляющие. Это объясняется тем, что силы ион-дипольного взаимодействия превосходят кулоновские силы взаимодействия ионов в кристаллической решетке. Например, при растворении в воде кристалла KCl процесс диссоциации ионов можно представить в виде схемы (рис.1) и записать:



или в упрощенном виде $KCl = K^+ + Cl^-$

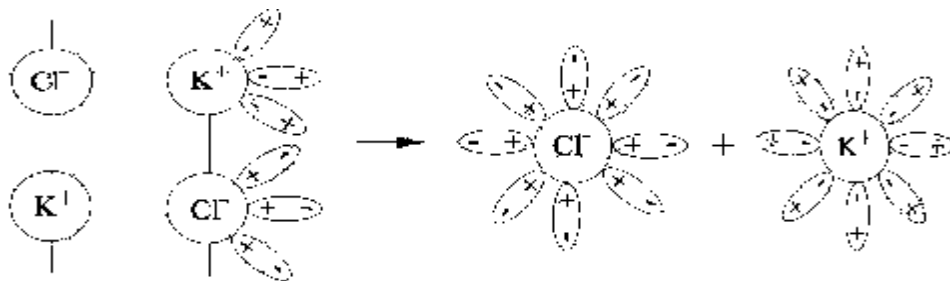
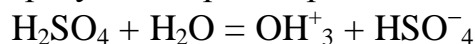


Рис. 1. Схема диссоциации ионных соединений

Несколько иначе диссоциируют электролиты, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи, например, кислоты. Образование ионов кислотами происходит лишь при растворении в полярных растворителях. Так, например, концентрированная серная кислота в жидком виде ионов не содержит и электрического тока не проводит. Образование ионов происходит в результате растворения её в воде:



OH_3^+ - это гидратированный протон $H^+ \cdot OH_2$ или ион гидроксония. Для простоты ион гидроксония условно обозначается символом H^+ и уравнение диссоциации H_2SO_4 записывается упрощенно



Таким образом, диссоциация веществ с полярной связью происходит через стадию ионизации молекул (рис. 2).

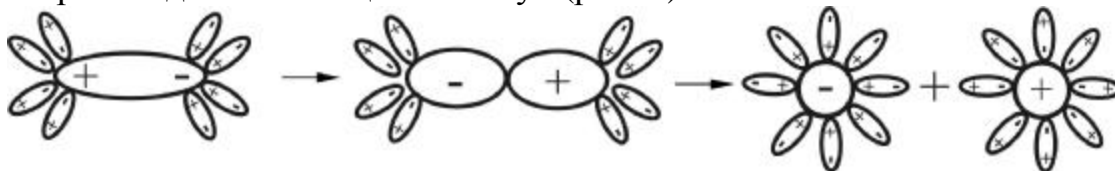


Рис. 2. Схема диссоциации полярных молекул

Электролитическая диссоциация протекает самопроизвольно, то есть энергия системы понижается ($\Delta G < 0$), что обусловлено образованием сольватированных ионов. Энергия взаимодействия молекул растворителя с растворенным веществом - энергия сольватации превосходит энергию химических связей в молекулах или ионных кристаллах.

Сильные и слабые электролиты

В растворах некоторых электролитов диссоциируют лишь часть молекул. Для количественной характеристики силы электролита было введено понятие степени диссоциации. *Отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества называется степенью диссоциации α .*

$$\alpha = C/C_0,$$

где C - концентрация продиссоциированных молекул, моль/л;

C_0 - исходная концентрация раствора, моль/л.

По величине степени диссоциации все электролиты делятся на сильные и слабые. К сильным электролитам относятся те, степень диссоциации которых больше 30% ($\alpha > 0,3$). К ним относятся:

- сильные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI);
- растворимые гидроксиды, кроме NH_4OH ;
- растворимые соли.

Электролитическая диссоциация сильных электролитов протекает необратимо



Слабые электролиты имеют степень диссоциации меньше 2% ($\alpha < 0,02$). К ним относятся:

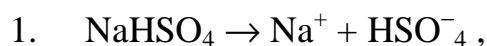
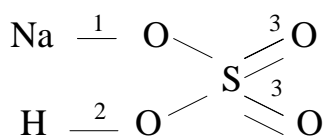
- слабые неорганические кислоты (H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , HCN , H_2SiO_3 и др.) и все органические, например, уксусная кислота (CH_3COOH);
- нерастворимые гидроксиды, а также растворимый гидроксид NH_4OH ;
- нерастворимые соли.

Электролиты с промежуточными значениями степени диссоциации называют электролитами средней силы.

Степень диссоциации (α) зависит от следующих факторов:

1. от природы электролита, то есть от типа химических связей; диссоциация наиболее легко происходит по месту наиболее полярных связей;
2. от природы растворителя - чем полярнее последний, тем легче идет в нем процесс диссоциации;
3. от температуры - повышение температуры усиливает диссоциацию;
4. от концентрации раствора - при разбавлении раствора диссоциация также увеличивается.

В качестве примера зависимости степени диссоциации от характера химических связей рассмотрим диссоциацию гидросульфата натрия ($NaHSO_4$), в молекуле которого имеются следующие типы связей: 1-ионная; 2 - полярная ковалентная; 3 - связь между атомами серы и кислорода мало-полярная. Наиболее легко происходит разрыв по месту ионной связи (1):



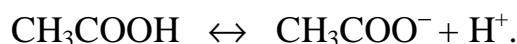
2. затем по месту полярной связи меньшей степени: $HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$.

3. кислотный остаток на ионы не диссоциирует.

Степень диссоциации электролита сильно зависит от природы растворителя. Например, HCl сильно диссоциирует в воде, слабее в этаноле C_2H_5OH , почти не диссоциирует в бензоле, в котором практически не проводит электрического тока. Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ) поляризуют молекулы растворенного вещества и образуют

с ними сольватированные (гидратированные) ионы. При 25⁰С $\epsilon_{(H_2O)} = 78,5$, $\epsilon_{(C_2H_5OH)} = 24,2$, $\epsilon_{(C_6H_6)} = 2,27$.

В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо и, следовательно, к равновесию в растворе между молекулами и ионами применимы законы химического равновесия. Так, для диссоциации уксусной кислоты



Константа равновесия K_c будет определяться как

$$K_c = K_d = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}}$$

Константу равновесия (K_c) для процесса диссоциации называют константой диссоциации (K_d). Её значение зависит от природы электролита, растворителя и от температуры, но от концентрации электролита в растворе она не зависит. Константа диссоциации представляет собой важную характеристику слабых электролитов, так как она указывает на прочность их молекул в растворе. Чем меньше константа диссоциации, тем слабее диссоциирует электролит и тем устойчивее его молекулы. Учитывая, что степень диссоциации в отличие от константы диссоциации изменяются с концентрацией раствора, необходимо найти связь между K_d и α . Если исходную концентрацию раствора принять равной C , а степень диссоциации, соответствующую этой концентрации α , то число продиссоциированных молекул уксусной кислоты будет равна $\alpha \cdot C$. Так как

$$C_{CH_3COO^-} = C_{H^+} = \alpha \cdot C,$$

тогда концентрация нераспавшихся молекул уксусной кислоты будет равна $(C - \alpha \cdot C)$ или $C(1 - \alpha \cdot C)$. Отсюда

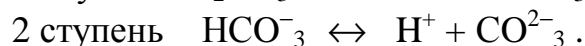
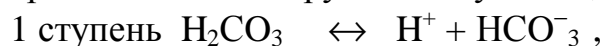
$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(C - \alpha \cdot C)} = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)}. \quad (1)$$

Уравнение (1) выражает закон разбавления Оствальда. Для очень слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то приближенно $K \cong \alpha^2 C$ и

$$\alpha = \sqrt{K / C}. \quad (2)$$

Как видно из формулы (2), с уменьшением концентрации раствора электролита (при разбавлении) степень диссоциации увеличивается.

Слабые электролиты диссоциируют по ступеням, например:



Такие электролиты характеризуются несколькими константами - в зависимости от числа ступеней распада на ионы. Для угольной кислоты

$$K_1 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} = 4,45 \cdot 10^{-7}; \quad K_2 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

Как видно, распад на ионы угольной кислоты определяется, главным образом, первой стадией, а вторая может проявляться только при большом разбавлении раствора.

Суммарному равновесию $H_2CO_3 \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$ отвечает суммарная константа диссоциации

$$K_d = C_{H^+}^2 \cdot C_{CO_3^{2-}} / C_{H_2CO_3}.$$

Величины K_1 и K_2 связаны друг с другом соотношением

$$K_d = K_1 \cdot K_2.$$

Аналогично ступенчато диссоциируют основания многовалентных металлов. Например, двум ступеням диссоциации гидроксида меди



отвечают константы диссоциации

$$K_1 = C_{CuOH^+} \cdot C_{OH^-} / C_{Cu(OH)_2} \text{ и } K_2 = C_{Cu^{2+}} \cdot C_{OH^-} / C_{CuOH^+}.$$

Так как сильные электролиты диссоциированы в растворе нацело, то сам термин константы диссоциации для них лишен содержания.

Диссоциация различных классов электролитов

С точки зрения теории электролитической диссоциации **кислотой** называется вещество, при диссоциации которого в качестве катиона образуется только гидратированный ион водорода H_3O (или просто H^+).

Основанием называется вещество, которое в водном растворе в качестве аниона образует гидроксид-ионы OH^- и никаких других анионов.

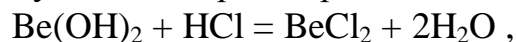
Согласно теории Бренстеда, кислота - это донор протонов, а основание - акцептор протонов.

Сила оснований, как сила кислот, зависит от величины константы диссоциации. Чем больше константа диссоциации, тем сильнее электролит.

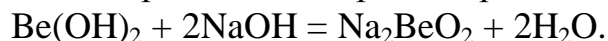
Существуют гидроксиды, способные вступать во взаимодействие и образовывать соли не только с кислотами, но и с основаниями. Такие гидроксиды называются **амфотерными**. К ним относятся **$Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$** . Свойства их обусловлены тем, что они в слабой степени диссоциируют по типу кислот и по типу оснований



Это равновесие объясняется тем, что прочность связи между металлом и кислородом незначительно отличается от прочности связи между кислородом и водородом. Поэтому при взаимодействии гидроксида бериллия с соляной кислотой получается хлорид бериллия



а при взаимодействии с гидроксидом натрия - бериллат натрия



Соли можно определить как электролиты, которые в растворе диссоциируют с образованием катионов, отличных от катионов водорода, и анионов, отличных от гидроксид-ионов.

Средние соли, получаемые при полном замещении ионов водорода соответствующих кислот на катионы металла (либо NH_4^+), диссоциируют полностью



Кислые соли диссоциируют по ступеням



Степенью диссоциации по 1-й ступени больше, чем по 2-й ступени, причем, чем слабее кислота, тем меньше степень диссоциации по 2-й ступени.

Основные соли, получаемые при неполном замещении гидроксид-ионов на кислотные остатки, диссоциируют также по ступеням:



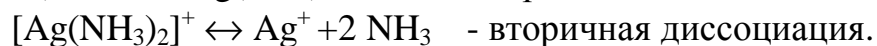
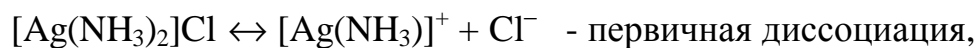
Основные соли слабых оснований диссоциируют в основном по 1-й ступени.

Комплексные соли, содержащие сложный комплексный ион, сохраняющий свою стабильность при растворении, диссоциируют на комплексный ион и ионы внешней сферы



В центре комплексного иона находится атом - комплексообразователь. Эту роль обычно выполняют ионы металла. Вблизи комплексообразователей расположены (координированы) полярные молекулы или ионы, а иногда и те и другие вместе, их называют *лигандами*. Комплексообразователь вместе с лигандами составляет внутреннюю сферу комплекса. Ионы, далеко расположенные от комплексообразователя, менее прочно связанные с ним, находятся во внешней среде комплексного соединения. Внутреннюю сферу обычно заключают в квадратные скобки. Число, показывающее число лигандов во внутренней сфере, называется *координационным*. Химические связи между комплексными и простыми ионами в процессе электролитической диссоциации сравнительно легко разрываются. Связи, приводящие к образованию комплексных ионов, получили название донорно-акцепторных связей.

Ионы внешней сферы легко отщепляются от комплексного иона. Эта диссоциация называется первичной. Обратимый распад внутренней сферы происходит значительно труднее и носит название вторичной диссоциации

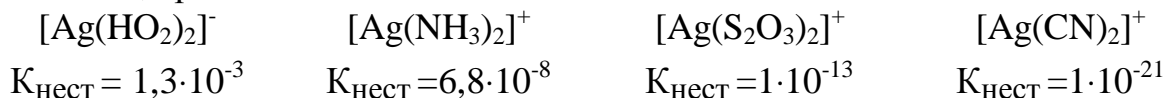


Вторичная диссоциация, как диссоциация слабого электролита, характеризуется константой нестойкости

$$K_{\text{нест.}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Константы нестойкости ($K_{\text{нест.}}$) различных электролитов является мерой устойчивости комплекса. Чем меньше $K_{\text{нест.}}$, тем устойчивее комплекс.

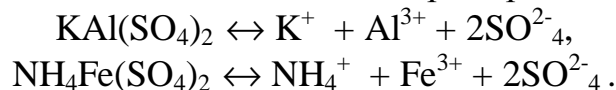
Так, среди однотипных соединений:



устойчивость комплекса возрастает при переходе от $[\text{Ag}(\text{HO}_2)_2]^-$ к $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^+$.

Значения константы нестойкости приводят в справочниках по химии. С помощью этих величин можно предсказать течение реакций между комплексными соединениями при сильном различии констант нестойкости реакция пойдет в сторону образования комплекса с меньшей константой нестойкости.

Комплексная соль с малоустойчивым комплексным ионом называется *двойной солью*. Двойные соли, в отличие от комплексных, диссоциируют на все ионы, входящие в их состав. Например:



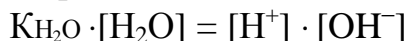
Диссоциация воды. Водородный показатель

Химически чистая вода является очень слабым электролитом, но все же обладает некоторой электропроводностью, которая объясняется диссоциацией воды



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ при } 18^\circ\text{C},$$

где $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и $[\text{H}_2\text{O}]$ - равновесные активности (или для разбавленных растворов концентрации ионов и молекул). Концентрацию нераспавшихся молекул можно считать равной общей концентрации молекул воды. Тогда количество молей H_2O в 1000 г. равно $1000/18=55,6$. Поэтому уравнение диссоциации воды можно переписать так



и подставив значение $[\text{H}_2\text{O}] = 55,6$ и $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, получим

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}.$$

Произведение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ называется ионным произведением воды - K_w , и

$$K_w = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды практически постоянно для водных растворов кислот, солей, щелочей и зависит от температуры (при температуре кипения K_w возрастает примерно в 100 раз и достигает величины 10^{-12}). Усиление электролитической диссоциации воды при нагревании существенно влияет на многие химические процессы, в том числе на процессы гидролиза.

Раствор, в котором концентрация $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, является нейтральным, отсюда $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ моль/л.

Если $[H^+] > [OH^-]$, раствор является кислым, а щелочным при $[H^+] < [OH^-]$. Чтобы избавиться от отрицательной степени, для характеристики кислотности или щелочности растворов введена такая величина, как *водородный показатель* - pH и соответственно *гидроксильный показатель* - pOH .

$$pH = -\lg [H^+] ; \quad pOH = -\lg [OH^-].$$

$$pH + pOH = 14 \text{ (при } 22^\circ\text{C)}.$$

В *нейтральной среде* $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ и $pH = 7$. В *кислых* растворах $pH < 7$, а в *щелочных* - $pH > 7$.

Например, при $pH = 2,5$ $[H^+] = 10^{-2,5}$, а $[OH^-] = 10^{-11,5}$ моль/л. Концентрация ионов H^+ в таком растворе в миллиард раз больше концентрации ионов OH^- .

Определение pH имеет большое значение. Процессы, протекающие при электролизе, при травлении полупроводников, кинетика химических процессов и т.д. зависят от pH . Для качественного определения pH раствора пользуются индикаторами, то есть веществами, изменяющими свою окраску в зависимости от кислотности или щелочности среды. Для точного измерения величины pH применяют pH -метры.

Для количественной оценки изменения концентрации ионов H^+ и OH^- пользуются постоянством ионного произведения воды, то есть

$$[H^+] = K_w / [OH^-] \text{ или } [OH^-] = K_w / [H^+].$$

Рассмотрим примеры подобных расчетов.

Пример 1. Определить pH 0,001 н. раствора КОН.

Решение: Так как КОН - сильный электролит, то $[OH^-] = [KOH] = 10^{-3}$ моль/л. Тогда $[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$ моль/л и $pH = -\lg 10^{-11} = 11$.

Зная величину водородного показателя, можно определить концентрацию водородных катионов и, следовательно, концентрацию кислоты или щелочи в растворе.

Пример 2. Определить концентрацию H_2SO_4 в растворе, pH которого равен 2,5.

Решение: Так как $pH = -\lg [H^+]$, то $[H^+] = 10^{-2,5} = 10^{-3} \cdot 10^{-0,5} = 3,8 \cdot 10^{-3}$. При полной диссоциации молекул H_2SO_4 образуется два катиона H^+ , поэтому концентрация кислоты в два раза меньше, чем концентрация H^+ , следовательно, $[H_2SO_4] = 3,8 \cdot 10^{-3} / 2 = 1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Ионно-молекулярные уравнения реакций. Направление протекания ионных реакций

К ионным реакциям относятся процессы обмена между ионами в растворах электролитов.

Ионные реакции отличаются от окислительно-восстановительных тем, что все элементы, участвующие в них, сохраняют степени окисления.

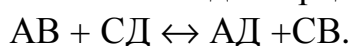
При составлении ионных уравнений необходимо руководствоваться следующими положениями:

1. Сильнодиссоциирующие вещества записываются в виде ионов, слабодиссоциирующие, плохо растворимые или летучие вещества записываются в форме молекул.

2. К слабодиссоциирующим веществам относятся большинство оснований (NH_4OH , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и т.д.), многие кислоты (CH_3COOH , HCN , H_2CO_3 , H_2SiO_3 и т.д.), а также вода.

3. К сильнодиссоциирующим веществам относятся щелочи (KOH , NaOH и др.), гидроксиды щелочноземельных металлов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$), некоторые кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , галогеноводородные кислоты (за исключением HF) и большинство солей¹.

Рассмотрим общий случай протекания обменной реакции между двумя электролитами, образованными однозарядными ионами



Состояние равновесия данной реакции характеризуется константой равновесия

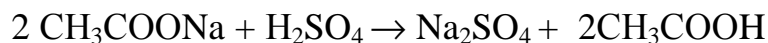
$$K = \frac{[\text{AD}] [\text{CB}]}{[\text{AB}] [\text{CD}]},$$

где $[\text{AD}]$, $[\text{CB}]$, $[\text{AB}]$, $[\text{CD}]$ - активности (в случае разбавленных растворов - концентрации) соответствующих веществ. При протекании реакции в направлении образования веществ AD и CB $K > 1$. Это имеет место, если диссоциация продуктов реакции AD или CB незначительна по сравнению с диссоциацией исходных веществ. Отсюда следует главное условие практически полного протекания ионной реакции в одном направлении - образование слабодиссоциирующих веществ, малорастворимых веществ, газообразных веществ. Рассмотрим эти случаи на конкретных примерах.

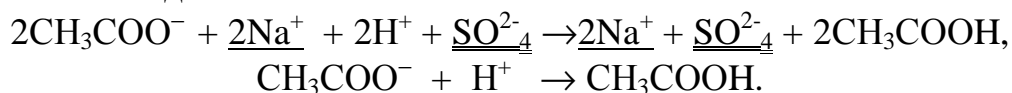
1. Образование слабых кислот. Примерами таких обменных реакций служат процессы образования слабых (малодиссоциирующих) кислот при действии сильных кислот на соли слабых кислот

¹ Следует обратить внимание на то, что, большинство солей, независимо от их растворимости в воде, относятся к сильным электролитам, то есть практически все молекулы, перешедшие в раствор, распадаются на ионы ($\alpha \approx 1$).

Здесь не следует путать понятия: сильный электролит и хорошая растворимость. Например, растворимость CH_3COOH в воде неограниченная, однако уксусная кислота относится к слабым электролитам.

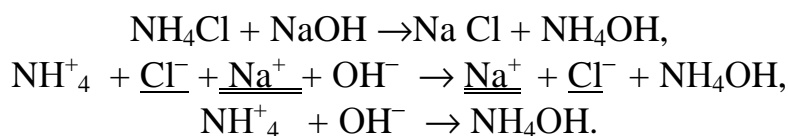


или в ионном виде

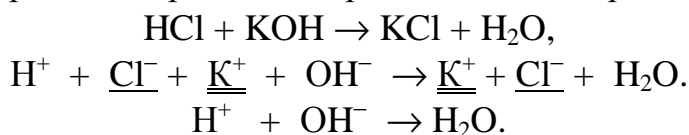


Запись в ионном уравнении уксусной кислоты в виде молекул несколько условна, поскольку и слабые электролиты диссоциируют на ионы, однако концентрация образующихся ионов будет незначительной.

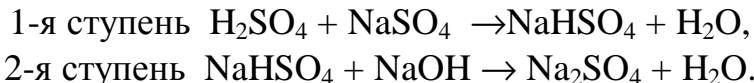
2. Образование слабых оснований. Причиной направленного протекания ионных реакций может быть образование малодиссоциирующего основания:



3. Реакция нейтрализации. В результате взаимодействия сильной кислоты и сильного основания образуется вода - слабый электролит, поэтому подобные реакции протекают практически необратимо



Реакции нейтрализации многоосновных кислот протекают ступенчато с образованием кислых солей, например:



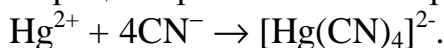
Это обусловлено тем, что процесс диссоциации серной кислоты также ступенчатый:



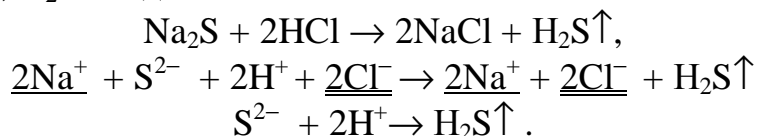
Хотя реакция нейтрализации H_2SO_4 протекает в две стадии, химическая сущность взаимодействия одна и та же и выражается одним ионным уравнением

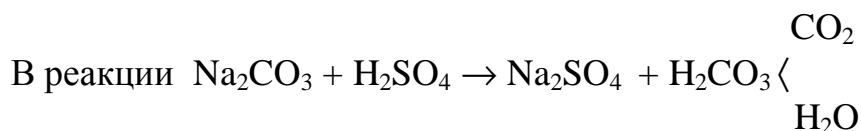


4. Образование малодиссоциированных комплексных ионов. Например, образование комплексного иона цианида ртути (II) приводит к резкому уменьшению концентрации простых ионов в растворе



5. Удаление продуктов из сферы реакции в виде газов. Ионные реакции протекают необратимо в случае образования газообразных веществ и вывода их из сферы, например, взаимодействия, сопровождающиеся выделением CO_2 , H_2S и т.д.





первоначальной причиной практически полной необратимости является образование малодиссоциированных молекул угольной кислоты H_2CO_3 . Направление этой реакции усиливается за счет последующего распада H_2CO_3 с выделением двуокиси углерода, так что суммарный процесс описывается взаимодействием



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите уравнения реакций ступенчатой нейтрализации ортофосфорной кислоты в молекулярной и ионной формах.
2. Напишите уравнения любой ионной реакции образования малорастворимого карбоната кальция.
3. Составьте уравнение реакции образования малорастворимой в воде метакремниевой кислоты в результате взаимодействия хорошо растворимого в воде силиката кальция и соляной кислоты.
4. Составьте уравнения ионных реакций образования малорастворимых AgCl , BaCO_3 , PbSO_4 , PbCl_2 , Hg_2SO_4 , CuS , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$.
5. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнение реакций получения сероводорода и сернистого газа в результате взаимодействия водных растворов соответствующих солей с сильными кислотами.

Требования безопасности труда

Перед началом эксперимента необходимо изучить методику проведения каждого опыта.

Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.

Особую осторожность следует соблюдать при работе с кислотами и щелочами, особенно с концентрированными растворами. При попадании их на кожу или одежду немедленно смыть струей воды.

При работе со стеклянной посудой требуется осторожность, чтобы не разбить ее и не поранить себя.

При нагревании растворов пробирку необходимо осторожно вращать, направляя отверстие пробирки в безопасную от работающих сторону.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента и порядок выполнения работы

Опыт 1. *Определение величины рН в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе.*

Налейте в пробирку примерно на одну треть ее высоты 2,0 н раствор соляной кислоты HCl, в другую пробирку - такое же количество 2,0 н раствора гидроксида натрия NaOH и в третью - дистиллированной воды. Слегка наклонив пробирку с кислотой, опустите в нее на несколько секунд полоску универсальной индикаторной бумаги. Смочив бумагу, выньте ее и сразу же сравните окраску сырой бумаги с цветовой индикаторной шкалой, на которой указаны значения рН. Определив значение рН, укажите реакцию среды.

Аналогично проделайте опыт с 2,0 н раствором NaOH, а затем с водой. По индикаторной шкале также определите значения рН жидкостей в этих пробирках и сделайте заключение о реакции среды.

Опыт 2. *Сильные и слабые электролиты.*

1. Налейте в одну пробирку примерно на треть ее высоты раствор соляной кислоты HCl, в другую - столько же раствора уксусной кислоты CH₃COOH. Для сравнения силы кислот берутся растворы одинаковой концентрации (2 н). В обе пробирки бросьте по кусочку цинка (по возможности одинакового размера). Какой газ выделяется в пробирках? Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионном виде. В какой пробирке процесс идет более энергично? От концентрации каких ионов в растворе зависит скорость выделения данного газа? В растворе какой кислоты концентрация этих ионов выше, то есть какая кислота сильнее? Сравните ваши выводы с табличными данными, характеризующими степень диссоциации соляной и уксусной кислот.

2. Аналогично проверьте силу гидроксидов. С этой целью в две пробирки налейте по равному объему раствора хлористого кальция CaCl₂. Затем в одну из них добавьте немного 2 н раствора гидроксида натрия NaOH, в другую - столько же 2 н раствора гидроксида аммония NH₄OH. Что наблюдается? Запишите свои наблюдения и сделайте вывод о силе этих электролитов. Свой вывод сравните с данными таблицы.

Опыт 3. *Получение гидроксидов металлов и изучение их свойств.*

Для получения гидроксидов металлов налейте в одну пробирку (на треть ее высоты или менее) раствора FeSO₄, в другую Al₂(SO₄)₃ и добавьте в каждую из них небольшое количество раствора гидроксида натрия NaOH

до получения осадка (**пипеткой не пользоваться**). Если в одной из пробирок осадок не получился - значит, взято избыточное количество NaOH, с целью получения осадка опыт повторите. Затем каждый осадок разделите на две пробирки и изучите их свойства, их отношение к кислоте и к щелочи.

Для этого подействуйте на одну часть осадка избыточным количеством раствора серной кислоты (или соляной), на другую часть - раствором гидроксида натрия, также взятом в избытке. Что наблюдается? Какой из полученных гидроксидов растворяется только в кислоте, а какой - и в гидроксиде натрия? Назовите гидроксид, обладающий амфотерными свойствами.

Опыт 4. *Различие между двойной и комплексной солями.*

В пробирку к небольшому количеству хлорида железа FeCl_3 добавьте немного раствора роданида калия KCNS . Что наблюдается? Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций. Суть данной реакции сводится к взаимодействию ионов Fe^{3+} и CNS^- , в результате чего образуется слабодиссоциирующая растворимая соль $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, обладающая характерной окраской. Следовательно, ион CNS^- является характерным ионом на ион Fe^{3+} .

Используя это, предлагается определить, какая из солей $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ является двойной и какая комплексной. Для этого в одну пробирку налейте раствор $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, а в другую - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и в каждую из них прилейте раствор KCNS . Что наблюдается в этих пробирках? Напишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций. В каком соединении обнаруживается ион Fe^{3+} ? В каком соединении этот ион связан в виде комплексного иона?

Опыт 5. *Направление протекания реакций в растворах электролитов*

а) Образование труднорастворимых веществ.

В три пробирки внесите небольшие количества: в одну - раствор хлорида железа FeCl_3 , в другую нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, в третью - сульфата меди. Добавьте в первую пробирку немного раствора гидроксида натрия NaOH , во вторую - раствора KI и в третью - гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Наблюдайте образование осадков, отметьте их цвет. Напишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций. В каком направлении протекают эти реакции?

б) Образование газообразных веществ.

В пробирку налейте примерно на одну четверть ее высоты раствора хлорида аммония NH_4Cl , добавьте раствор NaOH . Определите по запаху выделение аммиака.

Напишите уравнения реакций между взятыми электролитами, а также уравнение разложения NH_4OH на аммиак и воду.

Опыт 6. *Смещение равновесия диссоциации слабого электролита при введении одноименного иона.*

В пробирку примерно на половину ее высоты налейте 2н раствор гидроксида аммония NH_4OH , добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Как окрашивается фенолфталеин под влиянием гидроксидионов OH^- , имеющихся в растворе.

Содержимое пробирки разлейте на две части, одну пробирку с раствором NH_4OH оставьте в качестве контрольной, в другую добавьте небольшое количество кристаллического хлорида аммония NH_4Cl . Перемешайте раствор стеклянной палочкой и сравните цвет полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке. На увеличение или уменьшение концентрации ионов OH^- указывает изменение окраски раствора?

Напишите уравнение диссоциации NH_4OH и NH_4Cl .

На основании принципа Ле Шателье объясните смещение равновесия диссоциации NH_4OH при добавлении к нему хлорида аммония.

Увеличилась или уменьшилась при этом диссоциация?

Опыт 7. *Зависимость степени электролитической диссоциации от концентрации электролита.*

В данном опыте используется концентрированная H_2SO_4 , которая хранится в небольшой склянке в вытяжном шкафу.

Налейте в сухую пробирку, **не пользуясь пипеткой**, на высоту 1 см концентрированной H_2SO_4 , бросьте в нее кусочек цинка. Что наблюдается? Концентрированная H_2SO_4 является слабым электролитом, то есть диссоциация ее с отщеплением ионов H^+ протекает незначительно, поэтому реакция кислоты с цинком протекает в малой степени. Далее необходимо проверить, как реагирует с цинком разбавленная кислота. Для этого содержимое пробирки осторожно перенесите в другую пробирку, заполненную примерно на одну треть ее высоты водой (**нельзя лить воду в кислоту!** Почему?) Что наблюдается? Сделайте вывод о зависимости электролитической диссоциации от концентрации электролита в растворе.

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Работа оформляется в виде письменного отчета, который заносится в лабораторный журнал. В отчете указывается общее название работы, дается краткое теоретическое обоснование ее. Обязательно нужно записать название каждого опыта и привести уравнения всех проделанных реакций в молекулярном и ионном виде, отметить результаты наблюдений и сделать необходимые выводы (ответить на все поставленные вопросы).

Время, отведенное на лабораторную работу

Подготовка к работе	1,5 академ. ч.
Выполнение работы	1,0 академ. ч.
Обработка результатов эксперимента и оформление отчета	0,5 академ. ч.
Итого:	3,0 академ. ч.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций между веществами: CH_3COOH и NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и NaOH , FeSO_4 и H_2S .
2. Подберите молекулярные уравнения, которые соответствовали бы следующим ионным:
$$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH},$$
$$\text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O},$$
$$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O},$$
$$\text{ZnOH}^+ + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}.$$
3. Запишите уравнения электролитической диссоциации угольной кислоты и карбоната натрия. Объясните, в каком случае диссоциация протекает: а) обратимо; б) ступенчато.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Общая химия.-Л.: Химия, 1987.
2. Курс общей химии/ Коровин Н.В., Масленникова Г.Н. и др. - М.: Высшая школа, 1990.
3. Лучинский Г.П. Курс химии. -М.: Высшая школа, 1985.
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. - Л.:Химия, 1987.
5. Лабораторные работы по химии: Учебн. пособие для вузов / Под ред. Н.В.Коровина - М: Высшая школа, 2001.

Приложение 1

Константы диссоциации некоторых кислот

Название кислоты	Формула	Константа диссоциации
Азотистая	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Марганцовистая	H_2MnO_4	$\sim 10^{-1}$
Серная	H_2SO_4	$K_2=1,2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	H_2SO_3	$K_1=1,7 \cdot 10^{-2}$; $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная	H_2S	$K_1=1,1 \cdot 10^{-7}$; $K_2=1,0 \cdot 10^{-14}$
Синильная	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Угольная	H_2CO_3	$K_1=4,45 \cdot 10^{-7}$; $K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	$K_1=7,5 \cdot 10^{-2}$; $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$; $K_3=1,3 \cdot 10^{-12}$
Фтористоводородная	HF	$6,61 \cdot 10^{-4}$
Хлористая	HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Хлорноватистая	HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$

Приложение 2

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплекс	Константа	Комплекс	Константа
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$9,3 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Ag}(\text{SiO}_2)_2]^-$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по общей химии

Составили: ЕФАНОВА Вера Васильевна
МИХАЙЛОВА Антонина Михайловна

Рецензент И.Д. КОСОБУДСКИЙ

Редактор Р.А. Козина

Лицензия ЛР № 020271 от 15.11.96

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16

Бум. Оберт. Усл.-печ. л. 1,16(1,25)

Уч.-изд.л. 1,2

Тираж 500 экз. Заказ 119

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копипринт СГТУ, 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77