

**Московский государственный технический
университет им. Н.Э. Баумана**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КУРСУ ХИМИИ
ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УНИВЕРСИТЕТОВ**

ЧАСТЬ I

Под редакцией Г.Н. Фадеева

Методические указания

Москва

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана

2005г.

Оглавление

Методика проведения лабораторного практикума по химии

Блок-модуль № 1

Работа № 1. Определение молярной массы эквивалента металла объёмным методом.

Работа № 2. Определение точной концентрации растворов титриметрическим методом.

Работа № 3. Окислительно-восстановительные реакции.

Блок-модуль № 2

Работа № 4. Кинетика гомогенных реакций.

Работа № 5. Кинетика гетерогенных реакций.

Работа № 6. Каталитические реакции.

Блок-модуль № 3

Работа № 7. Растворы электролитов.

Работа № 8. Химическое равновесие.

УДК 541 (075.8)

ББК 24.1

Г67

Рецензент – к.х.н. доцент Шаповал В.Н.

Лабораторный практикум по курсу химии для технических университетов: Методические указания / Березина С.Л., Голубев А. М., Горшкова В.М. и др.; Под ред. Г.Н. Фадеева. – **Ч.1.** М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005, - 99 с.: ил.

Лабораторный практикум по курсу химии для технических университетов включает экспериментальные работы, выполняемые студентами всех факультетов при изучении химии на первом курсе. Проводимые исследования охватывают главные разделы курса, знакомят студентов с основными законами химии и прививают им навыки исследовательской экспериментальной работы.

Для студентов приборостроительных, машиностроительных и других родственных специальностей технических университетов.

Ил.5. Табл. 30

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО ХИМИИ

1. Выполнение лабораторных работ

Студент допускается к выполнению лабораторной работы при наличии подготовленного лабораторного журнала, включающего название лабораторной работы, цель, краткие теоретические сведения, практическую часть (название опытов, таблицы и пр.) и ответы на предлагаемые вопросы.

Студент, не подготовившийся к выполнению лабораторной работы, готовится к ней во время занятия под наблюдением преподавателя и допускается к работе, если остается достаточно времени для ее выполнения. Если времени на выполнение лабораторной работы недостаточно, то студент направляется на отработку пропущенной работы в другую группу по расписанию работы преподавателя (или направляется в другую группу по договоренности с преподавателем). Сумма баллов, выделенная на подготовку работы, при этом снижается на 50%.

Студент выполняет лабораторную работу, внося в практическую часть отчета необходимые сведения: уравнения реакций, наблюдения, расчеты, графики, делает необходимые выводы. В конце занятия преподаватель оценивает работу определенной суммой баллов и ставит свою подпись.

Преподаватель в конце занятия выдает каждому студенту 3-4 индивидуальных задачи, решение которых студент представляет преподавателю на следующем занятии. Правильное решение задач оценивается определенной суммой баллов и засчитывается преподавателем как защита выполненной лабораторной работы.

Студенты, не защитившие лабораторные работы в срок и не набравшие необходимой суммы баллов, защищают все выполненные лабораторные работы на занятии, выделенном как защита блока лабораторных работ. Студенты, уже защитившие часть лабораторных работ, защищают последнюю из выполненных работ. Защита выполненных

лабораторных работ допускается не более двух раз и оценивается при этом минимальным количеством баллов.

Лабораторный практикум считается выполненным, если студент отработал и защитил все лабораторные работы, набрав при этом минимально необходимую сумму баллов.

2. Правила проведения лабораторной работы

Химическая реакция при микрометоде проводится либо в микропробирке, либо на стеклянной пластине или специальном планшете.

При проведении реакции в микропробирке необходимое количество реактива вводится в пробирку по каплям с помощью капилляра или пипетки.

В случае необходимости (указано в опыте), перемешивание раствора производится легким встряхиванием пробирки, при этом не допускается разбрызгивания раствора.

Проведение реакций на стеклянной пластине предусматривает высушивание тщательно вымытой пластины для предотвращения растекания капель по ее поверхности.

При нанесении реактивов во избежание их загрязнения капилляр или кончик пипетки не должны касаться пластины или ранее нанесенных капель. Последовательность и количество наносимых капель указывается в опыте.

Реакция осуществляется путем простого совмещения капель всех реагентов. Перемешивание раствора при необходимости производится стеклянной палочкой в течение нескольких секунд до слияния капель.

Опыты могут выполняться на затемненной стеклянной пластине для лучшего наблюдения выпадения осадка (указано в опыте).

По окончании проведения опытов, указанных в практической части методического пособия, стеклянные пластины промываются водопроводной и дистиллированной водой и тщательно высушиваются.

3. Домашнее задание

Домашнее задание выдается студенту на 5-6 неделе и представляет индивидуальный набор задач. Номера выданных задач записываются преподавателем в лабораторный журнал.

Решение домашнего задания студентом выполняется в отдельной тонкой тетради или на отдельных листах, при этом на титульном листе указывается группа, ФИО студента и преподавателя, № варианта и №№ задач. Решение **каждой задачи выполняется на отдельном листе** с обязательным наличием условия задачи. Решение задачи должно быть подробным с подстановкой числовых данных и указанием размерности в ответе.

Полностью выполненное домашнее задание принимается на 12-14 неделе с обязательным собеседованием (защитой) и оценивается определенной суммой баллов. При неправильном первоначальном решении задач (незачете) домашнее задание возвращается студенту для доработки и в дальнейшем оценивается минимальной суммой баллов.

4. Зачет

Студент допускается к зачету после выполнения лабораторного практикума и сдачи домашнего задания при условии набора определенной суммы баллов.

Зачет проводится в форме письменной работы, которая включает вопросы и задачи, соответствующие содержанию лабораторных работ и домашнего задания. Если студент выполнил зачетную работу не полностью, то он может получить зачет после собеседования с преподавателем или переписав зачетную работу повторно. Зачетная работа оценивается определенной суммой баллов.

Студент может получить зачет при определенной сумме баллов, набранной в семестре, без выполнения письменной работы, при этом к набранному им рейтингу прибавляется $\frac{2}{3}$ от суммы баллов, выделенных на итоговую зачетную работу.

5. Рейтинг

На кафедре химии МГТУ им. Н.Э. Баумана принята рейтинговая система баллов. Такая система, во-первых, позволяет студентам контролировать результаты своих усилий; во-вторых, стимулировать ритмичную работу в течение всего семестра и всего курса обучения химии; в-третьих, делает открытым процесс получения оценки; в-четвертых, облегчает трудности обучения, помогает равномерно и добросовестно работающим студентам получить зачет сразу по окончании лабораторного практикума и даже экзаменационную оценку по окончании семестра.

Рейтинг первого семестра составляет 100 баллов, из них на лабораторные работы и домашнее задание отводится 60 баллов, зачетную работу – 40 баллов. Минимальная сумма допуска к зачетной работе – 36 баллов. Сумма баллов, дающая право получить зачет без написания письменной работы, составляет 55 баллов.

Рейтинг второго семестра составляет 50 баллов, из них на лабораторные работы отводится 20 баллов, домашнее задание или рубежный контроль – 30 баллов. Минимальная сумма допуска к экзамену составляет 30 баллов.

Студент может получить экзаменационную оценку досрочно, набрав определенную сумму баллов, которая определяется как средняя сумма рейтинга первого и второго семестров и составляет 145 баллов – «отлично» и 130 баллов – «хорошо».

БЛОК-МОДУЛЬ № 1

РАБОТА № 1

Определение молярной массы эквивалента металла

объемным методом

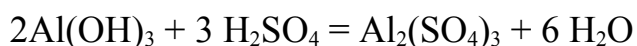
Цель работы - усвоение понятий «эквивалент», «молярная масса эквивалента», расчет эквивалентов простых и сложных веществ, знакомство с простейшим экспериментальным методом определения эквивалента элемента.

Теоретическая часть

Немецкие химики Венцель и Рихтер установили (1793г.), что *вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах.*

Современная формулировка закона эквивалентов следующая: *массы реагирующих веществ относятся между собой как молярные массы эквивалентов этих веществ.*

Эквивалент $\mathcal{E}$ - условная химическая частица, в Z раз меньшая соответствующей формульной единицы ΦE вещества, участвующего в реакции. Под формульной единицей понимается химическая формула вещества. Для реакции:



Формульное количество	2 моль	3 моль	1 моль	6 моль
Эквивалентное количество	6 моль	6 моль	6 моль	6 моль
Эквивалентное число Z	3	2	6	1
Фактор эквивалентности $f = 1/Z$	1/3	1/2	1/6	1

По аналогии с молярной массой вещества M вводится понятие молярной массы эквивалента вещества $M_{\text{экв}}$:

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{Z} = f \cdot M.$$

Молярная масса эквивалента может быть также определена как *масса вещества, равноценная в химической реакции 1 молю атомов водорода или 1 молю электронов.*

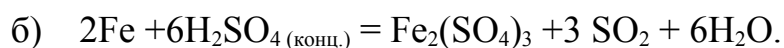
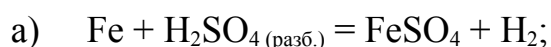
1 моль атомов водорода имеет молярную массу $M \approx 1$ (точнее 1,008) г/моль; 1 моль электронов эквивалентен количеству электричества F , известному как число Фарадея:

$$q = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ Кл} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль} = 96484 \text{ Кл/моль} = F.$$

Эквивалентное число Z численно равно валентности элемента для простого вещества или сумме степеней окисления катиона или аниона (по модулю) для сложного вещества.

Примеры расчета эквивалентов веществ.

1. Рассчитать эквивалент железа в реакциях:



Для реакции (а) $\text{Fe} - 2e = \text{Fe}^{+2}$ и эквивалентное число $Z=2$. Эквивалент железа равен $\mathcal{E} = \frac{1}{2} \Phi E$, молярная масса эквивалента железа равна

$$M_{\text{экв}} = \frac{1}{2} M = 55,85 : 2 = 27,925 \text{ г/моль}.$$

Для реакции (б) $\text{Fe} - 3e = \text{Fe}^{+3}$ и эквивалентное число $Z=3$. Эквивалент железа равен $\mathcal{E} = \frac{1}{3} \Phi E$, молярная масса эквивалента железа равна

$$M_{\text{экв}} = \frac{1}{3} M = 55,85 : 3 = 18,617 \text{ г/моль.}$$

2. Вычисление эквивалентного числа для кислот, оснований и солей в реакциях обмена.

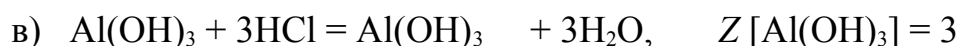
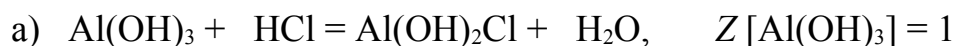
Для кислоты эквивалентное число определяется количеством ионов водорода, замещающихся ионами металла, т.е. основностью

кислоты:



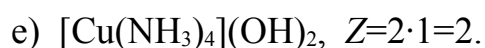
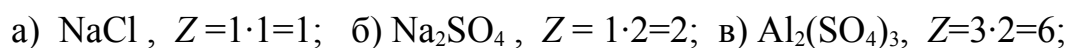
Для основания эквивалентное число определяется количеством ионов гидроксида, замещающихся анионами кислоты, т.е.

кислотностью основания:



Для соли эквивалентное число определяется произведением валентности (степени окисления) катиона (или аниона по модулю) n на количество катионов (или анионов) m :

$$Z = n \cdot m$$



3. Вычисление эквивалентного числа окислителя и восстановителя в окислительно-восстановительной реакции.

Эквивалентное число окислителя и восстановителя в окислительно-восстановительной реакции определяется количеством принятых или отданных электронов.



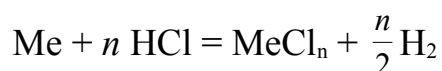
восстановитель: $\text{H}_2\text{S} - 2\text{e} = \text{S} + 2\text{H}^+$, $Z = 2$, $M_{\text{экв}} = \frac{M}{Z} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль}$;

окислитель: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e} = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$, $Z = 6$,

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{Z} = \frac{215,95}{6} = 35,99 \approx 36 \text{ г/моль}$$

Экспериментально эквивалент элемента может быть определен химическим путем - определением количества присоединяемого или замещаемого элементом водорода, кислорода или другого элемента, эквивалент которого известен, или электрохимическим путем на основании закона Фарадея, согласно которому при прохождении 96494 Кл электричества через раствор электролита на электродах превращается один эквивалент вещества.

В данной работе использован наиболее простой и доступный способ определения эквивалента активного металла, основанный на измерении объема водорода при реакции вытеснения его из раствора соляной кислоты:



Согласно закону эквивалентов, **один эквивалент металла вытесняет один эквивалент водорода, имеющий молярную массу эквивалента 1 г/моль.**

Используя закон Авогадро, можно определить объем, который занимает один эквивалент водорода при определенных физических условиях. При нормальных физических условиях ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па или $p = 760$ мм рт. ст., $T = 298$ К) 1 моль водорода, имеющий массу 2 г/моль, занимает объем $V = 22,4$ л, тогда 1 моль эквивалента водорода, имеющий массу 1 г/моль, должен занимать объем $V_{\text{экв}} = 11,2$ л. Таким способом можно рассчитать эквивалентный объем любого газа при нормальных условиях.

Вопросы для предварительной подготовки лабораторной работы

1. Что называют эквивалентом вещества? Как определяется эквивалентное число и фактор эквивалентности?
2. Определите эквивалентное число и фактор эквивалентности для веществ:
а) Fe_2O_3 , б) HClO_4 , в) NaHS , г) MgOHCl , д) Ca(OH)_2 .
3. Как связаны молярная масса вещества и молярная масса эквивалента? Рассчитайте молярную массу эквивалента веществ, приведенных в вопросе 2.
4. Как рассчитывается молярная масса эквивалента окислителя и восстановителя в окислительно-восстановительной реакции?
5. Рассчитайте молярную массу эквивалента перманганата калия KMnO_4 , рассматривая данное соединение как:

а) соль; б) окислитель, превращающийся в $\text{MnO}(\text{OH})_2$;

в) окислитель, превращающийся в MnSO_4 .

6. Какой объем занимает при нормальных условиях 1 моль эквивалента газообразного вещества: а) кислорода, б) хлора; в) углекислого газа?

7. Используя закон эквивалентов, рассчитайте объем оксида углерода (II), который потребуется для восстановления железа из 1 кг оксида железа (III) при нормальных условиях.

Практическая часть

Описание прибора.

Определение молярной массы эквивалента металла выполняется на приборе, изображенном на рисунке. Прибор состоит из штатива (1), на котором закреплены бюретки (2) и (3), соединенные шлангом. Бюретки имеют поперечное сечение, равное 1 см^2 , и градуированы с точностью $0,1 \text{ см}$, причем нулевая отметка находится в верхней части бюретки. К бюретке (3) при помощи стеклянных трубок, соединенных резиновым шлангом (4), присоединена пробирка (5) с отводной трубкой (6). Бюретки заполнены водой, пробирка (5) – концентрированной соляной кислотой. В отводную трубку помещают образец металла с известной массой и, переводя пробирку из положения (6) в положение (7), сбрасывают металл в кислоту. При взаимодействии металла с кислотой в пробирке (5) выделяется водород, который, поступая в бюретку (3), вытесняет воду из нее в бюретку (2). Измерения проводят при одинаковом положении уровней воды в обеих бюретках, что определяет одинаковое давление.

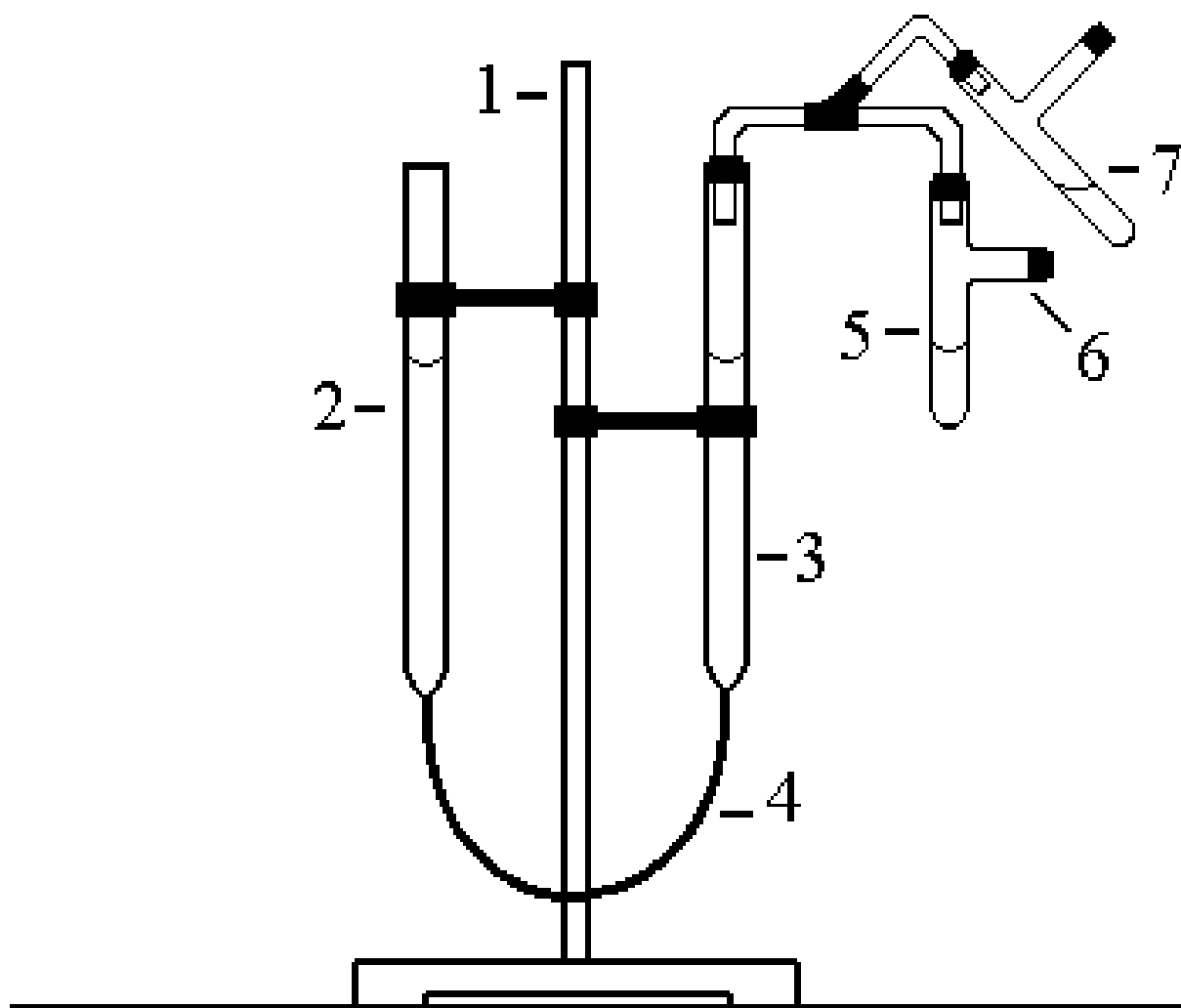


Рис. 1.1. Прибор для определения молярной массы эквивалента металла объемным методом.

Проведение опыта.

1. Перед началом опыта бюретки должны находиться в таком положении относительно друг друга, чтобы уровень воды в них был примерно на середине шкалы отсчета. Отводную трубку (6) и закрывающую ее пробку перед началом опыта насухо вытирают фильтровальной бумагой, после чего

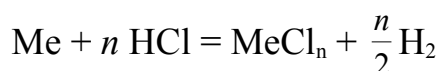
в нее помещают полученный образец металла с известной массой m . Трубку плотно закрывают пробкой, осторожно ввинчивая ее.

2. Прибор проверяют на герметичность. Для этого медленно поднимают или опускают бюретку (2), наблюдая за колебаниями уровня воды в бюретке (3). Если прибор не герметичен, то уровни в обеих бюретках будут выравниваться. В этом случае нужно проверить положение всех пробок и снова проверить прибор.

3. После проверки прибора на герметичность, уравнивают положение воды в обеих бюретках и отмечают положение уровня в бюретке (3) по нижнему мениску, записывая его значение по градуировочной шкале h_1 с точностью 0,1 см.

4. Осторожно сбрасывают металл в кислоту, переводя пробирку (5) из положения (6) в положение (7). По мере понижения уровня воды в бюретке (3) опускают бюретку (2), следя за тем, чтобы уровни в обеих бюретках были приблизительно на одной высоте, что определяет равенство давлений в них.

5. По окончании процесса растворения металла в кислоте точно выравнивают положение уровней в обеих бюретках и записывают положение уровня в бюретке (3) по шкале h_2 с той же точностью. Объем выделившегося водорода V в реакции:



равен разности уровней $V = h_2 - h_1$, имеет размерность см^3 и относится к атмосферным условиям (p, T) проведения опыта.

Эквивалент металла $\mathcal{E}_{\text{мет}}$, имеющий молярную массу $M_{\text{экв}}$, вытесняет эквивалент водорода $\mathcal{E}_{\text{H}_2}$, который при нормальных условиях занимает объем $V_{\text{экв}} = 11200 \text{ см}^3$, а используемая в опыте масса металла m вытесняет объем водорода V_0 , пересчитанный на нормальные условия. В соответствии с законом эквивалентов, это можно представить в виде уравнения:

$$\frac{M_{\text{экв}}}{m} = \frac{V_{\text{экв}}}{V_0} \quad (1.1)$$

Измеренный объем водорода при атмосферных условиях (p, T) пересчитывается на нормальные условия по уравнению Клапейрона:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} \quad (1.2),$$

в котором p_0, V_0, T_0 относятся к нормальным условиям, а p, V, T - к условиям проведения опыта. Давление p газов в бюретке (3) в соответствии с законом Дальтона будет равно сумме парциальных давлений воздуха $p_{\text{возд}}$, водорода p_{H} и насыщенного водяного пара $p_{\text{пар}}$:

$$p = p_{\text{возд}} + p_{\text{H}} + p_{\text{пар}} \quad (1.3).$$

При одинаковом положении уровней воды в обеих бюретках давление $p_{\text{атм}} = p_{\text{возд}} + p_{\text{H}}$ в бюретке (3) будет меньше атмосферного на величину давления насыщенного водяного пара, которое зависит только от температуры (таблица 1).

$$p = p_{\text{атм}} - p_{\text{пар}} \quad (1.4)$$

Подставляем в уравнение (1), выражение из уравнения (2) V_0 . Получаем уравнение для расчета молярной массы эквивалента металла $M_{\text{экв}}$:

$$M_{\text{экв}} = \frac{m \cdot V_{\text{экв}}}{V_0} = \frac{m \cdot V_{\text{экв}} \cdot p_0 \cdot T}{p \cdot V \cdot T_0} \quad (1.5)$$

Таблица 1.1

Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры

t, °C	p, Па	p, мм рт.ст.	t, °C	p, Па	p, мм рт.ст.
15	1705,1	12,79	23	2809,0	21,07
16	1817,1	13,63	24	2983,7	22,38
17	1947,1	14,53	25	3167,2	23,76
18	2063,8	15,48	26	3361,0	25,21
19	2197,1	16,48	27	3564,9	26,74
20	2337,8	17,53	28	3779,6	28,35
21	2486,4	18,65	29	4004,9	30,04
22	2643,7	19,83	30	4242,2	31,82

Преобразуем уравнение (1.5), подставив известные численные данные:

$$M_{\text{экв}} = \frac{m \cdot 11200 \cdot p_0 \cdot (273 + t)}{(p_{\text{атм}} - p_{\text{пар}}) \cdot V \cdot 273} = \frac{m}{V} K \quad (1.6),$$

где

$$K = \frac{11200 \cdot (273 + t) \cdot p_0}{273 \cdot (p_{\text{атм}} - p_{\text{пар}})} \quad (1.7)$$

Коэффициент K зависит только от условий опыта (p , T) и размерности давления. Так как этот коэффициент не зависит от массы металла, то его можно рассчитать заранее и использовать при повторных измерениях.

После расчета молярной массы эквивалента металла по уравнению (1.6) рассчитывается молярная масса металла для трех значений валентности Z , равных 1, 2 и 3 по уравнению:

$$M = M_{\text{экв}} \cdot Z \quad (1.8)$$

По таблице Д. И. Менделеева выбирается металл, проявляющий соответствующую валентность, для которого расхождение расчетной величины молярной массы с табличной не превышает 1 –2 г/моль.

Затем рассчитывается относительная погрешность опыта по уравнению:

$$\Delta M = \frac{M_{\text{экв,экспер}} - M_{\text{экв,теор}}}{M_{\text{экв,теор}}} 100\% \quad (1.9),$$

где $M_{\text{экв,экспер}}$ – молярная масса эквивалента металла, рассчитанная из опытных данных по уравнению (6), $M_{\text{экв,теор}}$ – теоретическая молярная масса эквивалента металла, рассчитанная по уравнению (1.8).

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

1-10. Рассчитать молярную массу эквивалента химического элемента, химического соединения и иона (табл.1.2)

Таблица 1.2

№	Химический элемент	Химическое соединение	Ион
1	Li	MnO(OH) ₂	SO ₃ ²⁻
2	Al	CrO ₃	ClO ₄ ⁻
3	Ba	Al ₂ (SO ₄) ₃	UO ²⁺
4	Si	Mn ₂ O ₇	PO ₄ ³⁻
5	Na	Cr ₂ O ₃	[PtCl ₆] ²⁻
6	Ca	UO ₂	SO ₄ ²⁻
7	B	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₇ ²⁻
8	C	PCl ₅	S ²⁻
9	P	SO ₂	HPO ₄ ²⁻
10	Sr	H ₃ PO ₄	Cr ³⁺

11-20. Рассчитать эквивалентное число и молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя по данным схемам химических реакций (табл. 1.3)

Таблица 1.3

№ задачи	Исходные вещества	Продукты реакции
11	KMnO_4 , Na_2SO_3	K_2MnO_4 , Na_2SO_4
12	HNO_3 , Mg	Mg^{2+} , N_2
13	I_2 , I_2	I^- , IO_3^-
14	HNO_3 , Zn	NH_4NO_3 , Zn^{2+}
15	KMnO_4 , Na_2SO_3	MnSO_4 , Na_2SO_4
16	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI	Cr^{3+} , I_2
17	HNO_3 , Cu	NO , Cu^{2+}
18	H_2SO_4 , Mg	MgSO_4 , H_2S
19	KMnO_4 , Na_2SO_3	$\text{MnO}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4
20	HNO_3 , Ca	N_2O , Ca^{2+}

21-30. Рассчитать молярную массу эквивалента металла по данным табл. 1.4.

Таблица 1.4

№ задачи	Масса металла, вступившего в реакцию (г)	Полученное соединение и его масса (г)
21	0,347	Сульфит, 4,347
22	1,635	Хлорид, 3,41
23	7.82	Сульфат, 17,42
24	1,73	Нитрат, 7,93
25	1,8	Фторид, 5,6
26	5,395	Оксид, 5,795
27	6,075	Гидрофосфат, 30,075
28	4,6	Гидросульфат, 24
29	1,59	Гидроксид, 2,44
30	4,0	Сульфид, 7,2

РАБОТА № 2

Определение концентрации раствора титриметрическим методом

Цель работы - ознакомление с понятием "растворы" и способами выражения содержания растворенного вещества; определение концентрации раствора методом титрования.

Теоретическая часть

Растворы – это гомогенные (состоящие из одной фазы) системы, содержащие несколько компонентов. Растворы бывают газообразные, жидкие и твердые. Среди соединений (компонентов), образовавших раствор, выделяют растворенные вещества и растворитель.

Растворителем принято считать компонент, агрегатное состояние которого соответствует агрегатному состоянию раствора. Как правило, это компонент, содержание которого в растворе выше содержания остальных, называемых *растворенными веществами*. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы, в частности – водные растворы, в которых растворителем является вода.

Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости вещества является его содержание в насыщенном растворе. Состав раствора и содержание растворенного вещества (*концентрация*) выражаются различными способами.

1. *Массовая доля* компонента ω_i – это отношение массы i -го компонента m_i к массе раствора Σm_i :

$$\omega_i = m_i / \Sigma m_i, \quad (2.1)$$

ω_i – безразмерная величина, принимающая значения от 0 до 1 или от 0 до 100% (в последнем случае говорят о *процентной концентрации по массе*).

2. *Молярная доля* компонента X_i – это отношение числа молей i -го компонента n_i к сумме молей Σn_i всех компонентов, образующих раствор, безразмерная величина:

$$X_i = n_i / \Sigma n_i. \quad (2.2)$$

3. *Моляльная концентрация* растворенного вещества, или *моляльность*, C_m – число молей растворенного вещества n , приходящихся на 1 кг растворителя, моль/кг:

$$C_m = n / m_s = \frac{m}{M m_s}, \quad (2.3)$$

где m – масса растворенного вещества (г); M – молярная масса растворенного вещества (г/моль); m_s – масса растворителя (кг).

4. *Молярная концентрация* растворенного вещества, или *молярность*, C – число молей растворенного вещества n в 1 л раствора, моль/л, или, сокращенно, М:

$$C = n / V = \frac{m}{MV}, \quad (2.4)$$

где V – объем раствора (л); m – масса растворенного вещества (г); M – молярная масса растворенного вещества (г/моль).

5. *Молярная концентрация эквивалента* растворенного вещества, или *нормальная концентрация*, или *нормальность*, $C_{\text{ЭКВ}}$ – число молей эквивалентов растворенного вещества $n_{\text{ЭКВ}}$ в 1 л раствора, моль экв/л, или, сокращенно, н.:

$$C_{\text{ЭКВ}} = n_{\text{ЭКВ}} / V = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}} V} = \frac{m z_{\text{ЭКВ}}}{M V}, \quad (2.5)$$

где $M_{\text{ЭКВ}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества (г/моль экв); $z_{\text{ЭКВ}}$ – число эквивалентности растворенного вещества; V – объем раствора (л); m – масса растворенного вещества (г); M – молярная масса растворенного вещества (г/моль).

6. *Массовая концентрация* $C_{\text{масс}}$ – масса растворенного вещества m в 1 л раствора, г/л:

$$C_{\text{масс}} = m / V, \quad (2.6)$$

где V – объем раствора (л).

7. *Титр* T – масса растворенного вещества в 1 мл раствора, г/мл.

$$T = C_{\text{масс}} / 1000$$

Можно применять и другие способы выражения состава раствора.

Для приготовления раствора заданной концентрации взвешивают необходимые массы (отмеряют необходимые объемы) чистых компонентов раствора. В химических аналитических лабораториях используют концентрированные растворы известной концентрации: *фиксаналы* – растворы, помещенные в герметичные ампулы заводского производства, содержащие строго определенное (обычно 0,1 моль) количество химического

соединения. При расчете масс (объемов) компонентов учитывают (см. табл.2.1) соотношения между различными способами выражения состава раствора.

Таблица 2.1. Соотношения между различными способами выражения состава бинарного раствора

	ω	C	$C_{\text{ЭКВ}}$	C_m	$C_{\text{масс}}$
ω	-	$C = \frac{\omega \rho}{M}$	$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{\omega \rho z_{\text{ЭКВ}}}{M}$	$C_m = \frac{1000 \omega}{M(1 - \omega)}$	$C_{\text{масс}} = \omega \rho$
C	$\omega = \frac{CM}{\rho}$	-	$C_{\text{ЭКВ}} = C z_{\text{ЭКВ}}$	$C_m = \frac{1000 C}{\rho - CM}$	$C_{\text{масс}} = CM$
$C_{\text{ЭКВ}}$	$\omega = \frac{C_{\text{ЭКВ}} M}{\rho z_{\text{ЭКВ}}}$	$C = \frac{C_{\text{ЭКВ}}}{z_{\text{ЭКВ}}}$	-	$C_m = \frac{1000 C_{\text{ЭКВ}}}{z_{\text{ЭКВ}} \rho - C_{\text{ЭКВ}} M}$	$C_{\text{масс}} = C_{\text{ЭКВ}} \frac{M}{z_{\text{ЭКВ}}}$
C_m	$\omega = \frac{C_m M}{C_m M + 1000}$	$C = \frac{C_m \rho}{C_m M + 1000}$	$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{C_m \rho z_{\text{ЭКВ}}}{C_m M + 1000}$	-	$C_{\text{масс}} = \frac{C_m M \rho}{C_m M + 1000}$
$C_{\text{масс}}$	$\omega = \frac{C_{\text{масс}}}{\rho}$	$C = \frac{C_{\text{масс}}}{M}$	$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{z_{\text{ЭКВ}} C_{\text{масс}}}{M}$	$C_m = \frac{1000 C_{\text{масс}}}{M(\rho - C_{\text{масс}})}$	-

(Здесь ρ - плотность раствора данного состава, г/л)

Установление состава раствора является одной из задач аналитической химии. Количественный анализ проводят физическими, химическими и физико-химическими методами. Одним из наиболее простых среди них является титриметрия.

Титриметрия – аналитический метод, основанный на измерении объема раствора реагента точно известной концентрации, взаимодействующего с определяемым веществом. Растворы реагентов известной концентрации, используемые в титриметрии, называют *титрованными* (стандартными) растворами, или *титрантами*.

Принцип титрования: к раствору анализируемого вещества неизвестной концентрации (*пробе*) добавляют небольшими порциями раствор *титранта* до тех пор, пока не будет получен сигнал *индикатора*, свидетельствующий о прекращении реакции (достижении *конечной точки титрования*). Момент окончания титрования можно установить при помощи химической реакции или по изменению некоторого физического свойства. Часто используются органические красители, окраска которых изменяется по достижении конечной точки титрования (см. табл.2.2).

Таблица 2.2.

Области перехода окраски некоторых рН-индикаторов

Индикатор	Окраска кислотной формы	Окраска щелочной формы	Область перехода рН	рТ
Фенолфталеин	Бесцветная	Красная	8,0-10,0	9,0
Лакмус	Красная	Синяя	5,0-8,0	7,0
Метил-оранж	Розовая	Желтая	3,1-4,4	4,0
Метил-красный	Красная	Желтая	4,2-6,2	5,5

Такие цветные индикаторы должны проявлять свойства, положенные в основу соответствующей титриметрической реакции. Индикация растворов может проводиться как визуально, так и с использованием инструментальных методов. Если проба или титрант сами по себе окрашены, специальные индикаторы могут и не потребоваться.

Расчет концентрации исследуемого раствора, в соответствии с законом эквивалентов, проводят по формуле:

$$C_{\text{ЭКВ } 1} V_1 = C_{\text{ЭКВ } 2} V_2, \quad (2.7)$$

где $C_{\text{ЭКВ } 1}$ и $C_{\text{ЭКВ } 2}$ – молярные концентрации эквивалента пробы и титранта, соответственно, моль экв/л; V_1 – отмеренный объем пробы, л; V_2 – объем титранта, израсходованный на титрование, л.

При определении концентраций кислот и оснований используют *метод кислотно-основного титрования*, в основе которого лежит реакция нейтрализации:



В кислотной среде концентрация ионов водорода H^+ больше концентрации гидроксид-ионов OH^- , а в щелочной среде, наоборот, меньше. Для удобства характеристики среды используют понятие *водородного показателя* рН, численно равного отрицательному десятичному логарифму молярной концентрации ионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (2.8)$$

Поскольку в водных растворах произведение молярных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов:

$$C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.9)$$

называемое *ионным произведением воды*, – величина постоянная и при

$T=298\text{K}$ $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$, в нейтральной среде $\text{pH} = 7$, в кислотной $\text{pH} < 7$, в щелочной $\text{pH} > 7$.

Истинная точка эквивалентности кислотно-основного титрования соответствует равенству молярных концентраций ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- :

$$C_{H^+} = C_{OH^-}.$$

Реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями, например, переменной окраски раствора. Поэтому для фиксирования точки эквивалентности используют органические красители, структура и окраска которых зависит от величины водородного показателя pH.

Как видно из табл.2, изменение окраски важнейших кислотно-основных индикаторов происходит внутри определенного узкого интервала значений pH растворов. Этот интервал зависит только от свойств данного индикатора, поэтому перемена окраски индикатора происходит, как правило, не строго в точке эквивалентности, а с известным отклонением от нее. То значение pH, при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называется *показателем титрования* и обозначается pT. Величина pT соответствует одной из промежуточных окрасок индикатора и находится внутри области перехода.

Следует учитывать, что экспериментально наблюдаемая конечная точка титрования вследствие погрешностей измерений и наблюдений отличается от *истинной точки эквивалентности*, соответствующей стехиометрическим соотношениям реагирующих веществ. Очевидно, что от выбора индикатора зависит *индикаторная ошибка титрования*, величина

которой может колебаться в широких пределах в зависимости от того, какой взят индикатор и какие кислота и основание реагируют между собой. Так, в случае титрования кислоты основанием, при $pT < 7$ (при 298K) имеет место недотитрованность, а при $pT > 7$ – перетитрованность. Относительная систематическая погрешность титрования:

$$\eta_c = \left| \frac{C_{OH^-} - C_{H^+}}{C_0} \right| \cdot 100\% \quad (2.10),$$

где C_{OH^-} , C_{H^+} и C_0 – молярные концентрации ионов OH^- , H^+ и титруемого вещества соответственно.

Например, при титровании 0,01 М раствора сильной кислоты раствором сильного основания в присутствии фенолфталеина ($pT=9$)

$$\eta_c = \left| \frac{10^{-5} - 10^{-9}}{10^{-2}} \right| 100\% = 0,1\% .$$

Вопросы для предварительной подготовки лабораторной работы

1. Что такое раствор? растворитель? растворенное вещество?
2. Какие способы выражения состава раствора вы знаете?
3. Что такое титриметрия? В чем заключается принцип титрования?
Напишите выражение основной расчетной формулы определения концентрации методом титрования.
4. Что "показывает" водородный показатель pH?
5. На каком свойстве индикаторов основано их применение?

6. Что такое показатель титрования pT ? Каково его значение для индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина?

Практическая часть

Молярную концентрацию эквивалента исходного раствора кислоты (обычно 0,1 н.), а также концентрацию и объем (50 или 100 мл) конечного раствора указывает преподаватель. Определение концентрации осуществляется методом титрования стандартным (титрованным) раствором щелочи (NaOH или KOH). Титриметрической реакцией является реакция нейтрализации раствора кислоты раствором щелочи. Конечную точку титрования устанавливают по изменению окраски кислотно-основного индикатора (фенолфталеина или метилового оранжевого).

Порядок проведения работы

1. Рассчитайте объем (мл) исходного 0,1н. раствора серной кислоты, необходимый для приготовления 100 (или 50) мл раствора H_2SO_4 заданной преподавателем концентрации: 0,003н.; 0,004н.; 0,005н. и т.п. (см. пример 1).
2. Отмерьте необходимый объем исходного раствора кислоты с помощью мерной бюретки. Для этого определите начальный уровень исходного раствора кислоты в бюретке с точностью до 0,1 мл. (При определении уровня глаз наблюдателя и нижний край мениска жидкости должны находиться на одной горизонтальной плоскости.) Конечный уровень раствора в бюретке равен сумме начального значения и рассчитанного в п.1 объема кислоты.

3. Перенесите рассчитанный объем кислоты в колбу, имеющую метку объема 100 (или 50) мл. Для этого осторожно поверните кран бюретки или надавите на стеклянный шарик в резиновой трубке.
4. Приливая дистиллированную воду, доведите объем раствора в колбе до 100 (или 50) мл.
5. Добавьте 2-3 капли индикатора фенолфталеина. Отметьте окраску раствора.
6. Определите уровень титранта (0,1н. раствора NaOH или KOH) в бюретке с точностью до 0,1 мл. Запишите начальный уровень титранта h_n .
7. Проводите титрование раствора кислоты, добавляя небольшими порциями раствор щелочи в колбу с кислотой. Раствор кислоты при этом непрерывно перемешивайте, держа горло колбы правой рукой. Кран (или зажим) бюретки открывайте левой рукой.
8. Конец титрования определите по появлению едва заметной, не исчезающей в течение 30 с, малиновой окраски фенолфталеина. (Окраску раствора удобнее наблюдать на белом фоне, поэтому подложите под колбу листок белой бумаги.) Отметьте и запишите конечный уровень титранта в бюретке h_k .
9. Добавьте еще одну каплю раствора щелочи. Если окраска раствора стала более заметной, значит, конечная точка титрования определена правильно.
10. Повторите действия п.п.2-9, заменив фенолфталеин другим индикатором – метиловым оранжевым. Конец титрования определите по соответствующему изменению окраски индикатора (см. табл.2).

Проведение расчетов

1. По разности конечного h_k и начального h_n уровней жидкости в бюретке рассчитайте объем титранта $V_{щ}$, израсходованного на титрование в присутствии индикатора фенолфталеина.

2. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента приготовленного

раствора кислоты $C_{э\text{кв } к}$ по формуле: $C_{э\text{кв } к} = \frac{C_{э\text{кв } щ} V_{щ}}{V_k}$, где $V_k = 100$ (или 50) мл,

$C_{э\text{кв } щ} = 0,1$ моль экв/л .

3. Сравните заданное значение концентрации раствора кислоты $C_{э\text{кв},к,з}$ и определенное методом титрования значение концентрации приготовленного раствора $C_{э\text{кв},к}$ и рассчитайте суммарную погрешность титрования и приготовления раствора по формуле:

$$\eta = \left| \frac{C_{э\text{кв},к,з} - C_{э\text{кв},к}}{C_{э\text{кв},к,з}} \right| 100\%.$$

4. Проведите расчет концентрации раствора кислоты при титровании с другим индикатором (метиловым оранжевым), повторив п.п.1- 3.

5. Напишите уравнение титриметрической реакции в молекулярной форме.

Исходные данные, результаты измерений и расчетов занесите в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Индикатор	V_k , мл	$C_{э\text{кв } к, з}$, моль экв/л	$C_{э\text{кв } щ}$, моль экв/л	h_n , мл	h_k , мл	$V_{щ}$, мл	$C_{э\text{кв},к}$, моль экв/л	η
фенолфталеин			0,1					
Метил- оранжевый								

6. Объясните, чем вызваны расхождения в величинах концентрации одного и того раствора, оттитрованного в присутствии разных индикаторов. При каких значениях pH раствора происходит изменение окраски использованных индикаторов? Какова относительная систематическая погрешность η_c титрования заданного раствора в каждом случае?

Примеры решения задач

Пример 1. Какой объем 0,1 н. раствора серной кислоты необходимо отмерить для приготовления 100 мл 0,02 н. раствора?

Решение. Т.к. количество молей эквивалентов H_2SO_4 в исходном и приготовленном растворах одинаково, то, в соответствии с законом

эквивалентов (2.7), объем исходного раствора $V_1 = \frac{C_{\text{экв}2} V_2}{C_{\text{экв}1}} = \frac{0,02 \cdot 100}{0,1} = 20$ мл.

Пример 2. Какой объем 12%-ного раствора H_2SO_4 потребуется для приготовления 1 л 0,1н. раствора этой кислоты.

Решение. Масса серной кислоты в 1 л 0,1н. раствора составляет

$m_{H_2SO_4} = M_{\text{экв}H_2SO_4} C_{\text{экв}} V = 49 \cdot 0,1 \cdot 1 = 4,9$ г. Такая масса H_2SO_4 содержится в 40,83 г 12%-ного раствора в соответствии с формулой (2.1):

$$m_{\text{раствора}} = \frac{m_{H_2SO_4}}{\omega} = \frac{4,9}{0,12} = 40,83 \text{ г.}$$

Плотность исходного раствора по данным табл.2.4. составляет $\rho=1080,0$ г/л.

Следовательно, для приготовления 1 л 0,1н. раствора H_2SO_4 потребуется

$$V = \frac{m_{\text{раствора}}}{\rho} = \frac{40,83}{1080} = 0,0378 \text{ л или } 37,8 \text{ мл } 12\text{\%-ного раствора.}$$

Таблица 2.4

Плотности водных растворов некоторых веществ при температуре 20°C

NaCl		H_2SO_4		HCl		CH_3COOH	
ω	ρ	ω	ρ	ω	ρ	ω	ρ
0,01	1005,3	0,003	1000,0	0,004	1000,0	0,04	1004,1
0,02	1012,5	0,032	1020,0	0,024	1010,0	0,08	1009,8
0,04	1026,8	0,062	1040,0	0,044	1020,0	0,12	1015,4
0,06	1041,3	0,091	1060,0	0,064	1030,0	0,16	1020,8
0,08	1055,9	0,120	1080,0	0,085	1040,0	0,20	1026,1
0,10	1070,7	0,147	1100,0	0,105	1050,0	0,24	1031,2
0,12	1085,7	0,174	1120,0	0,125	1060,0	0,28	1036,0
0,14	1100,9	0,201	1140,0	0,145	1070,0	0,32	1040,5
0,16	1116,2	0,227	1160,0	0,165	1080,0	0,36	1044,8
0,18	1131,9	0,252	1180,	0,184	1090,0	0,40	1048,8
0,20	1147,8	0,277	1200,0	0,204	1100,0	0,44	1052,5
0,22	1164,0	0,302	1220,0	0,223	1110,0	0,48	1055,9
0,24	1180,4	0,326	1240,0	0,243	1120,0	0,52	1059,0
0,26	1197,2	0,350	1260,0	0,262	1130,0	0,56	1061,8

Пример 3. Плотность водного раствора NaCl $\rho = 1095,0$ г/л. Определить

массовую долю соли в растворе, рассчитать молярную долю NaCl, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента соли, моляльную концентрацию и массовую концентрацию раствора.

Решение. Для определения массовой доли соли в растворе используем данные табл.2.4. Заданное значение плотности раствора NaCl в табл.3 отсутствует, поэтому применим *метод интерполяции*. Для этого используем ближайшие меньшее и большее значения плотностей и соответствующие им массовые доли раствора данной соли. Считая, что в указанных пределах

зависимость между плотностью и массовой долей раствора линейная, рассчитаем массовую долю растворенного вещества ω в растворе по пропорции (индекс 2 означает "большее", 1 - "меньшее"):

$$\frac{\rho_2 - \rho_1}{\omega_2 - \omega_1} = \frac{\rho_2 - \rho}{\omega_2 - \omega} \quad .$$

По данным табл.2.4 $\rho_2=1100,9$ г/л; $\omega_2=0,14$; $\rho_1=1085,7$ г/л; $\omega_1=0,12$.

Соответственно:

$$\frac{1100,9 - 1085,7}{0,14 - 0,12} = \frac{1100,9 - 1095,0}{0,14 - \omega} \quad .$$

Решая уравнение, получим $\omega = 0,132$ (или 13,2%).

При расчете молярной доли соли в растворе и других концентраций удобно использовать следующие соотношения: масса раствора – 100 г, следовательно, масса растворенного вещества $m = 13,2$ г, а масса воды (растворителя) $m_s = 86,8$ г = 0,0868 кг. В таком растворе число молей NaCl

составит $n(\text{NaCl}) = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{13,2}{58,5} = 0,2256$ моль, а число молей воды

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{86,8}{18,0} = 4,8222 \quad \text{моль}.$$

Следовательно, молярная доля NaCl в соответствии с уравнением (2.2),

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,2256}{0,2256 + 4,8222} = 0,045.$$

По уравнению (2.3) рассчитаем моляльную концентрацию:

$$C_m = \frac{n_{\text{NaCl}}}{m_s} = \frac{0,2256 \text{ моль}}{0,0868 \text{ кг}} = 2,6 \text{ моль/кг.}$$

Раствор массой 100 г занимает объем $V = \frac{m_{\text{раствора}}}{\rho_{\text{раствора}}} = \frac{100 \text{ г}}{1080 \text{ г/л}} = 0,0926 \text{ л,}$

следовательно:

молярная концентрация по уравнению (2.4):

$$C = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{0,2256 \text{ моль}}{0,0926 \text{ л}} = 2,48 \text{ моль/л,}$$

молярная концентрация эквивалента по (2.5): $C_{\text{экв}} = \frac{n_{\text{NaCl}} z_{\text{эквNaCl}}}{V} = \frac{0,2256 \text{ моль} \cdot 1 \text{ экв}}{0,0926 \text{ л}}$

$$= 2,48 \text{ моль экв/л,}$$

массовая концентрация по (2.6): $C_{\text{масс}} = \frac{m}{V} = \frac{13,2 \text{ г}}{0,0926 \text{ л}} = 144,54 \text{ г/л.}$

Для расчетов можно использовать и соотношения из табл.2.1:

$$C = \frac{\omega \rho}{I} = \frac{0,132 \cdot 1095,5}{58,5} = 2,48 \text{ моль/л;}$$

$$C_{\text{экв}} = C z_{\text{экв}} = 2,48 \cdot 1 = 2,48 \text{ моль экв/л;}$$

$$C_m = \frac{1000 \omega}{I (1 - \omega)} = \frac{1000 \cdot 0,132}{58,5 \cdot (1 - 0,132)} = 2,6 \text{ моль/кг;}$$

$$C_{\text{масс}} = \omega \rho = 0,132 \cdot 1095 = 144,54 \text{ г/л.}$$

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

1–20. Рассчитать массовую долю, молярную концентрацию, молярную

концентрацию эквивалента, моляльную концентрацию и массовую

концентрацию раствора данного вещества, используя значение плотности

данного раствора и соответствующие величины из табл.2.4. по данным из

табл. 2.5.

Таблица 2.5

№	Раствор NaCl ρ , г/л	№	Раствор H ₂ SO ₄ ρ , г/л	№	Раствор HCl ρ , г/л	№	Раствор CH ₃ COOH ρ , г/л
1	1010,0	6	1030,0	11	1015,0	16	1006,0
2	1050,0	7	1050,0	12	1035,0	17	1010,0
3	1080,0	8	1090,0	13	1055,0	18	1018,0
4	1120,0	9	1190,0	14	1080,0	19	1025,0
5	1170,0	10	1250,0	15	1125,0	20	1032,0

21–35. Рассчитать массу соли и объем воды, необходимые для приготовления 1 л раствора NaCl заданного состава ω (табл. 2.6), используя величины табл.2.4.

Таблица 2.6

№	ω	№	ω	№	ω
21	0,01	26	0,08	31	0,18
22	0,02	27	0,10	32	0,20
23	0,03	28	0,12	33	0,22
24	0,04	29	0,14	34	0,24
25	0,06	30	0,16	35	0,26

36–55. Используя данные табл.2.4, рассчитать объем заданного раствора, необходимый для приготовления 1 л 0,1н. раствора кислоты H₂SO₄ или HCl по данным табл. 2.7:

Таблица 2.7

№	Концентрация	№	Концентрация	№	Концентрация	№	Концентрация
36	$\omega=0,350$	41	$\omega=0,227$	46	$\omega=0,262$	51	$\omega=0,165$
37	$\omega=0,326$	42	$\omega=0,201$	47	$\omega=0,243$	52	$\omega=0,145$
38	$\omega=0,302$	43	$\omega=0,174$	48	$\omega=0,223$	53	$\omega=0,125$
39	$\omega=0,277$	44	$\omega=0,147$	49	$\omega=0,204$	54	$\omega=0,105$
40	$\omega=0,252$	45	$\omega=0,091$	50	$\omega=0,184$	55	$\omega=0,085$

РАБОТА № 3

Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы - ознакомления с процессами окисления и восстановления и овладение методами нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Теоретическая часть

Окислительно-восстановительными называются реакции, в которых от восстановителя к окислителю частично или полностью переходят электроны. Это соответствует изменению степеней окисления элементов, участвующих в реакциях веществ.

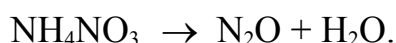
Степень окисления – формальный заряд на атоме, при условии, что ион кислорода имеет формальный заряд «-2», а ион водорода «+1».

Так как степень окисления величина формальная, то она может быть нулевой и дробной. Например, в молекуле глюкозы $C_6H_{12}O_6$ степень окисления углерода равна нулю, а в пропане C_3H_8 составляет $-8/3$. Чтобы составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо определить, как изменяются степени окисления элементов до и после реакции и в какие соединения переходят окислитель и восстановитель.

Коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций могут быть найдены различными методами, в основу которых положено сложение алгебраических многочленов. Наиболее часто используются методы электронного и ионно-электронного балансов. Известны так же и другие методы, например, алгебраический метод. Он является достаточно

формализованным и может быть использован в тех случаях, когда степени окисления элементов трудно определимы.

В большинстве реакций функции окислителя и восстановителя разделены между разными веществами. Такие реакции относятся к типу *межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций* (см. пример №1). Если в одном веществе атомы одного элемента окисляются, а атомы другого - восстанавливаются, то реакции называются *внутримолекулярными окислительно-восстановительными реакциями* (см. пример № 2).__Если атомы одного элемента в реагенте и окисляются и восстанавливаются, то это - реакция *диспропорционирования или самоокисления –самовосстановления* (см. пример реакции в опыте 2 практической части работы). Реакциями репропорционирования (контрпропорционирования) называют такие реакции, при которых из двух различных степеней окисления одного и того же элемента получается одна степень окисления. Например:



Здесь N^{-3} и N^{+5} переходят в N^{+1} .

Метод электронного баланса

Удобно пользоваться этим методом, когда известны исходные вещества и продукты реакций. Он применим для расчета коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих между газами, твердыми веществами, в расплавах, в растворах неэлектролитов, а также в

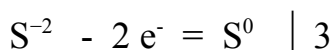
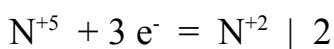
случаях, когда одновременно в одном и том же окисляемом веществе содержатся два и более окислителя или восстановителя.

Пример 1. Подобрать коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме:



1.1. Определяем элементы, которые в процессе реакции меняют степень окисления. Это два элемента: азот и сера.

1.2. Составим электронные уравнения, отражающие изменение степеней окисления элементов. Для каждого из уравнений справа (за чертой) ставим дополнительные множители, т.е. коэффициенты, уравнивающие число принятых и отданных электронов:



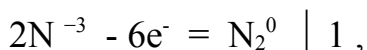
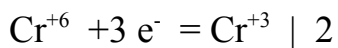
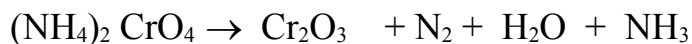
1.3. Найденные окислительно-восстановительные коэффициенты переносим в уравнение реакции.

1.4. Коэффициент для воды находим по числу атомов водорода и кислорода в левой части равенства:

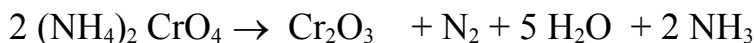


В рассмотренном примере функции окислителя и восстановителя разделены между разными веществами. Эта реакция относится к типу *межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций*.

Пример 2. Подбор коэффициентов в уравнениях внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций ведется на одну формульную единицу вещества.



окончательное уравнение имеет вид:



Электронные схемы, используемые в методе электронного баланса, не дают представления о характере реально существующих частиц. Поэтому степень окисления атомов обозначается цифрами с предшествующим знаком «+» или «-». Такое обозначение подчеркивает формальный характер понятия «степень окисления». Электронные схемы, используемые в этом методе, также являются формальными и, применительно к растворам, не отражают реально протекающих в них процессов.

Метод ионно-электронных схем

Метод ионно-электронных схем или полуреакций рассматривает изменения, происходящие в молекулах и ионах, реально существующих в растворах. Чаще всего это водные растворы. В ионно-электронных схемах и уравнениях окислительно-восстановительных реакций заряды ионов принято изображать цифрами с последующими знаками «+» или «-». При

этом малорастворимые соли, слабые электролиты и газообразные вещества следует писать в молекулярном виде.

Ионно-электронный метод дает возможность поставить коэффициенты, как к ионам, так и к молекулам. Необходимо подчеркнуть, что при составлении ионно-электронных схем следует учитывать изменение не только заряда ионов, но часто и их состава, как, например, при восстановлении перманганат-иона по схеме $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ или при окислении нитрит-иона в нитрат-ион ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$). Такие взаимные переходы в общем случае сопряжены с участием в них молекул воды или содержащихся в растворе ионов H^+ и OH^- . В зависимости от характера среды подход к составлению ионно-электронных схем будет различным.

1. Реакции в среде сильных кислот

Пример 3. *Окисление пероксида водорода дихроматом калия в сернокислой среде.*

Записываем молекулярное уравнение или схему окислительно-восстановительной реакции, с указанием формы существования окислителей и восстановителей до и после реакции в данной среде:



Представим формулы реагентов в ионном виде, указывая только те ионы (для сильных электролитов) или формульные единицы (для слабых электролитов, твердых веществ и газов), которые принимают участие в качестве окислителя, восстановителя и среды:



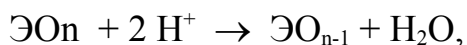
здесь $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - окислитель, H_2O_2 – восстановитель, H^+ - среда сильной кислоты .

Составим ионно-электронные схемы полуреакций восстановления и окисления и определим числа отданных и принятых электронов.

Если ион-окислитель и продукт его восстановления или восстановитель и продукт его окисления, отличаются по содержанию кислорода, то в этом случае в ионно-электронных полуреакциях рационально применять только ионы водорода и молекулы воды.

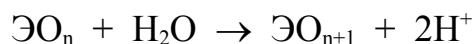
Если нужно отнять атом кислорода, то его связывают двумя ионами водорода в молекулу воды.

Условно такая схема, с учетом баланса зарядов в обеих частях уравнения полуреакции, может быть записана в следующем виде:

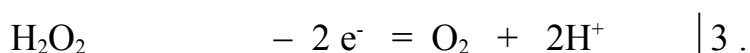
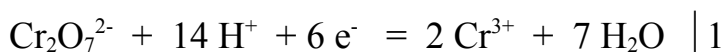


где Э - обозначение элемента, О - атом кислорода, n – число атомов кислорода в соединении или ионе,

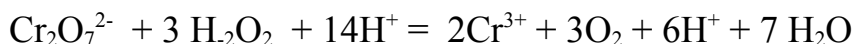
Если нужно добавить атом кислорода, то его берут из молекулы воды, а при этом освобождаются два иона водорода:



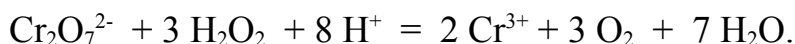
С учетом подбора дополнительных множителей, для уравнивания числа отданных и принятых электронов, ионно-электронная суммарная схема будет иметь следующий вид:



Суммируем уравнения полуреакций. С учетом дополнительных множителей, которые умножаются на все члены конкретной полуреакции, ионное уравнение реакции приобретает следующий вид:

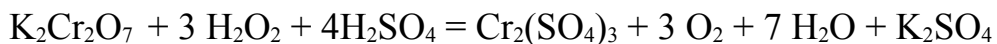


В получившемся итоговом уравнении проводим необходимые алгебраические преобразования. Например, в данном конкретном уравнении приводим подобные члены – в правой и левой частях уравнения имеются ионы водорода. В результате взаимных сокращений получаем:



Обратите внимание, что 8 H^+ соответствуют четырем молекулам H_2SO_4 , но в то же время в электронно-ионных схемах не отражены ионы K^+ .

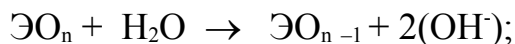
Дополняем запись веществами (в данном случае K_2SO_4), ионы которых не меняют степени окисления и поэтому отсутствуют в уравнении, записанном в электронной форме.



2. Реакции в среде сильных оснований

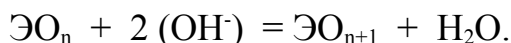
Этапы подбора коэффициентов в этом случае аналогичны всем приведенным этапам в примере 3. Однако в этом случае в ионно-электронных уравнениях полуреакций рационально использовать гидроксид-

ионы и молекулы воды. Если нужно отнять атом кислорода у соединения, то добавляют молекулу воды с освобождением двух гидроксид-ионов:



Если нужно добавить атом кислорода, то его берут из двух гидроксид-ионов.

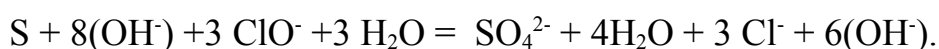
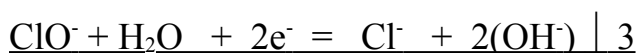
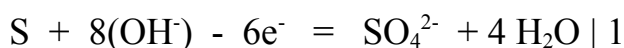
В результате преобразований высвобождается молекула воды:



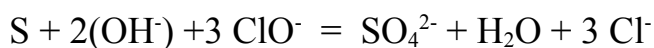
Пример 4. Окисление серы в среде гидроксида натрия гипохлоритом натрия:



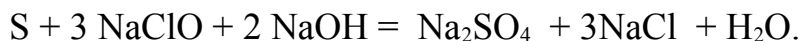
Ионно-электронная схема первоначально имеет вид:



После приведения подобных – молекул воды и гидроксид-ионов получаем:



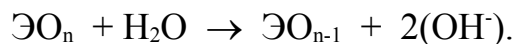
после учета ионов, не изменивших своих степеней окисления в процессе реакции, - в данном конкретном случае ионов натрия - окончательное уравнение реакции выглядит так:



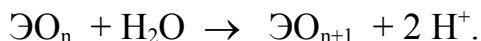
3. Реакции в нейтральной среде

Этапы подбора коэффициентов в этом случае аналогичны всем приведенным этапам в примере 3. Следует только обязательно иметь ввиду, что для нейтральной среды в ионно-электронных схемах можно добавлять

только воду. Если нужно отнять атом кислорода, то добавляют молекулу воды и в итоге получают два гидроксид-иона:



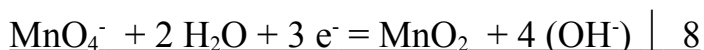
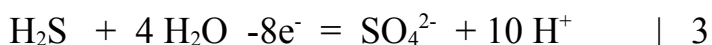
Если нужно добавить атом кислорода, то добавляют целую молекулу воды, а получают два иона водорода:



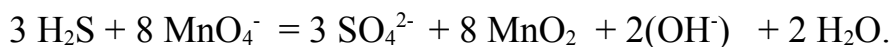
Пример 5. Окисление сероводорода избытком перманганата калия:



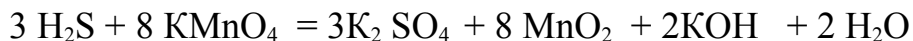
Ионно-электронная схема имеет вид:



После приведения подобных – из 30H^+ и $32(\text{OH}^-)$ получаем 30 молекул ионов H_2O и 2 гидроксид-иона, а затем взаимносокращаем в правой и левой частях молекулы воды:



Окончательное уравнение реакции, которое обычно представляют в молекулярном виде, приобретает вид:



Вопросы для предварительной подготовки лабораторной работы

1. В чем состоят процессы окисления и восстановления? Приведите примеры.

2. Что такое степень окисления? Чему равна степень окисления простых веществ?

3. Всегда ли степень окисления совпадает с валентностью? Может ли степень окисления быть дробной?

4. Назовите сложные вещества – соли и кислоты - окислители и восстановители.

5. Может ли одно и то же вещество быть окислителем в одной реакции, а восстановителем в другой?

6. Сопоставьте два метода нахождения коэффициентов и укажите особенности каждого из них.

7. Как учитывается при нахождении коэффициентов в окислительно-восстановительных уравнениях кислотность или щелочность водных растворов?

8. Какие алгебраические преобразования возможны в суммарном уравнении окислительно-восстановительного процесса.

Практическая часть

Опыт 1. Перманганат калия как окислитель в различных средах

На поверхность стекла или в три ячейки капельного планшета нанесите последовательно рядом по три капли раствора KMnO_4 .

а) К первой пробе раствора KMnO_4 добавьте 1 каплю раствора H_2SO_4 и добавляйте по каплям раствор Na_2SO_3 до обесцвечивания. Напишите уравнение реакции и подберите коэффициенты методом электронно-ионных

схем, если известно, что к кислой среде ион MnO_4^- переходит в ион Mn^{2+} , а ион SO_3^{2-} в ион SO_4^{2-} .

б) Ко второй пробе раствора KMnO_4 добавьте 1 каплю воды и 2-3 капли раствора Na_2SO_3 до исчезновения фиолетовой окраски и появления бурого осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Подберите коэффициенты в уравнении данной реакции, протекающей в нейтральной среде:



в) К третьей пробе раствора KMnO_4 прибавьте 1 каплю раствора NaOH и 1-2 капли раствора Na_2SO_4 до появления зеленой окраски раствора.

Напишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты методом ионно-электронных схем, если в сильно щелочной среде, ион MnO_4^- переходит в ион MnO_4^{2-} , а ион SO_3^{2-} в ион SO_4^{2-} .



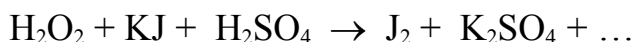
Ионы натрия, связанные в исходном растворе с ионами SO_3^{2-} , в полученном растворе оказываются связанными с ионами SO_4^{2-} .

Опыт 2. Реакция контрпропорционирования иода

На поверхность стекла или в ячейку капельного планшета нанесите 2 капли раствора иодида калия KI , подкислите раствор 1 каплей HCl и прибавьте к ним по каплям раствор иодата калия KIO_3 . Убедитесь в образовании свободного иода при помощи йодокрахмальной бумаги, смочив ее в образовавшемся растворе. Напишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты.

Опыт 3. Пероксид водорода как окислитель

На поверхность стекла или в ячейку капельного планшета нанесите 2 капли раствора KJ, подкислите одной каплей H₂SO₄ и добавьте по каплям раствор H₂O₂. Испытайте раствор йодокрахмальной бумагой, как в предыдущем опыте. Допишите уравнение данной реакции и подберите коэффициенты:



Опыт 4. Пероксид водорода как восстановитель

На поверхность стекла или в ячейку капельного планшета нанесите 2 капли раствора KMnO₄, подкислите одной каплей H₂SO₄ и добавьте по каплям раствор H₂O₂ до обесцвечивания. Закончите уравнение:



Опыт 5. Окислительная активность галогенов

В две пробирки налейте соответственно по 1 мл растворов KJ и KBr. В каждую пробирку добавьте по 2 мл хлорной воды. Как изменился цвет растворов? Почему? Напишите уравнения реакций. Сравните окислительную активность галогенов Cl₂ с активностью J₂ и Br₂. Напишите схемы превращений и расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Опыт 6. Селитра как окислитель

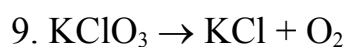
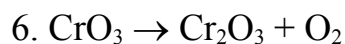
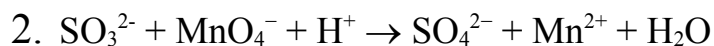
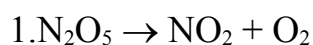
В сухой пробирке, укрепленной в вертикальном штативе, расплавьте 1-2 г нитрата калия и бросьте в расплав небольшой кусочек древесного угля. Если кусочек угля сразу не загорится, то осторожно нагрейте пробирку

сильнее. После того, как уголек сгорит, охладите пробирку и растворите ее содержимое в воде. Добавьте соляной кислоты. Обратите внимание на выделение газов CO_2 и N_2 .

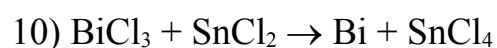
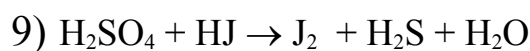
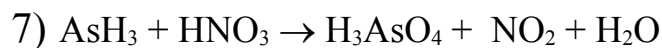
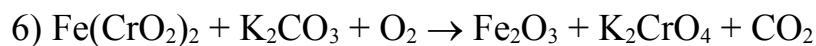
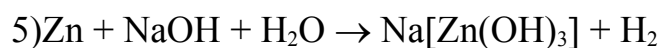
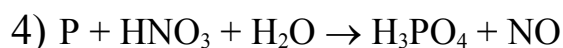
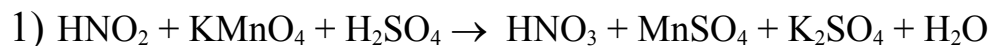
Объясните, почему уголек подпрыгивает в пробирке при сгорании. Напишите уравнение реакции, учитывая, что азот в нитрате калия восстанавливается до свободного состояния N_2 , углерод до CO_2 , а калий образует карбонат. Укажите окислитель и восстановитель. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

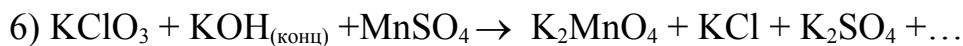
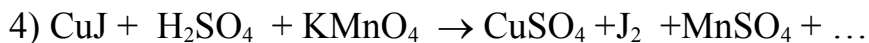
1. Определите, к какому типу относится каждая из реакций, выраженных следующими схемами:

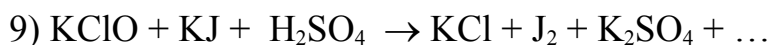
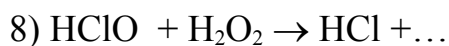
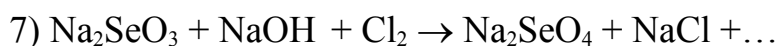


2. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций с помощью электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель:

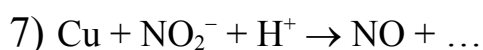
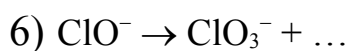
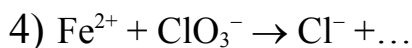
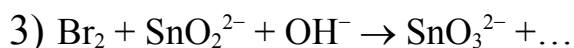
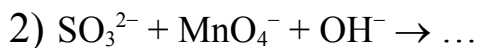
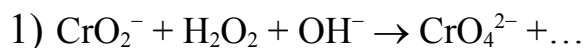


3. Закончите составление следующих уравнений и найдите коэффициенты с помощью ионно-электронных схем:





4. Заполните пропущенные места в предложенных ниже схемах, составьте ионно-электронные уравнения и напишите полные уравнения реакций в молекулярной форме:



5. Сколько граммов KNO_2 можно окислить в присутствии серной кислоты 30 мл 0,09н. раствора KMnO_4 ? Напишите уравнение реакции.
6. Сколько миллилитров 0,01н. раствора KMnO_4 можно восстановить в присутствии серной кислоты с помощью 100 мл H_2S (условия нормальные)? Напишите уравнение реакции.
7. Сколько граммов FeSO_4 можно окислить в присутствии H_2SO_4 с помощью 100мл 0,25н. раствора K_2CrO_4 . Напишите уравнение реакции.

8. Аммиак окисляется бромной водой в щелочной среде до свободного азота. Напишите уравнение этой реакции и укажите, какое вещество выполняет функцию солеобразователя.
9. Определите, как могут вести себя в окислительно-восстановительных реакциях следующие вещества: KNO_2 , J_2 , S , K_2MnO_4 , H_2O_2 . Какие из них могут быть только окислителями или только восстановителями, а какие способны быть и тем и другим в зависимости от условий?
10. Какой метод нахождения окислительно-восстановительных коэффициентов удобно использовать для реакций, идущих в газовой и твердой фазах, в расплавах, в неводных и водных растворах?

БЛОК-МОДУЛЬ № 2

РАБОТА № 4

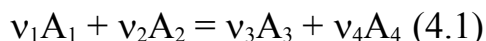
Кинетика гомогенных химических реакций

Цель работы - ознакомление с основными закономерностями протекания гомогенных химических реакций и факторами, влияющими на скорость реакции.

Теоретическая часть

Гомогенными называются реакции, протекающие в одной фазе (в смеси газов, в жидком растворе или в твердой фазе).

Важнейшей количественной кинетической характеристикой любой химической реакции является ее скорость. Наиболее общим является определение скорости реакции r как скорости возрастания степени завершенности реакции ξ (греческая буква "кси"), которую называют химической переменной. Пусть в закрытой системе протекает химическая реакция



где $A_1, A_2, \dots, A_i$ - участники реакции; $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i$ - стехиометрические коэффициенты. Тогда **химическая переменная** ξ_i , характеризующая глубину протекания реакции по i -ому компоненту, определяется как

$$\xi_i = \frac{N_i - N_i^0}{\nu_i} \quad (4.2)$$

где N_i - число молей i -го компонента в момент времени t , N_i^0 - число молей того же компонента в начальный момент времени ($t = 0$), ν_i -

стехиометрический коэффициент при i -ом компоненте в уравнении реакции. Стехиометрические коэффициенты у исходных веществ берутся со знаком минус, а у продуктов реакции - со знаком плюс. При таком выборе знаков глубина протекания реакции всегда положительна независимо от участника реакции.

Скорость гомогенной химической реакции r определяется как скорость изменения глубины протекания реакции в единицу времени в единице объема:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi_i}{dt} \quad (4.3)$$

где V - объем системы. Определенная таким образом скорость реакции не зависит от выбора компонента и будет практически одинаковой для разных веществ, участвующих в реакции. Дифференциальная форма уравнения (4.2) имеет вид

$$d\xi_i = \frac{dN_i}{\nu_i} .$$

С его учетом из уравнения (3) для r , получаем

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i V} \frac{dN_i}{dt} .$$

Величина

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad (4.4)$$

называется скоростью реакции по i -ому компоненту. Она характеризует изменение количества i - ого вещества N_i (в молях) в единицу времени в

единице объема. Таким образом, скорость реакции в целом и скорости реакции по отдельным компонентам связаны следующим соотношением

$$r = \frac{1}{\nu_i} r_i \quad (4.5)$$

Выражения (4.3) и (4.4) являются строгими определениями скоростей реакций, справедливыми и для системы переменного объема. На практике часто пользуются более простым уравнением, пригодным для реакции в системе постоянного объема. Так как отношение N_i / V равно концентрации вещества C_i , то при постоянном объеме

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt}. \quad (4.6)$$

Скорость реакции (при постоянном объеме) представляет собой изменение концентрации данного вещества в единицу времени.

Скорость реакции всегда положительная величина. В выражении (4.6) используют знак плюс, если скорость определяется по образующемуся в реакции веществу (продукту), и знак минус, если скорость определяется по расходуемому в реакции веществу (реагенту). Этим учитываются разные знаки стехиометрических коэффициентов реагентов и продуктов реакции.

Уравнение (4.6) наиболее часто применяют для реакций в растворах и для реакций газов в замкнутых реакционных сосудах. Если концентрация измеряется в моль/л, а время в секундах, то скорость реакции имеет размерность моль/(л·с).

Кинетический эксперимент заключается в том, что при проведении

реакции по мере ее протекания анализируют тем или иным экспериментальным методом концентрации исходных веществ и продуктов реакции. Результаты такого эксперимента представляют в виде кинетических кривых образования и расходования соответствующих веществ. Под кинетической кривой понимают график зависимости концентрации реагента или продукта реакции от времени.

Основной закон (постулат) химической кинетики

Основной закон химической кинетики вытекает из большого числа экспериментальных данных и выражает зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ: *скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.*

Если записать уравнение реакции как:



то математическую формулировку основного закона можно представить в следующем виде:

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = k C_A^p C_B^q C_D^m \quad (4.7)$$

где C_i - концентрации соответствующих веществ. В этом уравнении коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости химической реакции*. Константы скоростей различны для разных реакций и сильно зависят от температуры. Константа скорости химической реакции k

численно равна скорости при концентрациях реагирующих веществ равных единице. В учебной и научной литературе основной закон химической кинетики часто называют законом действующих масс.

Показатель степени, в которой концентрация реагента входит в кинетическое уравнение, называется *порядком реакции по данному реагенту* или *частным порядком реакции*.

Общий порядок реакции n определяется как алгебраическая сумма показателей степеней при концентрациях всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение:

$$n = p + q + m.$$

Частные порядки реакции определяются экспериментально.

Размерность константы скорости химической реакции k определяется общим порядком реакции $n = p + q + m$ и равна (см. уравнение 4.7) :

$$[k] = [\text{время}]^{-1} [\text{концентрация}]^{1-n}.$$

Вид кинетического уравнения нельзя предсказать исходя из стехиометрического уравнения реакции, он зависит от механизма протекания реакции.

Механизмом реакции называют совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция.

Элементарной называется реакция, которая осуществляется в одну стадию) путем непосредственного превращения реагентов в продукты.

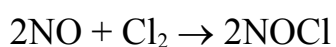
Каждая элементарная реакция (стадия) представляет собой совокупность большого числа однотипных превращений исходных частиц -

элементарных актов химического превращения.

Элементарным химическим актом называется единичный акт превращения частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов) исходных веществ в частицы продуктов реакции.

Для элементарной реакции порядок по данному реагенту равен числу частиц данного реагента, участвующих в элементарном химическом акте.

Например, для элементарной реакции:



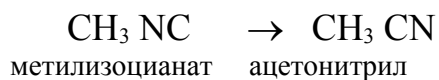
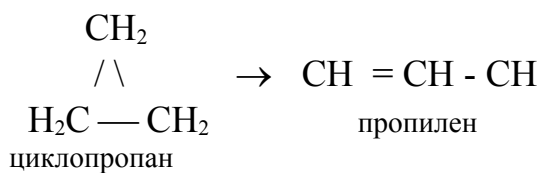
порядок реакции по NO равен 2, а по Cl₂ равен 1. Общий порядок реакции равен 3. Таким образом, порядок элементарной реакции равен числу частиц, участвующих в элементарном акте химического превращения. Он всегда положителен и целочислен ($n = 1, 2, 3$). Порядок сложной реакции в общем случае может быть целочисленным, дробным и даже отрицательным. Это зависит от механизма реакции.

Молекулярностью реакции называется число молекул реагентов, участвующих в элементарном акте химического превращения, называется молекулярностью реакции.

Термин "молекулярность" используют исключительно для характеристики элементарных реакций, происходящих в одну стадию. Если реакция сложная, то установление молекулярности необходимо для каждой элементарной стадии.

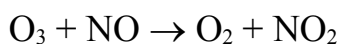
В мономолекулярной реакции участвуют одна молекула реагента.

Примеры таких реакций:



В *бимолекулярных реакциях* две молекулы реагентов взаимодействуют с образованием одной или нескольких молекул продукта.

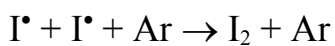
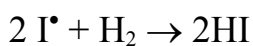
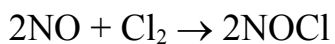
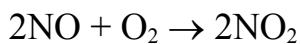
Примеры:



Тримолекулярные реакции встречаются относительно редко.

Одновременное столкновение трех молекул менее вероятное событие, чем столкновение двух молекул.

Примеры реакций:



ТетрамOLEкулярных реакций не наблюдается. Главная причина в очень малой вероятности одновременного столкновения четырех молекул.

Определение порядка реакции по начальным скоростям

(метод Вант-Гоффа). Если протекает реакция $A + B \rightarrow \text{продукты}$, то в соответствии с основным законом химической кинетики начальную скорость реакции можно записать в виде:

$$r_0 = k C_{A0}^{n_1} C_{B0}^{n_2}$$

Для определения порядка реакции по веществу А проводят серию экспериментов при постоянной начальной концентрации вещества В ($C_{B0} = \text{const}$) и различных начальных концентрациях вещества А ($C_{A0} \neq \text{const}$). При этих условиях имеем:

$$\lg r_0 = \lg k + \lg C_{B0}^{n_2} + n_1 \lg C_{A0} = \lg k' + n_1 \lg C_{A0} ,$$

где $k' = k C_{B0}^{n_2}$. Таким образом, измерив начальные скорости при различных значениях C_{A0} и построив график зависимости $\lg r_0$ от $\lg C_{A0}$, мы получим прямую линию, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции по веществу А ($\tan \alpha = n_1$). Аналогично по данным другой серии экспериментов, когда $C_{A0} = \text{const}$, а $C_{B0} \neq \text{const}$, определяется порядок реакции по В.

Порядок реакции можно оценить и расчетным путем, если известны начальные скорости при двух начальных концентрациях вещества:

$$r_{01} = k'_1 C_{A01}^n \quad \text{и} \quad r_{02} = k'_1 C_{A02}^n .$$

Возьмем отношение этих скоростей и прологарифмируем

$$\lg \left(\frac{r_{01}}{r_{02}} \right) = n \lg \left(\frac{C_{A01}}{C_{A02}} \right) .$$

Отсюда находим n

$$n = \frac{\lg\left(\frac{r_{01}}{r_{02}}\right)}{\lg\left(\frac{C_{A01}}{C_{A02}}\right)} \quad (4.8)$$

Зависимость скорости реакции от температуры.

Основное влияние температура оказывает на константу скорости. Из опытных данных Вант-Гофф установил, что при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2 - 4 раза (правило Вант-Гоффа). Коэффициент γ , равный

$$\gamma = \frac{r_{T+10}}{r_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (4.9)$$

был назван *температурным коэффициентом скорости реакции*.

Правило Вант-Гоффа является приближенным и было установлено для реакций в растворах, протекающих при сравнительно низких температурах. Оно хорошо выполняется для таких реакций, которые идут с удобной для измерения скоростью, то есть не слишком быстро и не слишком медленно. Если известна скорость реакции при температуре T_1 и известен температурный коэффициент, то скорость реакции при температуре T_2 можно определить по уравнению:

$$r_{T_2} = r_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (4.10)$$

Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры передает *уравнение Аррениуса*:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.11)$$

в котором E_A - так называемая энергия активации, T - абсолютная температура, R - универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль·К), k_0 - предэкспоненциальный множитель, мало зависящий от температуры.

Уравнение Аррениуса часто представляют в полулогарифмической форме:

$$\ln k = \ln k_0 - E_A/RT, \quad (4.12)$$

удобной для графического определения энергии активации. Энергию активации можно определить измерением константы скорости при нескольких разных температурах. Затем строят зависимость $\ln k$ от $1/T$. Тангенс угла наклона полученной прямой линии равен $(-E_A/R)$.

Энергию активации можно также оценить, если известны константы скорости при двух температурах T_1 и T_2 . Тогда для каждой температуры можем записать:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - E_A/RT_1,$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - E_A/RT_2.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получаем

$$\ln k_2 - \ln k_1 = (\ln k_0 - E_A/RT) - (\ln k_0 - E_A/RT).$$

После упрощения получаем:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_A(T_2 - T_1)}{R T_2 T_1}$$

Из этого выражения получаем уравнение для определения энергии активации . Энергия активации измеряется в Дж/моль или к Дж / моль.

$$E_A = \frac{R T_1 T_2 \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{T_2 - T_1}.$$

Энергия активации представляет собой величину энергии при данной температуре, которую надо добавить в систему (в расчете на 1 моль) для того, чтобы реагирующие частицы могли вступить в химическую реакцию. Величина ее определяется свойствами реагирующих частиц и их энергетическим состоянием.

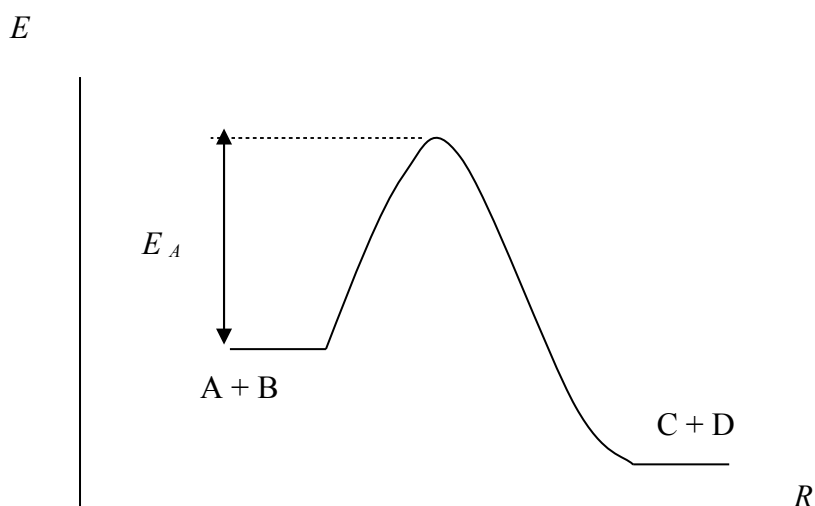


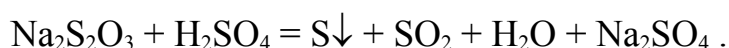
Рис. 4.1. Изменение потенциальной энергии системы при протекании элементарной химической реакции $A + B \rightarrow C + D$; E_A - энергия активации, E – потенциальная энергия системы, R – координата реакции

Вопросы для предварительной подготовки лабораторной работы

1. Какова единица измерения скорости химической реакции, какова её размерность?
2. Что такое молекулярность реакции и чем она отличается от её порядка?
3. Что такое активационный барьер реакции, чем измеряется его «высота»?
4. Как влияет на скорость реакции охлаждение реакционного сосуда, т.е. химического реактора?
5. Могут ли реакции не иметь энергии активации, и что это может означать?
6. До какого состояния идут обычно обратимые реакции?
7. Какие факторы определяют величину константы скорости ?

Практическая часть

В данной работе изучается влияние концентрации и температуры на скорость взаимодействия растворов серноватистокислого натрия (тиосульфата) и серной кислоты:



Эта реакция сопровождается выделением коллоидной серы, что проявляется в помутнении раствора. В начале опыта под стакан с раствором H_2SO_4 подкладывается лист линованной бумаги. Линии четко просматриваются через прозрачный раствор. После добавления раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствор делается непрозрачным и линии на бумаге станут невидимы.

Момент исчезновения из поля зрения линий на бумаге соответствует выделению определенного количества серы. Так как степень мутности зависит от толщины слоя раствора, то все опыты следует проводить в одном и том же стакане, чтобы толщина слоя была одной и той же во всех экспериментах.

Началом реакции будем считать момент смешения растворов, условным концом реакции - выделение одного и того же количества серы (когда становятся невидимы линии на подложенной под стакан бумаге). Время, необходимое для выделения данного количества серы, обратно пропорционально средней скорости реакции.

Опыт 1. Зависимость скорости реакции от температуры

Налейте в один стаканчик 20 мл 0,5%-ного раствора серной кислоты, а в другой 20 мл 0,5%-ного раствора серноватистокислого натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Измерьте температуру растворов (каждый раз предварительно сполоснув термометр). Поставьте стаканчик с кислотой на лист линованной бумаги, быстро прилейте к нему раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, взболтайте и отметьте момент сливания растворов по секундной стрелке часов. Отметьте отрезок времени до условного окончания процесса. Запишите число секунд.

Повторите эксперимент, нагрев реагирующие растворы на 10 градусов выше температуры первого эксперимента. Для этого оба стаканчика с растворами поместите *одновременно* на горячую водяную баню. В одном из стаканчиков периодически измеряйте температуру (не оставляя термометр в

стакане). По достижении требуемой температуры быстро смешайте растворы и отметьте по часам условную продолжительность реакции.

Повторите эксперимент, повысив температуру обоих растворов на 20 градусов выше первого эксперимента. Результаты запишите в табл.4.1.

Таблица 4.1

№	t, °C	V(H ₂ SO ₄), мл	V(Na ₂ S ₂ O ₃), мл	Продолжительность реакции, с (n)	Условная скорость $r = 100/n$ *
1	t	20	20		
2	t+10	20	20		
3	t+20	20	20		

* Коэффициент пропорциональности 100 берем для удобства расчетов и построения графика.

Задания:

1. Постройте график зависимости скорости реакции r от температуры t .
2. По полученным данным рассчитайте температурный коэффициент

Вант-Гоффа для данной реакции:

$$\gamma_1 = \frac{r_2}{r_1}; \quad \gamma_2 = \frac{r_3}{r_2}; \quad \gamma_{\text{ср.}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2};$$

3. Оцените энергию активации реакции по уравнению:

$$E_A = \frac{R T_1 T_3 \ln\left(\frac{r_3}{r_1}\right)}{T_3 - T_1}.$$

Опыт 2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ при постоянной температуре

Налейте в стаканчик 10 мл 0,5% раствора серной кислоты. В другой стаканчик налейте 10 мл раствора серноватистокислого натрия и 20 мл

дистиллированной воды. Затем к раствору кислоты прилейте содержимое второго стакана и отметьте по часам продолжительность опыта. Повторите опыт еще два раза, изменив концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (табл. 4.2).

Задания:

1. Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации серноватистокислого натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($r - C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$);
2. Определите порядок реакции по серноватистокислому натрию (метод Вант-Гоффа)

$$n_1 = \frac{\lg\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{\lg\left(\frac{C_2}{C_1}\right)}; \quad n_2 = \frac{\lg\left(\frac{r_3}{r_2}\right)}{\lg\left(\frac{C_3}{C_2}\right)}; \quad n_{\text{ср.}} = \frac{n_1 + n_2}{2};$$

Концентрации растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 4.2.

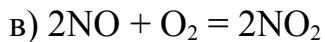
Таблица 4.2

№	$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$, мл	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	$C(\text{Na}_2\text{SO}_3)$, моль/л	Продолжитель ность реакции, с (n)	Условная скорость $r = 100/n$
1	10	10	20	0,016		
2	10	20	10	0,032		
3	10	30	-	0,048		

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

1. Каков физико-химический смысл константы скорости реакции? Какие факторы влияют на константу скорости реакции?
2. Какую размерность имеет константа скорости для реакции: а) 1-го порядка; б) 2-го порядка; в) 3-го порядка.
3. Запишите кинетические уравнения для реакций, рассматривая их как

элементарные:



4. При начальных концентрациях реагентов $[\text{A}]_{01} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{B}]_{01} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л начальная скорость элементарной газофазной реакции $\text{A} + \text{B} = 2\text{C}$ равна $W_{01} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с). Какова будет начальная скорость этой реакции W_{02} при других начальных концентрациях $[\text{A}]_{02} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ и $[\text{B}]_{02} = 10^{-2}$ моль/л? Считать, что продукты реакции не влияют на скорость прямой реакции.

5. Вычислите, при какой температуре реакция закончится за 5 мин., если при 20°C на это требуется 24 мин. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

6. Выведите формулу, связывающую температурный коэффициент скорости реакции γ и энергию активации реакции E_A .

7. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 30°C до 50°C, если энергия активации реакции равна 125 кДж/моль?

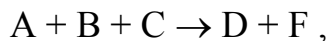
8. Константа скорости реакции при 600 К равна 7,5, а при 650 К - 450. Вычислите энергию активации и константу скорости при 700 К.

9. Напишите кинетическое уравнение химической реакции $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$, рассматривая ее как элементарную. Определите, во сколько раз возрастет

скорость реакции, если:

- а) концентрация А увеличится в 2 раза;
- б) концентрация В увеличится в 3 раза;
- в) концентрация А и В увеличится в 2 раза.

10. Напишите кинетическое уравнение химической реакции



если известно, что при увеличении начальной концентрации вещества А в 2 раза начальная скорость реакции увеличивается в 4 раза, а при увеличении начальной концентрации вещества В в 2 раза начальная скорость реакции увеличивается в 2,83 раза, а при увеличении начальной концентрации вещества С скорость реакции не изменяется.

РАБОТА № 5

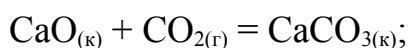
Гетерогенные химические реакции

Цель работы - ознакомление с основными особенностями протекания гетерогенных реакций и факторами, влияющими на скорость гетерогенных взаимодействий.

Теоретическая часть

Гетерогенными называются химические реакции, протекающие на границе раздела фаз. К числу таких реакций относятся: горение твердого и жидкого топлива, окисление металлов, восстановление металлов из оксидов и сульфидов; реакции, идущие на поверхности твердых катализаторов. Наиболее частым является случай, когда твердое тело окружено газом или жидкостью:

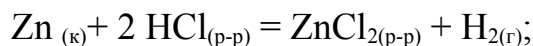
- а) реакция соединения оксида кальция с диоксидом углерода



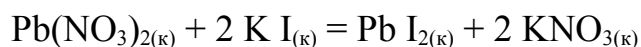
- б) термическое разложение карбоната кальция



- в) реакция металлического цинка с соляной кислотой



- г) взаимодействие кристаллического нитрата свинца с кристаллическим йодидом калия

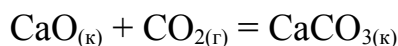


Скорость гетерогенной химической реакции определяется изменением

поверхностной концентрации одного из веществ (газа или жидкости), участвующих в реакции, за единицу времени :

$$r = \pm d C_s / d t , \quad (5.1)$$

где C_s - поверхностная концентрация вещества - количество молей вещества, приходящееся на единицу реакционной поверхности (моль/м² или моль/см²). Размерность скорости гетерогенной реакции моль/(м² · с) или моль/(см² · с). В кинетическое уравнение гетерогенных реакций не входят концентрации веществ в твердом состоянии, если они реагируют лишь с поверхности и, следовательно, их концентрация сохраняется постоянной. Например, в реакции



соударения могут происходить только на поверхности раздела фаз. В этом случае в выражение скорости реакции будет входить только поверхностная концентрация $[\text{CO}_2]_s$

$$r = k [\text{CO}_2]_s \quad (5.2)$$

Определять поверхностную концентрацию вещества довольно трудно. На практике часто скорость гетерогенной реакции вычисляют, используя вместо поверхностной концентрации объемную концентрацию. Например,

$$r' = k [\text{CO}_2], \quad (5.3)$$

где r' - скорость реакции, k - константа скорости, $[\text{CO}_2]$ - объемная концентрация CO_2 в газовой фазе.

Измерение скорости гетерогенных реакций в моль/(л · с) приводит к тому, что r' становится функцией площади реакционной поверхности S , так как чем больше эта площадь, тем больше и число столкновений молекул реагирующих веществ, находящихся в разных фазах гетерогенной системы. Отметим, что при постоянной температуре на *единице поверхности раздела фаз* число столкновений молекул постоянно. Применительно к гетерогенным реакциям скорость гетерогенной реакции (1) не зависит от площади поверхности раздела фаз, так же как скорость гомогенной реакции не зависит от объема системы. Важное значение при рассмотрении кинетики и механизма гетерогенных реакций имеет адсорбция.

Адсорбцией называется концентрирование вещества в поверхностном слое в результате самопроизвольного перехода его из объема фазы.

Более подробно с этим вопросом вы можете ознакомиться в рекомендуемых учебниках.

В гетерогенных реакциях можно выделить, по меньшей мере, три стадии: 1 - перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз, в реакционную зону; 2 - химическое взаимодействие; 3 - удаление продуктов реакции из реакционной зоны.

Скорость всего процесса определяется наиболее медленной стадией (она называется лимитирующей), если скорости стадий существенно различаются. Если скорость собственно химического взаимодействия значительно больше скоростей подвода реагентов к реакционной зоне и

отвода продуктов, то общая скорость процесса будет определяться скоростями переноса реагентов и продуктов реакции в реакционную зону и удаления из нее. В таком случае общая скорость самопроизвольной термически инициируемой реакции будет определяться диффузией. В этом случае реакция протекает *в диффузионном режиме* или ее кинетика находится *в диффузионной области*. Когда собственно химическое взаимодействие является наиболее медленной стадией, а подвод реагентов и отвод продуктов реакции протекают сравнительно быстро, то реакция протекает *в кинетическом режиме* или ее режим находится *в кинетической области*. Если скорости реакции и диффузии приблизительно равны, то говорят о *переходном режиме* или *диффузионно-кинетической* (переходной) области гетерогенной реакции.

Для гетерогенной реакции типичная форма зависимости логарифма константы скорости $\ln k$ от $(1/T)$ (координаты уравнения Аррениуса) приведена на рис. 1. Участок АВ, на котором k мало или практически не зависит от температуры, соответствует диффузионной области протекания процесса. В этом случае скорость процесса определяется законами диффузии и описывается диффузионными уравнениями. Участок ВС соответствует переходной области протекания процесса. В этом случае скорость процесса определяется и законами диффузии, и законами химической кинетики. Участок CD соответствует кинетической области. Для него обычно характерны значительные величины энергий активации и для его описания пользуются законами формальной кинетики.

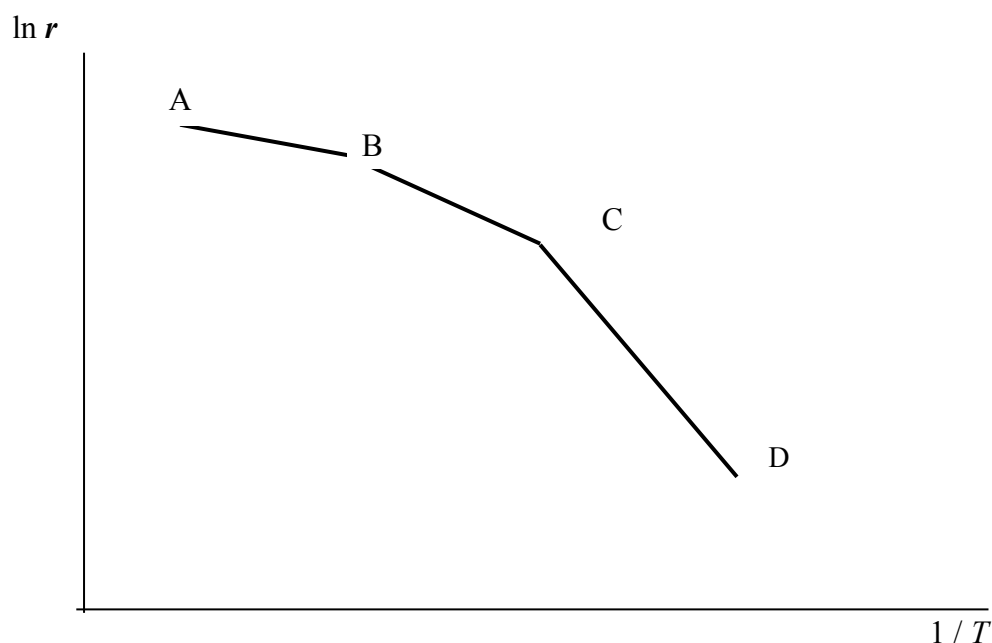
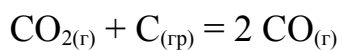
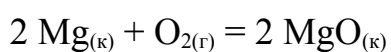


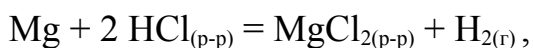
Рис. 5.1. Зависимость логарифма константы скорости реакции от $1/T$.

Вопросы для предварительной подготовки лабораторной работы

1. Приведите пример гетерогенной реакции из вашего жизненного опыта.
2. Перечислите основные стадии гетерогенной химической реакции.
3. Какой режим протекания гетерогенной химической реакции называется диффузионным, какой - кинетическим, какой - переходным?
4. Напишите кинетические уравнения гетерогенных реакций, считая их элементарными:



5. Запишите кинетическое уравнение для реакции:



если известно, что это реакция второго порядка.

6. Что понимается под скоростью твердофазной реакции?

7. Какая стадия реакции называется лимитирующей?

8. . В чем особенность применения постулата химической кинетики к гетерогенным реакциям?

Практическая часть

Опыт 1. Взаимодействие цинка с раствором кислоты

Изучение взаимодействия цинка с раствором 20% -ной серной кислоты проводится на приборе, изображенном на рис. 2. Для заполнения бюретки 5 водой кран 2 поставьте в положение *а* и с помощью уравнительного сосуда 6 доведите уровень воды в бюретке до верхней метки. Затем зафиксируйте уровень воды поворотом крана в положение *б*.

Возьмите четыре гранулы цинка и поместите их в реакционную колбу 4 (объем 50 мл). В эту же колбу до метки налейте раствор серной кислоты (H_2SO_4). Закройте колбу 4 пробкой с газоотводной трубкой, переведите кран 2 в положение *в* и начинайте отсчет времени. Непрерывно равномерным аккуратным потряхиванием помешивайте содержимое колбы. Через определенные промежутки времени отмечайте объем выделившегося газа (например, через каждые 1-2 мин.). Произведите не менее пяти отсчетов и результаты занесите в таблицу. Суммарный объем выделившегося газа получают как разность показаний бюретки за истекший общий интервал времени и начальный момент.

Таблица 5.1

№	Время [мин.]	Показания бюретки, мл	Суммарный объем выделившегося газа, мл
1.	0		0
2.			
3.			
...			

Аналогичный эксперимент проведите с приблизительно равной по массе навеской порошка цинка (4 лопаточки порошка). Далее заполните таблицу, аналогичную для кусочков цинка.

Постройте на одном и том же рисунке по полученным данным кинетические кривые (в координатах объем газа V - время t) для реакций кусочка вещества (кривая 1) и его порошка (кривая 2) с кислотой.

Определите графически начальные скорости реакции и скорости реакции через определенные интервалы времени (в $\text{см}^3 / \text{мин}$) еще в двух точках для каждого случая.

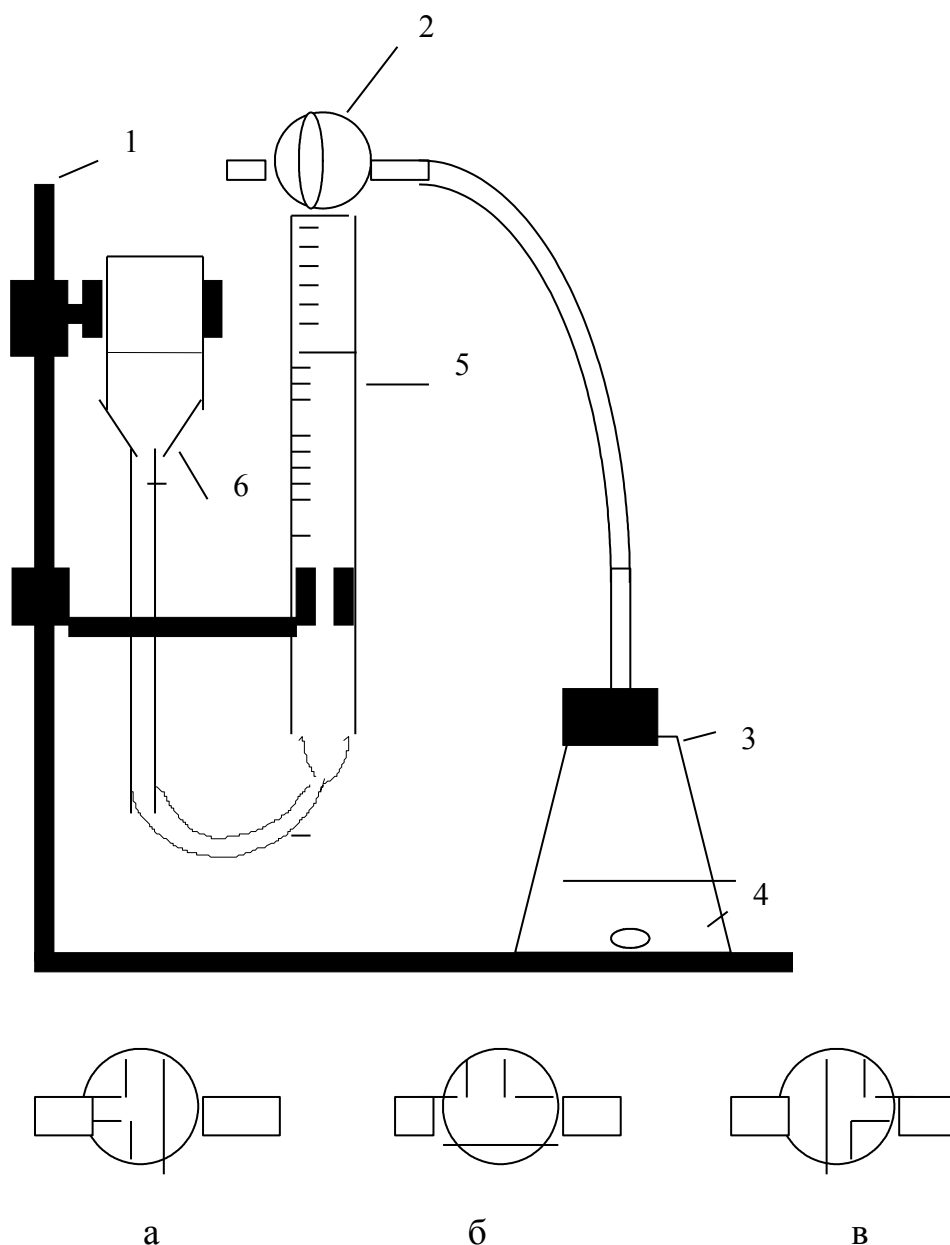


Рис. 5.2. Прибор для определения скорости гетерогенной реакции:
 1 – штатив, 2 – трехходовой кран, 3 – резиновая пробка с газоотводной трубкой, 4 – реакционная колба, 5 – бюретка, 6 – уравнильный сосуд: а - положение крана при заполнении бюретки водой, б - рабочее положение крана при фиксации уровня воды, в - рабочее положение крана при выделении водорода.

Сравните соответствующие скорости взаимодействия кусочка вещества и его порошка. Напишите стехиометрическое уравнение реакции и кинетическое уравнение для скорости изучавшейся вами реакции.

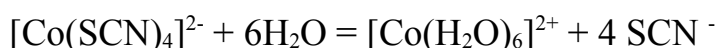
Опыт 2. Твердофазная реакция нитрата свинца и иодида калия

В сухой ступке осторожно смешайте несколько кристаллов нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и йодида калия KI . Отметьте, происходит ли изменение

окраски. Затем энергично разотрите кристаллы пестиком, запишите наблюдения. Из капельницы добавьте к смеси несколько капель воды. Объясните различия в скорости появления окраски. Напишите стехиометрическое уравнение происходящей реакции.

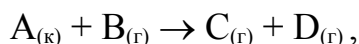
Опыт 3. Образование роданидного комплекса кобальта в твердой фазе

Смешайте в сухой ступке несколько кристаллов хлорида кобальта (II) (CoCl_2) и роданида аммония NH_4SCN . Отметьте, происходит ли изменение цвета. Затем разотрите кристаллы пестиком, запишите наблюдения. В результате реакции образуется комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Напишите стехиометрическое уравнение реакции. К полученной смеси прибавьте по каплям дистиллированной воды до получения розовой окраски. Изменение окраски связано с превращением роданидного комплекса кобальта в аквакомплекс:



Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

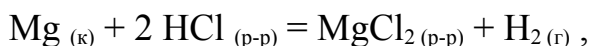
1. Рассчитайте начальную скорость гетерогенной реакции 2-го порядка:



если известно, что $[\text{B}]_0 = 0,25$ моль/л, а константа скорости равна

$$k = 0,15 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

2. Рассчитайте начальную скорость гетерогенной реакции 2-го порядка

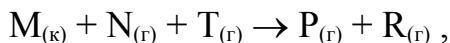


если известно, что начальная концентрация $[\text{HCl}] = 0,5$ моль/л, а константа скорости $k = 0,012$ л/(моль с).

3. Напишите кинетическое уравнение для гетерогенной реакции

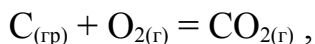
$\text{M}_{(к)} + \text{B}_{(г)} \rightarrow \text{P}_{(г)}$, если известно, что при увеличении концентрации вещества В в 3 раза скорость реакции возрастает 9 раз.

4. Напишите кинетическое уравнение гетерогенной реакции



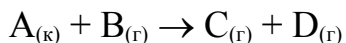
если известно, что при увеличении начальной концентрации вещества N в 3 раза начальная скорость реакции увеличивается в 3 раза, а при увеличении начальной концентрации вещества Т в 2 раза начальная скорость реакции увеличивается в 4 раза (при постоянных начальных концентрациях других исходных веществ).

5. Во сколько раз увеличится скорость реакции



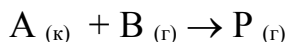
если парциальное давление кислорода увеличится в 3 раза.

6. Во сколько раз увеличится начальная скорость гетерогенной реакции



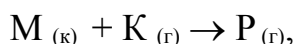
при одновременном увеличении начальной концентрации вещества В в 3 раза и температуры от 293 К до 323 К, если известно, что общий порядок реакции $n = 1,5$, а энергия активации реакции $E_A = 190$ кДж / моль?

7. Между веществами А и В протекает гетерогенная реакция 2-го порядка по схеме:



Исходная смесь содержит по 0,5 моль веществ А и Б в сосуде объемом 2 л. Как изменится скорость реакции к моменту времени, когда в сосуде останется 0,2 моля вещества В?

8. Напишите кинетическое уравнение для гетерогенной реакции



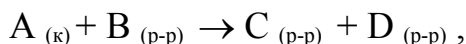
если известно, что при увеличении концентрации вещества К в 2,4 раза скорость реакции возрастает в 1,55 раза. Как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в системе в 4 раза?

9. Рассчитайте скорость гетерогенной реакции $B_{(к)} + N_{(г)} \rightarrow C_{(г)} + D_{(г)}$,

если известно, что общий порядок реакции равен $n = 1,5$, константа скорости $k = 0,6$, концентрация

$C_N = 0,4$ моль / л. Укажите размерность константы скорости, если время измеряется в секундах.

10. Как изменится скорость гетерогенной реакции 2 - го порядка



если начальную концентрацию вещества В увеличить в 4 раза? Укажите размерность константы скорости, если время измеряется в секундах.

11. Напишите кинетическое уравнение для гетерогенной реакции $M_{(к)} + K_{(г)} \rightarrow P_{(г)}$, если известно, что при увеличении концентрации вещества К в 2 раза скорость реакции возрастает в 1, 4 раза.

12. Рассчитайте скорость гетерогенной реакции $B_{(к)} + N_{(г)} \rightarrow C_{(г)} + D_{(г)}$, если известно, что порядок реакции равен $n = 0,5$, константа скорости $k = 0,2$, концентрация $C_N = 0,3$ моль / л. Укажите размерность константы скорости, если время измеряется в минутах.

РАБОТА № 6

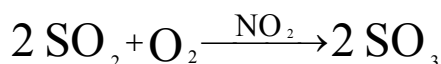
Каталитические реакции

Цель работы - ознакомление с явлением катализа и изучение основных особенностей каталитических реакций.

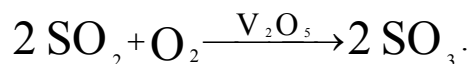
Теоретическая часть

Катализом называют явление изменения скорости термодинамически возможной химической реакции под влиянием катализаторов – веществ, участвующих в реакции, но остающихся в неизменном количестве и составе после ее завершения.

Все каталитические процессы подразделяют на две группы: гомогенные и гетерогенные. К *гомогенным* относятся процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе и образуют гомогенную систему. Например, некоторые газофазные каталитические реакции и многие каталитические реакции в растворах. Примером гомогенной каталитической реакции, в которой все участники находятся в одном агрегатном состоянии – газообразном, является окисление оксида серы (IV) кислородом в присутствии оксида азота (IV):



В *гетерогенных* процессах катализатор представляет самостоятельную фазу, граничащую с фазой реагентов. В этом случае каталитическая реакция протекает на поверхности раздела фаз: газ – твердое тело, жидкость – твердое тело, жидкость – газ. Наибольшее практическое значение имеют каталитические реакции, в которых катализатор находится в твердой фазе, а реагенты – в жидкой или газообразной. Примером гетерогенного каталитического процесса является та же реакция окисления оксида серы (IV) кислородом, но в присутствии твердого оксида ванадия (V):



Можно выделить следующие общие закономерности каталитических

реакций. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия. Он в одинаковой степени изменяет константы скорости прямой и обратной реакций и только ускоряет наступление равновесия. Катализатор не входит ни в состав исходных веществ, ни в продукты реакции, поэтому он не оказывает влияние на изменение энергии Гиббса реакции $\Delta_r G$, являющейся функцией состояния. Следовательно, катализатор не может вызвать протекание реакций, для которых в данных условиях $\Delta_r G > 0$, а может увеличить скорость реакции лишь в том случае, если $\Delta_r G < 0$.

Действие катализатора заключается в том, что он образует с реагирующими веществами промежуточный комплекс, который затем разрушается с образованием продуктов реакции, а сам катализатор освобождается и переходит в исходное состояние. Основной причиной увеличения скорости в результате катализа является значительное уменьшение энергии активации реакции E_A (рис.6.1).

Скорость каталитической реакции, как правило, пропорциональна концентрации катализатора (гомогенный катализ) или площади поверхности катализатора (гетерогенный катализ). Например, пероксид водорода в водном растворе медленно разлагается на воду и кислород по уравнению:



Энергия активации этой реакции составляет 75,6 кДж / моль. В присутствии ионов трехвалентного железа Fe^{3+} энергия активации уменьшается до 54,6 кДж / моль. Наименьшее значение энергии активации соответствует каталитическому разложению в присутствии биологического катализатора - фермента каталазы – 20 кДж / моль. В его присутствии скорость реакции увеличивается приблизительно в 10^8 раз по сравнению с некаталитической реакцией.

Уменьшение энергии активации является не единственной причиной увеличения скорости реакции в присутствии катализатора. В некоторых случаях ускорение процесса обусловлено увеличением предэкспоненциального множителя k_0 в уравнении Аррениуса:

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{E_A}{RT} \right) .$$

Катализаторы по своему действию *селективны*, то есть избирательны. Катализатор увеличивает скорость преимущественно одной из возможных реакций, не влияя заметно на скорость других реакций.

*Контрольные вопросы и задачи для предварительной подготовки
лабораторной работы*

1. Что такое катализ? Какие две основные его разновидности известны?
2. Способен ли катализатор вызвать реакцию или он ее только ускоряет?
3. Через какой кинетический параметр влияет катализатор на скорость реакции?
4. Подсчитайте, используя уравнение Аррениуса, во сколько раз увеличивается скорость разложения пероксида водорода при снижении энергии активации реакции с 75,6 кДж/моль – в отсутствие катализатора, до 54,6 кДж/моль в присутствии ионов железа (III).
5. Укажите отличительные особенности гомогенного и гетерогенного катализа.
6. Может ли катализатор влиять на состояние химического равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье?

Практическая часть

Опыт 1. Сравнение активности различных катализаторов в реакции разложения пероксида водорода



В данном опыте сравнивают эффективность действия катализаторов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и FeCl_3 . Скорость реакции обратно пропорциональна времени ее протекания. Последнее определяется как разность между временем окончания и начала выделения пузырьков газа.

1. В две мерные конические пробирки налейте по 1 мл 3 % - го водного раствора пероксида водорода.
2. В одну пробирку добавьте две капли 0,3 М раствора дихромата калия

(K₂Cr₂O₇), а в другую пробирку – четыре капли. С помощью секундомера измерьте время протекания реакции (от начала и до окончания выделения пузырьков газа) в обеих пробирках, а также окраску раствора.

3. Повторяя операции пп. 1-2, проведите аналогичные эксперименты с 0,3 М раствором FeCl₃ в качестве катализатора.

Обработка результатов

1. Исходные данные, наблюдения, результаты измерений и расчетов, а также выводы занесите в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Катализатор	Количество, капли	Время протекания реакции τ , с	Условная скорость $r_i = 1000 / \tau_i$	Наблюдения и выводы
K ₂ Cr ₂ O ₇	2			
K ₂ Cr ₂ O ₇	4			
FeCl ₃	2			
FeCl ₃	4			

2. Отметьте цвета растворов в начале реакции и после ее завершения.

3. Вычислите условную скорость реакции по формуле:

$$r = \frac{1000}{\tau}, \quad (6.2)$$

где τ - время протекания реакции.

4. Сделайте вывод относительно эффективности действия различных катализаторов.

5. Как влияет на скорость разложения H₂O₂ концентрация катализатора?

Опыт 2. Гомогенная каталитическая реакция восстановления ионов железа (III)

В данном опыте в качестве примера гомогенного катализа рассматривается реакция восстановления ионов Fe³⁺ ионами S₂O₃²⁻



которая ускоряется в присутствии ионов Cu²⁺.

Водные растворы роданида железа (III) имеют кроваво-красную окраску. Реакция его образования используется в аналитической химии для обнаружения ионов Fe^{3+} . По времени исчезновения окраски судят о скорости протекания реакции.

1. Приготовьте раствор роданида железа (III) $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, смешав в колбочке 5 мл

0,1 М раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и 1 мл 0,1 М раствора роданида аммония

NH_4NCS .

2. Пипеткой отберите 1 мл приготовленного раствора в другую коническую пробирку.

3. В третью коническую пробирку налейте 1 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4. Содержимое обеих пробирок объедините, для чего раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ быстро перелейте в пробирку с раствором $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, включив при этом секундомер. Наблюдайте за происходящими изменениями.

5. Отметьте по секундомеру время до полного обесцвечивания раствора, которое условно можно считать временем протекания реакции.

6. Проведите аналогичный эксперимент (операции по пп. 2-5), добавив в пробирку с раствором $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ одну каплю 0,05 М раствора CuSO_4 .

7. Повторите опыт с тремя каплями 0,05 М раствора CuSO_4 .

Обработка результатов

1. Результаты измерений, расчетов и выводы занесите в табл.6.2.

2. Приведите уравнения, описывающие появление и исчезновение кроваво-красной окраски у растворов.

3. Рассчитайте условную скорость реакции по формуле:

$$r = \frac{100}{\tau},$$

где τ - время протекания реакции.

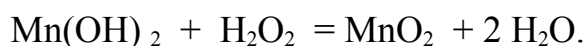
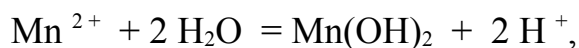
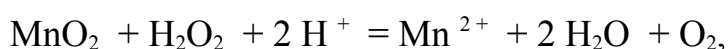
4. На основании полученных результатов сделайте выводы относительно:
- а) влияния на скорость реакции восстановления Fe^{3+} присутствия ионов Cu^{2+} ;
 - б) влияния на скорость этой реакции концентрации ионов Cu^{2+} ?

Таблица 6. 2

Число капель катализатора	Время протекания реакции τ , с	Условная скорость $r_i = 100 / \tau_i$	Наблюдения и выводы
0			
1			
3			

Опыт 3. Гетерогенная каталитическая реакция разложения пероксида водорода.

Изучается влияние гетерогенного катализатора (MnO_2 или PbO_2) на скорость разложения пероксида водорода. Предполагается, что реакция с участием диоксида марганца протекает через следующие стадии:



1. В две пробирки с помощью мерного цилиндра налейте по 3 мл 3 % - го раствора пероксида водорода.
2. В первую пробирку добавьте немного (на кончике шпателя) порошка диоксида марганца MnO_2 (или PbO_2) и одновременно включите секундомер. Отметьте время протекания реакции до окончания выделения пузырьков газа.
3. Проведите аналогичный эксперимент (операции пп. 1-2), добавив в 2 раза больше количества диоксида марганца (или диоксида свинца).

Обработка результатов

1. Результаты измерений, расчетов и выводы занесите в табл. 6.3.

Таблица 6. 3

Катализатор	Условное количество	Время протекания	Условная скорость	Наблюдения
-------------	---------------------	------------------	-------------------	------------

	катализатора	реакции τ , с	реакции $r_i = 100 / \tau_i$	и выводы

2. Вычислите условную скорость реакции по формуле:

$$r = \frac{100}{\tau},$$

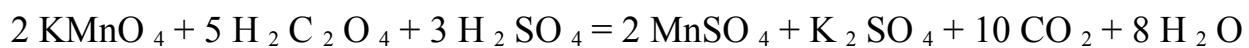
где τ - время протекания реакции.

3. Сравните каталитическую активность диоксида марганца и диоксида свинца. За меру активности принимается скорость реакции с данным катализатором при одинаковом их количестве.

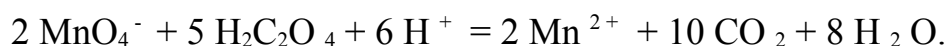
4. Сделайте вывод о влиянии количества катализатора на скорость разложения пероксида водорода.

Опыт 4. Автокаталитическая реакция перманганата калия с щавелевой кислотой

Эта реакция выражается следующим уравнением:



или в ионной форме



Реакция протекает очень медленно. По мере увеличения концентрации ионов Mn^{2+} увеличивается скорость их взаимодействия с ионами MnO_4^- с образованием Mn^{3+} :



Затем ионы Mn^{3+} быстро взаимодействуют с щавелевой кислотой:



При этом ион Mn^{3+} вновь переходит в ион Mn^{2+} , поэтому, если в реакционную смесь сразу добавить ионы Mn^{2+} , скорость реакции резко увеличивается. Таким образом реакция перманганата калия с щавелевой кислотой является автокаталитической.

Проведение опыта

1. В каждую из двух пробирок налейте по 1 мл 0,02 М раствора перманганата калия и 0,1 М раствора щавелевой кислоты.

2. Прибавьте в каждую пробирку по пять капель 2 М раствора серной кислоты для создания достаточной кислотности.

3. Одну пробирку оставьте для сравнения, а в другую добавьте 3 капли 0,1 М раствора соли двухвалентного марганца (MnCl_2 или MnSO_4) и включите секундомер.

4. Отметьте время, через которое обесцветились растворы в первой и во второй пробирках.

Обработка результатов

1. Результаты измерений, расчетов и выводы занесите в табл. 6.4.

2. Отметьте цвета растворов в начале реакции и после ее завершения.

3. Вычислите условную скорость реакции по формуле:

$$r = \frac{1000}{\tau},$$

где τ - время протекания реакции.

4. Сделайте вывод относительно эффективности действия ионов двухвалентного марганца.

Таблица 6. 4

Наличие катализатора	Время протекания реакции τ , с	Условная скорость реакции $r_i = 1000 / \tau_i$	Наблюдения и выводы
отсутствует			
MnCl_2 или MnSO_4			

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

Задачи 1 – 4. Энергия активации реакции разложения пероксида водорода в водной среде при температуре 22 °С равна 75,6 кДж / моль. При применении данного катализатора энергия активации уменьшается до указанного значения. Оцените, во сколько раз увеличивается константа скорости каталитической реакции при 22 °С, если предположить, что

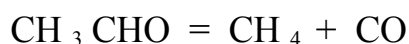
предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций равны.

Таблица 6.5

№ задачи	Катализатор	Энергия активации, кДж/моль
1	Fe^{2+}	42
2	I^-	56,5
3	Pt	47
4	Каталаза (фермент)	20

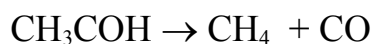
5. Оцените, во сколько раз скорость реакции разложения пероксида водорода, катализируемой ферментом каталаза, больше при 22°C чем скорость той же реакции, катализируемой ионами Fe^{2+} . Для решения воспользуйтесь данными для задач 1 и 4. Предэкспоненциальные множители реакций равны.

6. Некаталитическое разложение ацетальдегида при 800 К по уравнению:



имеет энергию активации $E_1 = 190,4$ кДж / моль. Применение иода в качестве катализатора уменьшает энергию активации до значения $E_2 = 136,0$ кДж / моль. Оцените температуру, при которой скорость некаталитической реакции станет равна скорости каталитической реакции при температуре $T = 800$ К, если предположить, что предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций равны.

7. Реакция разложения ацетальдегида в газовой фазе:



имеет энергию активации 190 кДж/моль. При температуре 627°C под действием паров йода в качестве катализатора константа скорости увеличивается в 10000 раз. Вычислите энергию активации каталитической реакции, предполагая, что предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций равны.

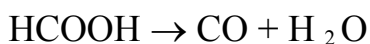
8. Энергия активации реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ равна $E_A = 280$ кДж / моль. При применении катализатора (V_2O_5) энергия активации уменьшается до 92 кДж/моль. Оцените, во сколько раз увеличиваются константы скорости

некаталитической реакций и каталитической реакций при повышении температуры от 450°C до 500°C .

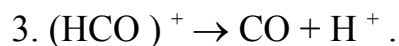
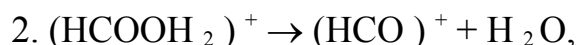
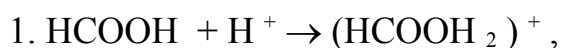
9. Скорость реакции термического распада оксида азота (I) $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ резко возрастает в присутствии газообразного брома, который является катализатором. Порядок реакции по N_2O равен единице.

Установлено, что при увеличении концентрации брома в 2,2 раза скорость реакции возрастает в 1,48 раза. Определите порядок реакции по брому и напишите кинетическое уравнение реакции.

10. Предполагают, что реакция разложения муравьиной кислоты (реакция эндотермическая)



в водном растворе в присутствии ионов водорода протекает по следующему механизму:



Изобразите (качественно) диаграмму потенциальной энергии для данной каталитической реакции.

11. Реакция разложения в газовой фазе $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{D}$ катализируется парами вещества К. Известно, что порядок каталитической реакции по веществу А равен 1. Установлено, что при увеличении концентрации К в 2,8 раза скорость реакции возрастает в 1,67 раза. Определите порядок реакции по веществу К и напишите кинетическое уравнение реакции.

12. Энергия активации реакции разложения пероксида водорода, катализируемой ионами йода I^- равна $E_1 = 56,5$ кДж/моль, а энергия активации той же реакции, катализируемой ионами Fe^{2+} равна $E_2 = 42,0$ кДж/моль. Определите, константа скорости какой реакции больше и во сколько раз при 22°C . Считать, что предэкспоненциальные множители реакций равны.

13. Реакция $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$ на поверхности твердого катализатора CdO при определенных условиях описывается кинетическим уравнением:

$$r = C_{\text{H}_2}^0 \cdot C_{\text{O}_2}^{0,5}.$$

Как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в системе в 2 раза?

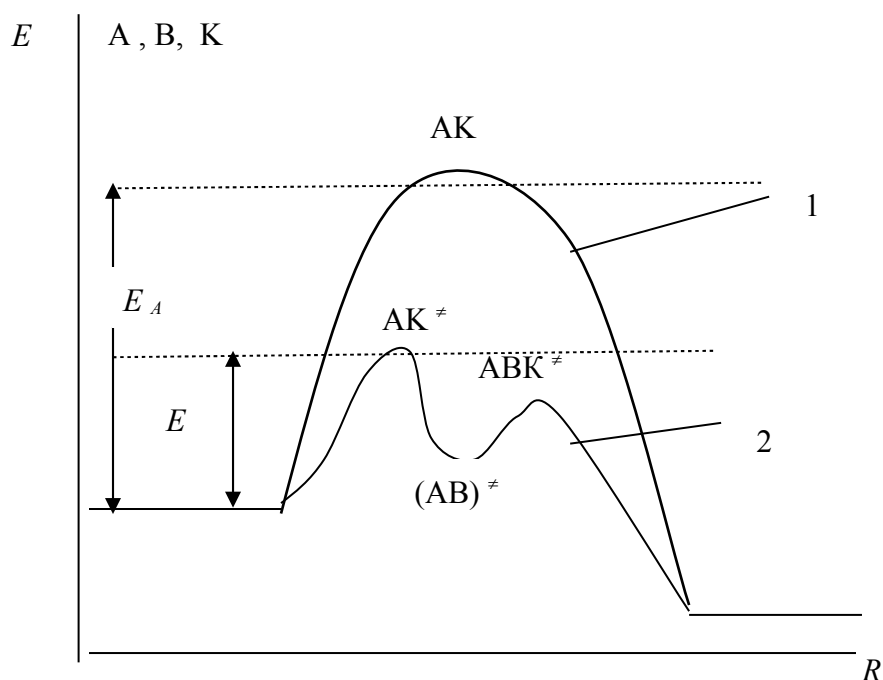


Рис. 6.1. Энергетическая диаграмма для гомогенной каталитической реакции, протекающей по стадийному механизму: 1 – некаталитическая реакция; 2 – каталитическая реакция.

AB^* - переходное состояние некаталитической реакции;
 AK^* , ABK^* - переходные состояния каталитической реакции;
 AK – промежуточное соединение.

БЛОК-МОДУЛЬ № 3

РАБОТА № 7

Растворы электролитов

Цель работы - ознакомление с процессами в водных растворах электролитов и их характеристиками: электролитическая диссоциация, степень и константа диссоциации, ионное произведение воды, гидролиз солей, произведение растворимости.

Теоретическая часть

Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*. К ним относятся кислоты, основания и подавляющее большинство солей. При попадании этих веществ в полярный растворитель происходит *электролитическая диссоциация*, вызываемая взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворяемого вещества. Результатом является образование сольватированных заряженных частиц – положительно заряженных *катионов* и отрицательно заряженных *анионов*. Электролитическая диссоциация

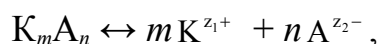


Количественной характеристикой электролитической диссоциации служит *степень диссоциации* α , равная отношению числа диссоциированных молекул $N_{\text{дисс}}$ к исходному числу молекул электролита в растворе $N_{\text{исх}}$:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_{\text{исх}}}.$$

По способности к электролитической диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные и слабые. *Сильные электролиты* - вещества, в растворе практически полностью диссоциированные на ионы при ($\alpha \approx 1$). *Слабые электролиты* - вещества, степень диссоциации которых $\alpha \ll 1$. В водных растворах сильными электролитами являются такие кислоты, как HClO_4 , HMnO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , а также гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 ; большинство солей

Для процесса электролитической диссоциации



где K_mA_n – молекула электролита, K^{z_1+} – катион, A^{z_2-} – анион, z – зарядовое число ионов; различают *аналитическую*, или *концентрационную*, *константу диссоциации* $K_{\text{д,с}}$, вычисленную по равновесным концентрациям молекул и ионов:

$$K_{\text{д,с}} = \frac{[\text{K}^{z_1+}]^m [\text{A}^{z_2-}]^n}{[\text{K}_m\text{A}_n]_{\text{недисс}}}, \quad (7.1)$$

где $[\text{K}^{z_1+}]$, $[\text{A}^{z_2-}]$ – равновесные молярные концентрации катионов и анионов, соответственно; $[\text{K}_m\text{A}_n]_{\text{недисс}}$ – равновесная молярная концентрация недиссоциированных молекул электролита. *Термодинамическая константа диссоциации* $K_{\text{д,а}}$, вычисляется по равновесным активностям a соответствующих частиц:

$$K_{д,a} = \frac{a_{K^{z_1+}}^m a_{A^{z_2-}}^n}{a_{K_m A_n}} \quad (7.2)$$

Согласно уравнению изобары химической реакции:

$$\frac{d \ln K_{д,a}}{dT} = \frac{\Delta H_{дисс}}{RT^2}$$

Активность, равна произведению концентрации C на коэффициент активности γ

$$a = C \cdot \gamma$$

Понятие активности было предложено Льюисом, чтобы можно было использовать для реальных систем термодинамические уравнения, выведенные для идеальных растворов, в которых отсутствуют взаимодействия между компонентами.

Выражение (7.1) обычно используется для растворов слабых электролитов, поскольку в разбавленных растворах коэффициент активности слабого электролита $\gamma \approx 1$ и значение активности практически соответствует величине концентрации C частиц. Для растворов сильных электролитов концентрационная константа диссоциации не имеет физического смысла, т.к. концентрация недиссоциированных молекул практически равна нулю. Однако коэффициент активности сильного электролита, отражающий влияние межионных и ион-молекулярных взаимодействий на свойства раствора, $\gamma < 1$, поэтому для сильных электролитов справедливо выражение (7.2). Константу равновесия процесса диссоциации принято обозначать K_a в

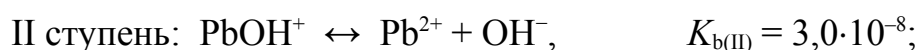
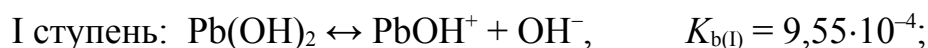
случае слабых кислот (от английского слова "acid") и K_b для слабых оснований (от слова "base").

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Например, процесс диссоциации щавелевой кислоты протекает следующим образом:



общее уравнение диссоциации: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $K_a = K_{a(\text{I})} \cdot K_{a(\text{II})}$.

Аналогично для гидроксида свинца можно записать:



общее уравнение ионизации: $\text{Pb}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$, $K_b = K_{b(\text{I})} \cdot K_{b(\text{II})}$.

В случае разбавленных растворов *сильных электролитов* можно считать, что их диссоциация происходит практически полностью.

Диссоциация воды. Водородный показатель pH

Вода – слабый электролит, по упрощенной схеме ее диссоциацию можно представить следующим уравнением:



В условиях равновесия константа диссоциации воды

$$K_{\text{д,с}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{недисс}}}$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то концентрацию недиссоциированных молекул можно принять равной молярной концентрации жидкой воды. Поэтому при $T=\text{const}$

$$[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = K_{\text{д,с}}[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}.$$

Произведение концентраций ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ называется *ионным произведением воды* и является постоянной величиной при неизменной температуре и при 298K составляет:

$$[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = K(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{В}} = K_{\text{w}} = 10^{-14}. \quad (7.5)$$

Ионное произведение воды K_{w} увеличивается с ростом температуры, так как диссоциация воды –эндотермический процесс. ($K_{\text{w}}(100^{\circ}\text{C}) = 6\cdot 10^{-13}$)

Для указания концентрации ионов водорода в растворе используют так называемый *водородный показатель*:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad (7.6)$$

а для обозначения концентрации гидроксид-ионов – *гидроксидный показатель*:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]. \quad (7.7)$$

При температуре 298 K

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad (7.8)$$

поэтому в чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1\cdot 10^{-7}$ моль/л, следовательно,

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7;$$

в кислотной среде $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, следовательно, $\text{pH} < 7$, а $\text{pOH} > 7$;

в щелочных растворах $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, поэтому $\text{pH} > 7$, а $\text{pOH} < 7$.

В случае растворов сильных электролитов вместо концентрации пользуются активностью. Поэтому при необходимости более точных расчетов в таких растворах следует вычислять не pH , а $pa(H^+)$:

$$pa(H^+) = -\lg a(H^+) = pH - \lg \gamma(H^+).$$

Произведение растворимости

Понятие произведения растворимости связано с насыщенными растворами малорастворимых сильных электролитов, как правило, солей. Большинство труднорастворимых электролитов в очень разбавленных растворах диссоциируют полностью, т.е. их можно рассматривать как сильные электролиты. Поэтому все приведенные ниже рассуждения относятся не только к растворам солей, но и к растворам оснований, таких как $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ и др.

В случае низкой растворимости электролита образуется крайне разбавленный раствор, который близок к идеальному раствору и можно

использовать концентрационную константу равновесия: $K_c = \frac{[K^{z_1+}]^m [A^{z_2-}]^n}{[K_m A_{n(r)}]}$.

Концентрация твердой фазы $[K_m A_{n(r)}] = \text{const}$, отсюда:

$$K_c [K_m A_{n(r)}] = [K^{z_1+}]^m [A^{z_2-}]^n = PP = \text{const}. \quad (7.9)$$

При постоянной температуре в насыщенном растворе произведение концентраций (или активностей) ионов, на которые диссоциирует электролит, с учетом показателей степеней, соответствующих стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная. Она

называется *произведением растворимости* (ПР) малорастворимого сильного электролита.

Чем меньше значение ПР, тем хуже растворяется соединение. При внесении в раствор избытка ионов K^{z_1+} или A^{z_2-} , изменятся концентрации ионов в растворе (сдвиг равновесия диссоциации влево по принципу Ле Шателье). Величина ПР останется постоянной при неизменной температуре, но выпадет дополнительное количество осадка

Условием образования осадка является превышение величины произведения концентраций ионов над величиной произведения растворимости:

$$C^m(K^{z_1+}) \cdot C^n(A^{z_2-}) > \text{ПР}$$

Когда в растворе мала концентрация ионов, то $C^m(K^{z_1+}) \cdot C^n(A^{z_2-}) < \text{ПР}$, и электролит будет растворяться до тех пор, пока произведение концентраций ионов не сравняется со значением ПР.

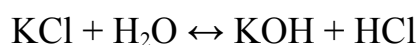
Гидролиз солей

Растворение солей в нейтральной воде часто сопровождается изменением величины рН из-за образования кислотных или щелочных растворов. Значение рН=7 в нейтральной воде меняется на рН>7 или рН<7. Это явление обусловлено процессом гидролиза.

Гидролиз соли – это обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате которого образуется слабый электролит и смещается равновесие электролитической диссоциации воды.

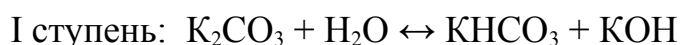
Среди обменных реакций с участием электролитов, протекающих в направлении образования слабых электролитов, различают четыре случая взаимодействия соли и воды.

1. Гидролиз практически не происходит, если соли образованы катионами сильного основания и анионами сильной кислотой. Например: KCl, NaNO₃, CaSO₄. Очевидно, что в этом случае единственным слабым электролитом является вода и взаимодействие типа

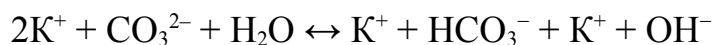


не нарушает равновесия $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, т.е. в таких растворах pH=7 и равновесие практически полностью смещено влево.

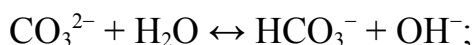
2. Если соли образованы катионами сильного основания и анионами слабой кислоты (KCN, Na₃PO₄, CH₃COOK и др.), то имеет место *гидролиз по аниону*. Пример, гидролиз соли K₂CO₃.



Уравнения гидролиза обычно записывают, указывая сильные электролиты в ионном виде, а слабые – в молекулярном. Данное уравнение может быть записано так:



или в сокращенном виде:



Как правило, самопроизвольно гидролиз идет в этом случае в основном по I ступени.

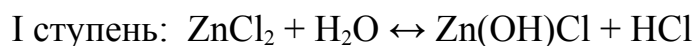


или сокращенное ионно-молекулярное уравнение:

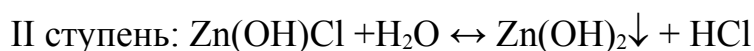
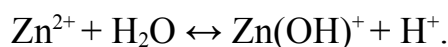


Видно, что гидролиз по аниону приводит к появлению избытка ионов OH^- , т. е. раствор становится щелочным ($\text{pH} > 7$). Для усиления гидролиза по II ступени следует принять меры к сдвигу равновесия.

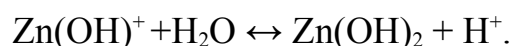
3. В случае, когда соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (CuSO_4 , ZnCl_2 , NH_4NO_3 и т.п.), то происходит *гидролиз по катиону*. Пример, гидролиз соли ZnCl_2 .



или сокращенное ионно-молекулярное уравнение:

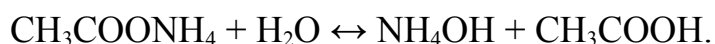


или сокращенное ионно-молекулярное уравнение:

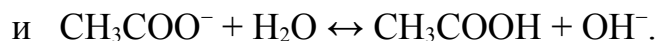
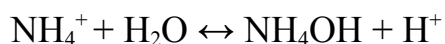


Избыток ионов водорода в этом случае обуславливает кислотную среду раствора ($\text{pH} < 7$).

4. Если соли образованы катионами слабого основания и анионами слабой кислоты, то происходит *гидролиз и по катиону и по аниону*. Примером может служить гидролиз соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



При этом протекают параллельно два процесса:



Растворы солей этого типа могут иметь слабокислотную или слабощелочную реакцию в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания. Если слабая кислота и основание близки по силе, то гидролиз соли идет практически до конца.

Электрическая проводимость растворов электролитов

В растворах электролитов сольватированные ионы находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам, т.е. электрический ток. Мерой способности вещества проводить электрический ток является *электрическая проводимость* (*электропроводность*) L – величина, обратная электрическому

сопротивлению R . Так как $R = \rho \frac{l}{S}$, где ρ – удельное сопротивление, Ом·м;

S – площадь поперечного сечения, м²; l – длина проводника, м; то

$$L = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}$$

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электрической проводимостью* κ . Это электрическая проводимость раствора электролита, заключенного между двумя параллельными электродами,

имеющими площадь по 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ или См/м).

Удельная электропроводность меняется с изменением концентрации растворов. В растворах *слабых электролитов* значительно ниже, чем у растворов *сильных электролитов* той же концентрации. Это обусловлено небольшой степенью диссоциации слабого электролита. При повышении его концентрации одновременно увеличивается число молекул, способных диссоциировать, но снижается степень диссоциации.

Контрольные вопросы и задачи для предварительной подготовки лабораторной работы

1. Какие вещества называют электролитами? По какому принципу их разделяют на сильные и слабые электролиты?
2. Напишите уравнения электролитической диссоциации известных вам сильных кислот и оснований в водных растворах.
3. Что служит количественными характеристиками процесса электролитической диссоциации?
4. Напишите выражение концентрационной константы диссоциации для угольной кислоты H_2CO_3 по первой и второй ступеням.
5. Для каких электролитов концентрационная константа диссоциации не имеет физического смысла?
6. Что зависит от концентрации раствора: константа диссоциации или степень диссоциации?

7. Напишите выражение закона разбавления Оствальда для бинарного электролита. Для каких электролитов можно использовать его упрощенную форму?
8. Что такое ионное произведение воды, водородный и гидроксидный показатели? Укажите значения этих величин при температуре 298 К в чистой воде.
9. Что такое произведение растворимости ПР? Напишите выражение ПР для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$.
10. Что такое гидролиз, чем он отличается от электролитической диссоциации?
11. Какие четыре основных случая взаимодействия соли с водой вам известны?
12. Приведите примеры трех случаев гидролиза, напишите молекулярные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения гидролиза, укажите реакцию среды в каждом из этих случаев.
13. Что является мерой способности вещества проводить электрический ток?

Практическая часть

Опыт 1. Зависимость электропроводности растворов от степени диссоциации электролитов

Электропроводность растворов в значительной степени зависит от силы электролита. При одинаковой концентрации, чем выше степень

диссоциации электролита, тем больше значение его удельной электропроводности.

1) В сосуды с 0,1 н. растворами HCl и CH_3COOH погрузите электроды, включенные в электрическую сеть последовательно с амперметром. Запишите показания амперметра. Напишите уравнения диссоциации соответствующих соединений. Сделайте выводы об относительной силе данных электролитов.

2) Повторите действия п.1, используя 0,1н. растворы NaOH и NH_4OH . Сделайте соответствующие выводы.

Опыт 2. Зависимость электропроводности раствора от концентрации сильного электролита

Электропроводность растворов сильных электролитов, степень диссоциации которых $\alpha \approx 1$, существенно зависит от их концентрации, поскольку с увеличением концентрации возрастает не только число носителей заряда, но и межионное взаимодействие.

В сосуды с растворами серной кислоты с концентрациями от 10 до 90% масс. погрузите электроды, включенные в электрическую сеть последовательно с амперметром. Запишите показания прибора в табл.1, постройте график зависимости $I=f(\omega)$. Объясните полученную зависимость силы тока от концентрации раствора.

Таблица 7.1.

Зависимость силы тока от концентрации раствора H_2SO_4

$\omega, \%$	$I, \text{мА}$	$\omega, \%$	$I, \text{мА}$
10		60	
20		70	
30		80	
40		90	
50			

Опыт 3. Определение направления протекания ионообменных реакций с участием электролитов

Ионообменные реакции с участием ионов электролитов протекают в направлении образования слабых электролитов, выделения газов и выпадения осадков.

1) Внесите в ячейку капельного планшета небольшое количество кристаллического хлорида аммония NH_4Cl и прибавьте 2-3 капли 1 н. раствора едкого натра $NaOH$. Перемешайте содержимое ячейки стеклянной лопаточкой, определите по запаху, какой газ выделяется. Запишите уравнение реакции в молекулярном и ионном видах. Объясните причину выделения газа.

2) Внесите в ячейку капельного планшета небольшое количество кристаллического ацетата натрия CH_3COONa и прибавьте 2-3 капли 1 н. раствора соляной кислоты HCl . Перемешайте содержимое ячейки, определите, какому соединению соответствует новый запах. Запишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Сделайте вывод о направлении протекания изученных реакций, используя константы диссоциации соответствующих электролитов: $K_b(\text{NH}_4\text{OH})=1,77 \cdot 10^{-5}$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})=1,86 \cdot 10^{-5}$

Опыт 4. Определение величины pH растворов электролитов

По величине водородного показателя pH можно не только определить реакцию среды раствора данного электролита, но и сравнить силу соответствующих кислот и оснований.

1) Внесите 2-3 капли 0,1 н. раствора CH_3COOH в ячейку капельного планшета. С помощью универсального индикатора, используя данные табл.2, определите цвет и оцените величину pH раствора. Для этого *стеклянной палочкой небольшое количество исследуемого раствора перенесите на полоску универсальной индикаторной бумаги.* (После использования палочку необходимо ополаскивать в стакане с дистиллированной водой и протирать фильтровальной бумагой.) Сравните найденное значение с величиной pH 0,1 н. раствора HCl , определенной аналогичным способом. Сделайте вывод о силе уксусной кислоты. Напишите уравнение ее диссоциации. Зная pH раствора и исходную концентрацию кислоты, рассчитайте степень диссоциации.

Таблица 7.2. Цвет универсального индикатора (раствора или бумаги)

pH	Цвет	pH	Цвет
1...3	Красный	8	Бирюзовый
4,5	Оранжевый	9,10	Голубой
6	Желтый	11...13	Фиолетовый
7	Зеленый		

2) Способом, аналогичным п.1, изучите 0,1 н. раствор NH_4OH . Проведите сопоставление с 0,1 н. раствором NaOH . Сделайте вывод о силе гидроксида аммония. Напишите уравнение его диссоциации. Зная pH раствора и исходную концентрацию, рассчитайте степень диссоциации NH_4OH .

Опыт 5. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита

В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие диссоциации слабого электролита можно сместить, добавляя в раствор соединения, содержащие одноименные ионы.

1) Внесите 2-3 капли 0,1 н. раствора уксусной кислоты в ячейку капельного планшета. С помощью универсального индикатора, как и в опыте 4, оцените значение pH раствора. (Можно использовать ячейку и данные предыдущего опыта.) Добавьте небольшое количество кристаллического CH_3COONa и перемешайте содержимое ячейки стеклянной лопаточкой. Вновь используя универсальный индикатор, оцените значение pH полученного раствора. Объясните причины изменения окраски индикатора, напишите уравнения процессов.

2) Повторите действия п.1 используя 0,1 н. раствор NH_4OH и кристаллический хлорид аммония NH_4Cl . (Можно использовать ячейку и данные предыдущего опыта.)

Используя выражения констант диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония, объясните происшедшие изменения на основании принципа Ле-Шателье.

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH})=1,86\cdot 10^{-5}; \quad K_b(\text{NH}_4\text{OH})=1,77\cdot 10^{-5}$$

Опыт 6. Получение и растворение осадков малорастворимых электролитов

Малорастворимые осадки выпадают и растворяются при изменении концентраций образующих соединение ионов в соответствии со значением ПР этих соединений.

В две пробирки налейте по 1-2 мл 0,1М раствора хлорида кальция CaCl_2 и добавьте по 1-2 мл 0,1М раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . В одну пробирку добавьте немного соляной кислоты, в другую – уксусной. Объясните все наблюдавшиеся явления, используя значения констант диссоциации кислот и ПР CaCO_3 . Напишите уравнения реакций образования и растворения осадка.

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH})=1,86\cdot 10^{-5}; \quad K_{a(I)}(\text{H}_2\text{CO}_3)=4,3\cdot 10^{-7}; \quad K_{a(II)}(\text{H}_2\text{CO}_3)=5,6\cdot 10^{-11};$$

$$\text{ПР}(\text{CaCO}_3)=3,8\cdot 10^{-9}$$

Опыт 7. Влияние природы соли на процесс гидролиза

Соли одной кислоты и разных оснований или одного основания и разных кислот в различной степени подвергаются гидролизу в зависимости от природы соответствующего катиона или аниона.

Внесите по 2-3 капли 0,1 н. растворов NaCl , MgCl_2 и AlCl_3 в ячейки капельного планшета. С помощью универсального индикатора оцените значения рН данных растворов. Объясните полученные результаты, учитывая

значения констант диссоциации соответствующих оснований. Напишите уравнения реакций гидролиза в ионном и молекулярном виде.

$$K_{b(II)}(\text{Mg}(\text{OH})_2)=2,5\cdot 10^{-3}; K_{b(II)}(\text{Al}(\text{OH})_3)=1,0\cdot 10^{-9}$$

Опыт8. Влияние температуры на степень гидролиза

Равновесие гидролиза может быть смещено изменением температуры в соответствии со знаком изменения энтальпии гидролитического процесса $\Delta H_{\text{гидр}}$.

Налейте в пробирку 2-3 мл раствора ацетата натрия CH_3COONa и прибавьте 1-2 капли фенолфталеина. После перемешивания раствора обратите внимание на его окраску. Затем нагрейте раствор до кипения и вновь отметьте окраску. Объясните наблюдаемое явление, написав ионное и молекулярное уравнения гидролиза. Сделайте вывод о знаке теплового эффекта процесса и о качественной зависимости гидролиза от температуры.

Примеры решения задач

1. Найдите степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени в 0,1 М растворе, если $K_{a(I)}=1,1\cdot 10^{-7}$.

Решение. По первой ступени сероводородная кислота диссоциирует следующим образом: $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$. Так как константа диссоциации H_2S очень мала, можно использовать упрощенное выражение закона разбавления Оствальда (4).

$$\text{Отсюда } \alpha = (K_{a(I)}/C)^{1/2} = (1,1\cdot 10^{-7}/0,1)^{1/2} \approx 1,05\cdot 10^{-3} \text{ или } 0,105\%.$$

2. Определите величину pH для 0,01 М раствора гидроксида аммония, если $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Гидроксид аммония – слабое основание и в водном растворе диссоциирует по схеме: $\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Используя уравнение (4), можно вычислить концентрацию ионов OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \alpha C = (K_b C)^{1/2} = (1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01)^{1/2} = 4,2 \cdot 10^{-4}.$$

$$\text{Согласно (7) } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(4,2 \cdot 10^{-4}) = 3,38.$$

$$\text{Следовательно, при 298 К } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10,62.$$

3. Как изменится концентрация ионов водорода и pH, если к 1 л 0,1 М раствора цианистоводородной кислоты добавить 0,1 моль NaCN, кажущаяся степень диссоциации которого $\alpha_{\text{NaCN}} = 85\%$? Константа диссоциации слабого электролита HCN равна $4,9 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Цианистоводородная кислота диссоциирует согласно уравнению: $\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$. Учитывая, что K_a очень мала, вычисляем степень диссоциации кислоты в растворе без добавления соли по (4):

$$\alpha_{\text{HCN}} = (K_a / C)^{1/2} = (4,9 \cdot 10^{-10} / 0,1)^{1/2} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда $[\text{H}^+] = \alpha_{\text{HCN}} C = 7 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(7 \cdot 10^{-6}) = 5,15$.

При добавлении в раствор соли NaCN равновесие диссоциации кислоты, согласно принципу Ле Шателье, сместится влево в результате появления в растворе большого количества ионов CN^- за счет диссоциации сильного электролита: $\text{NaCN} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^-$. При этом уменьшится

концентрация ионов водорода в растворе, то есть диссоциация слабой кислоты будет подавлена.

Обозначим новую концентрацию ионов водорода через x моль/л. Зная степень диссоциации соли (85%), можно определить концентрацию ионов CN^- , вносимых солью. Считаем, что объем раствора не изменился, поэтому концентрация соли составит 0,1 моль/л, а концентрация ее ионов CN^- $0,1 \cdot 0,85 = 0,085$ моль/л. Общая концентрация цианид-ионов составляет в образовавшемся растворе $(x + 0,085)$ моль/л.

Подставим концентрации в выражение для $K_a(\text{HCN})$, помня, что из-за очень незначительной диссоциации цианистоводородной кислоты концентрация недиссоциированной кислоты практически совпадает с исходной концентрацией:

$$K_a = [\text{H}^+][\text{CN}^-]/[\text{HCN}]_{\text{недисс}} = x(x + 0,085)/0,1 = 4,9 \cdot 10^{-10}.$$

Решая квадратное уравнение, находим концентрацию ионов водорода в растворе с добавленной солью: $x = 5,76 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Отсюда, новое значение $\text{pH} = -\lg(5,76 \cdot 10^{-10}) = 9,24$.

Таким образом, после добавления соли с одноименным анионом к раствору HCN концентрация ионов водорода понизилась в 12153 раз ($7 \cdot 10^{-6} / (5,76 \cdot 10^{-10}) \approx 12153$), а реакция среды изменилась с кислотной на щелочную.

4. Произведение растворимости BaF_2 при 18°C равно $1,7 \cdot 10^{-6}$. Рассчитайте растворимость соли при данной температуре S г/л. Какой объем воды потребуется для растворения 10 г этой соли?

Решение. В растворе малорастворимого сильного электролита устанавливается равновесие: $\text{BaF}_{2(\text{т})} \leftrightarrow \text{BaF}_{2(\text{р})} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$. Используя выражения (9) и (10), запишем: $\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 1,7 \cdot 10^{-6}$. Решая уравнение, получим $S = 7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таким образом, растворимость BaF_2 при 18°C в г/л составляет

$$7,5 \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{BaF}_2) = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 175,324 \approx 1,315 \text{ г/л.}$$

Считая плотность раствора малорастворимого сильного электролита практической равной плотности воды, рассчитаем объем воды, необходимый для растворения 10 г этой соли.

Для этого составим пропорцию: $\frac{1,315 \text{ г}}{1 \text{ л}} = \frac{10 \text{ г}}{V}$. Отсюда

$$V = 10/1,315 = 7,6 \text{ л.}$$

5. Произведение растворимости MgS при 25°C равно $2,0 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок MgS при смешении равных объемов 0,004 н. раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,0006 н. раствора Na_2S ? Степени диссоциации этих электролитов принять равными 1.

Решение. Считаем, что при смешении равных объемов растворов двух солей объем суммарного раствора увеличился вдвое. Следовательно, концентрации обеих солей уменьшились в два раза. Поэтому $C_{\text{экв}}(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,002$ моль-экв/л, а $C_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}) = 0,0003$ моль-экв/л. Для определения концентрации ионов необходимо молярную концентрацию эквивалента перевести в молярность:

$$C(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{C_{\text{экв}}}{z_{\text{экв}}} = \frac{0,002}{2} = 0,001 = 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$C(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{C_{\text{экв}}}{z_{\text{экв}}} = \frac{0,003}{2} = 0,0015 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ концентрация $C(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-3} \text{ моль/л}$. Концентрация $C(\text{S}^{2-}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ согласно уравнению диссоциации $\text{Na}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$.

Так как $\text{ПР}(\text{MgS}) = [\text{Mg}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-15}$, то произведение концентраций $C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{S}^{2-}) = 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-7} > \text{ПР}$, поэтому осадок MgS будет выпадать.

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

Для решения используйте данные табл. 7.3 и 7.4.

1. Во сколько раз концентрация ионов H^+ в 0,1 н. растворе HNO_2 больше, чем в 0,1 н. растворе HCN ?
2. Угольная кислота диссоциирует преимущественно по первой ступени. Концентрация ионов водорода в 0,005 М растворе равна $4,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$. Определите константу диссоциации H_2CO_3 по первой ступени.
3. Какова концентрация ионов CN^- в 1 л 0,01 н раствора HCN , в котором еще содержится 0,5 моль HBr ? Кажущаяся степень диссоциации бромистоводородной кислоты равна 89,8%.
4. Степень диссоциации щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по первой ступени в 1 н. растворе равна 23,3%. При какой концентрации она станет равной 9%?

5. Чему равна массовая доля CH_3COOH в растворе с плотностью 1 г/мл, для которого $[\text{H}^+] = 3,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $\alpha = 3\%$?
6. Вычислите pH 0,01 н раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.
7. Определите pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г NaOH. Диссоциацию основания считать полной.
8. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови (pH=7,36) больше, чем в спинномозговой жидкости (pH=7,53)?
9. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,2 н. растворе равна 0,03. Вычислите значения $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и pOH для этого раствора.
10. Вычислите pH 0,2 М раствора HCOOH , к 1 л которого добавлено 3,4 г HCOONa , если $\alpha(\text{HCOONa}) = 93\%$.
11. Каким значением pH характеризуется раствор уксусной кислоты, в котором ее массовая доля составляет 0,6% (плотность раствора $\rho = 1$ г/мл)? Сколько воды надо прибавить к этому раствору объемом 1 л, чтобы значение pH стало равным 3?
12. Как изменится pH воды при ее нагревании с 25 до 60°C? При $T = 60^\circ\text{C}$ $K_w = 9,61 \cdot 10^{-14}$.
13. При 25°C растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет $1,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Вычислите ПР($\text{Fe}(\text{OH})_3$).
14. В 2 л воды при 25°C растворяется $2,2 \cdot 10^{-4}$ г AgBr . Вычислите ПР соли.

15. Растворимость сульфата бария в воде при 25°C составляет $2,45 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Вычислите $PP(\text{BaSO}_4)$.

16. $PP(\text{PbI}_2)$ при 15°C равно $8,7 \cdot 10^{-9}$. Вычислите концентрацию ионов Pb^{2+} и I^- в насыщенном растворе соли.

17. Во сколько раз уменьшится растворимость AgI в 0,1 н. растворе KI по сравнению с его растворимостью в чистой воде?

18. Выпадет ли осадок CaSO_4 , если смешать равные объемы 0,2 н. растворов CaCl_2 и Na_2SO_4 ?

19. Укажите, какие из приведенных ниже солей подвергаются гидролизу, напишите молекулярные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения, укажите реакцию среды:

1) CuCl_2 , BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,

5) MnCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaHCO_3 ,

2) NaClO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$,

6) Rb_2S , KNO_2 , Li_2SO_4 , Na_2HPO_4

3) Na_3AsO_4 , CoSO_4 , AlCl_3 ,

8) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SnCl_2 , NH_4NO_3 ,

4) CrCl_3 , K_2SO_4 , Na_2S , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

9) NaHS , Li_2SO_3 , Rb_2SO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$

5) KI , NH_4Br , Na_3PO_4 , ZnSO_4

10) BaS , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, HgCl_2 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

20. Вычислите константу гидролиза K_r , степень гидролиза h и pH:

1) 0,2 М раствора HCOOK ;

7) 1М раствора ZnSO_4 по I ступени;

2) 0,001 М раствора KF ;

8) 0,01М раствора K_2SO_3 по I

3) 0,1 М раствора NaHS ;

ступени;

4) 0,01 М раствора KHCO_3 ;

9) 0,2 М раствора Na_2CO_3 по I

5) 0,01 М раствора KNO_2 ;

ступени;

6) 0,06 М р-ра $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

10) 0,01 М раствора $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по I

по I ступени;

ступени;

Таблица 7. 3.

Константы диссоциации $K_{a(b)}$ некоторых слабых электролитов при 298 К

Электролит	Уравнение диссоциации	$K_{a(b)}$
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Бензойная кислота	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^- + \text{H}^+$	$6,14 \cdot 10^{-5}$
Бромноватистая кислота	$\text{HBrO} \leftrightarrow \text{BrO}^- + \text{H}^+$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Муравьиная кислота	$\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Фтороводородная кислотата	$\text{HF} \leftrightarrow \text{F}^- + \text{H}^+$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Сероводородная кислота	$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
Цианистоводородная к-та	$\text{HCN} \leftrightarrow \text{CN}^- + \text{H}^+$	$4,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \leftrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,77 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид свинца	$\text{Pb(OH)}_2 \leftrightarrow \text{PbOH}^+ + \text{OH}^-$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
	$\text{PbOH}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид цинка	$\text{Zn(OH)}_2 \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{ZnOH}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,5 \cdot 10^{-9}$

Таблица 7.4.

Произведение растворимости ПР некоторых электролитов при 298 К

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$3,4 \cdot 10^{-13}$	CaSO ₄	$6,0 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	CdS	$1,7 \cdot 10^{-28}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2,0 \cdot 10^{-7}$	PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$

РАБОТА № 8

Химическое равновесие

Цель работы - ознакомление с понятием химического равновесия в гомогенных реакциях и изучение факторов, влияющих на состояние динамического равновесия.

Теоретическая часть

Термодинамическим равновесием или просто равновесием называется состояние термодинамической системы, не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему вещества или энергии. Химическое равновесие – это термодинамическое равновесие в химически реагирующей системе, между компонентами которой осуществляется кинетически обратимая реакция.

Кинетически обратимыми называются реакции, протекающие самопроизвольно при данных условиях одновременно и независимо в двух взаимно противоположных направлениях: прямом, т.е. от реагентов (исходных веществ) к продуктам (конечным веществам) и обратном, т.е. от продуктов к реагентам. Обратимые гомогенные и гетерогенные реакции, в отличие от необратимых, не идут до конца, т.е. до полного исчезновения реагентов. Они прекращаются прежде, чем будут полностью израсходованы исходные вещества, поэтому в реакционной смеси у таких реакций всегда присутствуют и исходные вещества, и продукты их взаимодействия.

Равенство скоростей прямой и обратной реакций является кинетическим условием химического равновесия.

Истинное химическое равновесие устанавливается только в закрытых системах и характеризуется следующими основными особенностями :

Термодинамической устойчивостью – постоянством во времени равновесного состава системы при отсутствии или неизменности внешних воздействий (температуры, давления или концентраций веществ, участвующих в образовании системы).

Подвижностью – способностью положения равновесия легко смещаться в ту или иную сторону при наличии внешних воздействий, сколь малы бы они не были. *Смещением* положения равновесия называют изменение состояния равновесия в результате изменения условий, т.е. переход системы из одного равновесного состояния в другое в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то в системе происходит смещение равновесия в направлении процесса, усиленное протекание которого ослабляет оказываемое воздействие.

Динамическим характером, означающим непрерывное протекание с одинаковой скоростью как прямой, так и обратной реакции, при этом результирующая скорость обратимой реакции становится равной нулю.

Для прямой и обратной реакций можно применить *кинетическое выражение закона действующих масс*: скорость элементарной химической

реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

При наступлении химического равновесия в системе, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции и закон действующих масс формулируется следующим образом: *отношение произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, к произведению для исходных веществ есть величина постоянная*. Этот параметр называется константой равновесия $K_{\text{равн}}$.

Для обратимой гомогенной реакции:



константа равновесия может быть выражена в виде отношения равновесных молярных концентраций реагирующих веществ - K_C , равновесных парциальных давлений - K_P , равновесных молярных долей - K_X :

$$K_C = \frac{[D]^{\nu_D} \cdot [F]^{\nu_F}}{[A]^{\nu_A} \cdot [B]^{\nu_B}}; \quad K_P = \frac{p_D^{\nu_D} \cdot p_F^{\nu_F}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}}; \quad K_X = \frac{X_D^{\nu_D} \cdot X_F^{\nu_F}}{X_A^{\nu_A} \cdot X_B^{\nu_B}} \quad (8.1)$$

Между константами равновесия K_C , K_P и K_X для реакции с участием идеальных газов легко установить взаимосвязь, используя уравнение Менделеева – Клапейрона ($pV=nRT$) и закон Дальтона ($p_i = X_i p_0$, где p_i – парциальное давление i -ого газа, p_0 – общее давление в системе, X_i – молярная доля i -ого газа):

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta \nu} \quad \text{и} \quad K_P = K_X(p_0)^{\Delta \nu} \quad (8.2),$$

$$\text{где } \Delta v = (v_D + v_F) - (v_A + v_B)$$

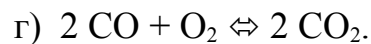
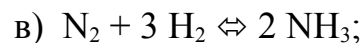
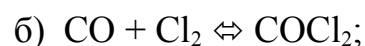
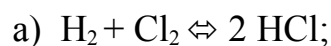
Константы K_p , K_c и K_x называются эмпирическими константами равновесия, они могут быть численно равны, если $\Delta v = 0$, и иметь размерность, если $\Delta v \neq 0$.

Термодинамическая константа равновесия K^0 безразмерна и может быть вычислена из стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K^0 \quad (8.3)$$

Вопросы для предварительной подготовки лабораторной работы

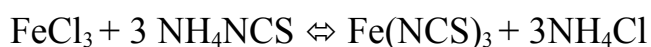
1. Сформулируйте определение обратимой и необратимой реакций.
2. Что называют химическим равновесием? Почему оно называется динамическим? Какие концентрации реагирующих веществ называют равновесными?
3. Что называют константой химического равновесия? Зависит ли она от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления?
4. Как можно управлять химическим равновесием? Какие факторы влияют на смещение химического равновесия?
5. Если константа скорости прямой реакции много меньше или много больше константы скорости обратной реакции, как это влияет на числовое значение константы равновесия и выход продуктов реакции?
6. Напишите выражение для констант равновесия следующих обратимых гомогенных химических реакций:



Практическая часть

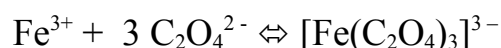
Опыт 1. Влияние концентрации веществ на смещение химического равновесия .

В данном опыте влияние концентрации реагирующих и посторонних веществ на смещение химического равновесия в гомогенной системе изучается на реакции между трихлоридом железа FeCl_3 и изотиоцианатом (роданидом) аммония NH_4NCS :



Продукт реакции изотиоцианат (роданид) железа $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ придает раствору красную окраску. По изменению интенсивности окраски судят об изменении концентрации $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, т.е. о смещении равновесия.

Протеканию этой реакции будут препятствовать вещества, образующие более устойчивые соединения с ионом Fe^{3+} , к таким веществам относится, например, щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, образующая с ионом Fe^{3+} бесцветный комплекс $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$:



Проведение опыта.

1. На поверхность стекла или в ячейки капельного планшета нанесите последовательно 5 капель разбавленного раствора хлорида железа FeCl_3 .

В каждую каплю FeCl_3 добавьте по 1 капле разбавленного раствора роданида аммония NH_4NCS . Отметьте цвет образовавшегося раствора.

9. К полученным растворам последовательно прибавьте: к первой капле - 1 каплю *концентрированного раствора* NH_4NCS ; ко второй капле - 1 каплю *концентрированного раствора* FeCl_3 ; к третьей капле - несколько кристаллов хлорида аммония NH_4Cl ; к четвертой капле - несколько кристаллов щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; пятая капля остается для сравнения цвета (эталон). Отметьте изменения окраски растворов в сравнении с эталоном. Исходные данные и выводы внесите в табл. 8.1.

Таблица 8.1

№	Добавка вещества	Изменение интенсивности окраски раствора (усиление, ослабление)	Увеличение или уменьшение равновесной концентрации				Смещение равновесия (вправо, влево)
			FeCl_3	NH_4NCS	$\text{Fe}(\text{NCS})_3$	NH_4Cl	
1	NH_4NCS						
2	FeCl_3						
3	NH_4Cl						
4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$						
5	Эталон	Красная	Установившееся равновесие				$\rightleftharpoons$

1. Объясните причину появления интенсивной красной окраски при сливании растворов FeCl_3 и NH_4NCS , подтвердив соответствующим уравнением реакции.

2. На основании наблюдений сделайте выводы об изменении равновесных концентраций компонентов и смещении положения равновесия в системе при добавлении: а) FeCl_3 ; б) NH_4NCS ; в) NH_4Cl ; г) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и внесите их в табл. 1.

4. Сформулируйте условие химического равновесия, используя кинетическое и термодинамическое выражения закона действующих масс. Напишите выражение константы равновесия K_c .

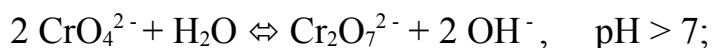
5. Изменяется ли величина константы равновесия K_c при изменении концентрации реагирующих веществ? Ответ аргументируйте.

6. Сместится ли равновесие в рассматриваемой системе при увеличении ее объема, т.е. при разбавлении? Ответ аргументируйте.

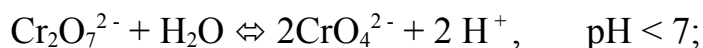
7. Объясните, согласуются ли полученные результаты с принципом Ле Шателье – Брауна и законом действующих масс?

Опыт 2. Влияние кислотности среды на положение гомогенного химического равновесия.

Изучение влияния кислотности среды на положение гомогенного химического равновесия проводится на примере взаимного превращения хромат – и дихромат – ионов:



желтый оранжевый



оранжевый желтый

Хромат- ионы CrO_4^{2-} существуют преимущественно в нейтральных и щелочных средах, дихромат – ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - в кислотных.

Равновесие, устанавливающееся в водных растворах хроматов и дихроматов, может быть нарушено либо действием кислот и оснований, либо

введением катионов, образующих с хромат – и дихромат- анионами малорастворимые соединения, выпадающие в осадок.

Проведение опыта

1. На стеклянную пластину или в ячейки капельного планшета последовательно нанесите капли растворов хромата и дихромата калия. К капле хромата калия добавьте каплю раствора серной кислоты, а к капле дихромата калия добавьте каплю раствора щелочи. Отметьте изменение цвета. Укажите, в каких средах устойчивы хроматы и в каких - дихроматы.

2. К первой капле опыта 1 добавьте несколько капель щелочи до изменения окраски, ко второй капле добавьте несколько капель раствора серной кислоты до изменения окраски. Отметьте произошедшие изменения в окраске растворов.

3. Вновь нанесите на стеклянную пластинку по одной капле раствора хромата и дихромата калия. В обе капли добавьте несколько капель раствора BaCl_2 . Опишите происходящие изменения. В обоих случаях выпадает один и тот же осадок малорастворимого хромата бария BaCrO_4 , произведение растворимости которого равно $\text{ПР} = 2,4 \cdot 10^{-10}$.

1. Исходные данные, наблюдения и выводы внесите в табл.8.2.

Таблица 8.2

Исходный раствор		Добавляемое вещество	Окраска раствора или осадка	Укажите смещение равновесия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Уравнение реакции в молекулярном виде
Вещество	Окраска				
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		NaOH			
K_2CrO_4		H_2SO_4			
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		BaCl_2			
K_2CrO_4		BaCl_2			

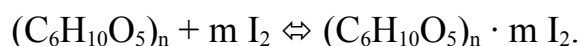
2. Чем обусловлена различная окраска водных растворов $K_2Cr_2O_7$ и K_2CrO_4 ? Какие ионы хрома в них содержатся?

3. Объясните изменение окраски растворов $K_2Cr_2O_7$ и K_2CrO_4 при добавлении соответственно $NaOH$ и H_2SO_4 с точки зрения смещения положения установившегося в них равновесия. Подтвердите свои выводы уравнениями протекающих реакций в молекулярном виде. Как согласуются полученные выводы с принципом Ле Шателье – Брауна?

4. Укажите цвет и состав осадков, выпадающих из растворов хромата и дихромата калия при добавлении в них $BaCl_2$. Приведите в молекулярном виде уравнения соответствующих реакций. Объясните происходящие процессы с точки зрения смещения положения равновесия. Объясните, почему в обоих случаях образуется нерастворимый $BaCrO_4$.

Опыт 3. Влияние температуры на смещение равновесия.

Изучение влияния температуры на смещение равновесия изучается на процессе образования соединения включения (или клатратного соединения) между крахмалом, состав которого можно выразить формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$, и йодом I_2 по обратимой реакции:



синий

Проведение опыта

1. В пробирку налейте 4 – 5 мл водного раствора йода. Добавьте 2 – 3 капли раствора крахмала (крахмального клейстера) или опустите индикаторную бумажку, пропитанную клейстером. Отметьте происходящие изменения.
2. Содержимое пробирки тщательно перемешайте интенсивным встряхиванием или стеклянной палочкой.
3. Полученный синий раствор разлейте пополам в две пробирки.
4. Одну оставьте в качестве контрольного образца (эталона), а содержимое второй нагрейте на пламени газовой горелки, не доводя его до кипения. Отметьте при этом произошедшие изменения в сравнении с контрольным образцом.
5. Охладите нагретую пробирку сначала на воздухе, а затем под струей холодной водопроводной воды. Что при этом наблюдаете?

Обработка результатов

1. Объясните причину изменения окраски раствора при нагревании и охлаждении. Какая из особенностей химического равновесия при этом проявляется?
2. Сделайте выводы о направлении смещения положения равновесия реакции образования йодокрахмала при нагревании и охлаждении раствора. Как они согласуются с принципом Ле Шателье – Брауна? Прямая или обратная реакция является эндотермической ($\Delta_r H^0 > 0$)?

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

1 – 5. Для обратимой гомогенной реакции напишите выражения констант равновесия K_C , K_p , K_X . Как надо изменить параметры процесса (давление, температуру, концентрацию), чтобы увеличить выход продуктов?

Таблица 8.4

№ задачи	Уравнение реакции	Знак теплового эффекта реакции, $\Delta_r H$
1	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	$\Delta_r H < 0$
2	$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$	$\Delta_r H < 0$
3	$2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{2(г)}$	$\Delta_r H < 0$
4	$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$	$\Delta_r H > 0$
5	$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$	$\Delta_r H > 0$

6 –11. Для гомогенных реакций по известным равновесным концентрациям компонентов рассчитайте: а) неизвестную равновесную концентрацию компонента; б) константы равновесия K_C и K_p реакции; в) начальные концентрации исходных веществ, если начальные концентрации продуктов были равны нулю.

Таблица 8.5

№ задачи	Уравнение реакции и значения равновесных концентраций компонентов, моль/л	№ задачи	Уравнение реакции и значения равновесных концентраций компонентов, моль/л
6	$4NO + 6H_2O \rightleftharpoons 4NH_3 + 5O_2$ 0,2 0,3 0,04	9	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ 0,3 0,1 0,09
7	$CS_2 + 3O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2SO_2$ 1,0 0,06 1,2	10	$2HCl + F_2 \rightleftharpoons 2HF + Cl_2$ 0,2 0,05 0,1
8	$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$ 0,1 0,5	11	$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$ 0,2 0,1 0,6

12 –17. Для обратимой гомогенной реакции по ее константе равновесия K_C и одинаковым начальным концентрациям C_0 исходных веществ рассчитайте равновесные концентрации всех компонентов смеси.

Таблица 8.6

№ задачи	Уравнение реакции	K_C	C_0 , моль/л	№ задачи	Уравнение реакции	K_C	C_0 , моль/л
12	$SO_2 + CO_2 \rightleftharpoons SO_3 + CO$	3,0	0,5	15	$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$	1,2	3,0
13	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	2,0	1,0	16	$SO_2F_2 \rightleftharpoons SO_2 + F_2$	4,0	2,6
14	$SO_3 + H_2 \rightleftharpoons SO_2 + H_2O$	1,6	0,5	17	$2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$	0,4	0,8

18 –23. Рассчитайте константу равновесия K_C обратимой гомогенной реакции, если в реактор объемом V ввели по 2 моль реагентов и к моменту наступления равновесия прореагировало 10% начального количества первого реагента.

Таблица 8.7

№ задачи	Уравнение реакции	V , л	№ задачи	Уравнение реакции	V , л
18	$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$	10	21	$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$	5
19	$2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$	8	22	$CS_2 + 3O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2SO_2$	3
20	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	2	23	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	10

Подписи к рисункам

К стр. 14. Прибор для определения молярной массы эквивалента металла объемным методом.

К стр.57. Изменение потенциальной энергии системы при протекании элементарной химической реакции $A + B \rightarrow C + D$; E_A - энергия активации, E – потенциальная энергия системы, R – координата реакции.

К стр. 65. Рис. 1. Зависимость логарифма скорости реакции от $1/T$.

К стр.68. Рис. 2. Прибор для определения скорости гетерогенной реакции: 1 – штатив, 2 - трехходовой кран, 3 – резиновая пробка с газоотводной трубкой, 4 – реакционная колба, 5 – бюретка, 6 – уравнительный сосуд: а - положение крана при заполнении бюретки водой, б - рабочее положение крана при фиксации уровня воды, в - рабочее положение крана при выделении водорода.

К стр.74. Энергетическая диаграмма для гомогенной каталитической реакции, протекающей по стадийному механизму: 1 – некаталитическая реакция; 2 – каталитическая реакция.

$AB^\ddagger$ - переходное состояние некаталитической реакции;

$AK^\ddagger$, $ABK^\ddagger$ - переходные состояния каталитической реакции;

AK – промежуточное соединение.