

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)» в качестве методических указаний к лабораторной работе

Составители:
И.Ю. Рошупкина,
Е.Н. Тупикова,
Е.А. Новикова

САМАРА
Издательство СГАУ
2016

УДК 54 (075)
ББК 24я7

Составители: *И.Ю. Роцупкина, Е.Н. Тузикова, Е.А. Новикова*

Рецензент: канд. техн. наук, доц. **Е. А. Н о с о в а**

Химическое равновесие: метод. указания к лаб. работе / сост.: *И.Ю. Роцупкина, Е.Н. Тузикова, Е.А. Новикова.* – Самара: Изд-во СГАУ, 2016. – 28 с.

Являются руководством к лабораторным работам «Химическое равновесие» и «Ионные равновесия в растворах» по дисциплине «Химия». Включают краткий теоретический курс, описание методики эксперимента и обработки экспериментальных данных, задания для самостоятельной работы.

Предназначены для студентов 1 курса, изучающих дисциплину «Химия».

УДК 54 (075)
ББК 24я7

© СГАУ, 2016

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы: изучение влияния концентраций веществ и температуры системы на состояние химического равновесия гомогенных обратимых реакций.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Когда при химическом взаимодействии хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью, реакцию считают необратимой, протекающей до конца. К необратимым принято относить взаимодействия между веществами, в результате которых образуются осадки, газы и малодиссоциирующие вещества. Многие химические реакции протекают обратимо. Особенность **обратимых реакций** состоит в том, что они не проходят до конца, в системе всегда остается (в большем или меньшем количестве) каждое из исходных веществ.

Термодинамическое условие химического равновесия

Энергия Гиббса объединяет энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов – стремление к объединению, порядку и стремление к разъединению, беспорядку.

Равенство $\Delta G_T = 0$ является термодинамическим условием химического равновесия. Если $\Delta G_T^0 = 0$, скорость прямой реакции $\mathcal{J}_{\text{прямая}}$ при данных p и T равна скорости обратной реакции $\mathcal{J}_{\text{обратная}}$. Неравенству $\Delta G_T < 0$ отвечает неравенство скоростей $\mathcal{J}_{\text{прямая}} > \mathcal{J}_{\text{обратная}}$, при этом самопроизвольно идет прямая реакция и в системе накапливаются продукты реакции. Наоборот, когда $\Delta G_T > 0$, скорость обратной реакции больше, чем прямой: $\mathcal{J}_{\text{обратная}} < \mathcal{J}_{\text{прямая}}$. Самопроизвольно при этом идет обратный процесс и концентрации продуктов реакции в системе уменьшаются.

Кинетическое условие химического равновесия

Если в системе скорость прямой реакции $\mathcal{G}_{\text{прямая}}$ равна скорости обратной реакции $\mathcal{G}_{\text{обратная}}$, состояние системы называют **химическим равновесием**.

Таким образом, кинетическим условием **химического равновесия** является равенство:

$$\mathcal{G}_{\text{прямая}} = \mathcal{G}_{\text{обратная}} \quad (1)$$

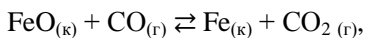
Химическое равновесие характеризуется постоянным соотношением равновесных концентраций всех веществ, участвующих во взаимодействии. Для обратимой реакции, протекающей в гомогенной системе (где все вещества – жидкости или газы), $aA + bB \rightleftharpoons mM + nN$ константа равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b} \quad (2)$$

Выражение (2) является математической записью **закона действующих масс** для **обратимой реакции**.

Константа равновесия K_C зависит от природы реагентов, температуры и не зависит от исходных концентраций веществ в системе. Концентрации газообразных веществ в выражении (2) могут быть заменены равновесными парциальными давлениями этих веществ.

Если **обратимая реакция** протекает в гетерогенной системе, например,



то константа равновесия K_p равна отношению равновесных парциальных давлений газообразных веществ (CO_2 и CO) и не зависит от абсолютного и относительного количества веществ, находящихся в конденсированной фазе (Fe и FeO):

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}.$$

Смещение химического равновесия

Химическое равновесие, отвечающее равенству скоростей прямой и обратной реакций $\mathcal{J}_{\text{прямая}} = \mathcal{J}_{\text{обратная}}$ и минимальному значению энергии Гиббса ($\Delta G_T = 0$), является наиболее устойчивым состоянием системы при заданных условиях и остается неизменным до тех пор, пока сохраняются постоянными параметры, при которых равновесие установилось. При изменении условий равновесие нарушается и смещается в правую или левую сторону. Через некоторое время система вновь становится равновесной, т. е. она переходит из одного равновесного состояния в другое. Новое равновесие характеризуется новым равенством скоростей прямой и обратной реакций и новыми равновесными концентрациями всех веществ в системе.

Химическое равновесие называют подвижным. Оно смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияет на скорости прямой и обратной реакций, тем самым нарушая равенство скоростей (1). Если при изменении внешних условий химическое равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции $\mathcal{J}_{\text{прямая}} > \mathcal{J}_{\text{обратная}}$, то равновесие смещается вправо. Если же равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится меньше, чем скорость обратной $\mathcal{J}_{\text{прямая}} < \mathcal{J}_{\text{обратная}}$, то равновесие смещается влево.

Анри Ле Шателье сформулировал **принцип**, ныне носящий его имя, который определяет направление смещения равновесия:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

Так, повышение температуры системы вызывает смещение равновесия в сторону эндотермического процесса, который протекает с поглощением тепла, а понижение температуры – в сторону экзотермического процесса, идущего с выделением тепла. Изменение давления оказывает влияние на равновесие газофазных процессов и мало влияет на равновесное состояние систем, где все участники находятся в конденса-

рованном состоянии. Повышение давления в системе смещает равновесие в сторону процесса, сопровождающегося образованием меньшего числа молей газообразных веществ, понижение давления – в сторону процесса, идущего с увеличением числа молей газов.

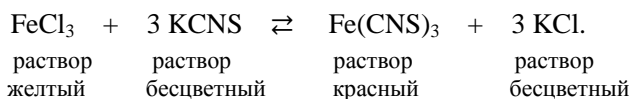
Смещение равновесия может быть вызвано изменением концентрации одного из компонентов: добавлением вещества в равновесную систему или выводом его из системы. По **принципу Ле Шателье** при изменении концентрации одного из участников реакции равновесие смещается в сторону, компенсирующую изменение, т. е. при увеличении концентрации одного из исходных веществ – в правую сторону, а при увеличении концентрации одного из продуктов реакции – в левую.

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Влияние изменения концентраций веществ, участвующих в реакции, на смещение химического равновесия

Опыт 1. Реакция образования роданида железа (III).

Реакция образования роданида железа (III) протекает по уравнению:



Образовавшиеся молекулы роданида железа (III) $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ окрашивают раствор в красный цвет. Данная реакция обратимая и гомогенная. На смещение равновесия будет указывать изменение интенсивности окраски раствора: при смещении равновесия вправо интенсивность окраски усилится, а при смещении влево – ослабится.

Ход работы

1. Смешайте равные объемы 0,002 М раствора FeCl_3 и 0,0006 М раствора KCNS . Получится раствор светло-красного цвета. Разлейте его поровну в 4 пробирки.
2. В 1-ю пробирку налейте 2 мл дистиллированной воды, перемешайте и оставьте для сравнения.
3. Во 2-ю пробирку добавьте 2 мл 0,66 М раствора FeCl_3 , перемешайте.
4. В 3-ю пробирку добавьте 2 мл 2 М раствора KCNS , перемешайте.
5. В 4-ю пробирку добавьте 2 мл насыщенного раствора KCl , перемешайте.
6. Сравните интенсивность окраски растворов во 2-й, 3-й и 4-й пробирках с интенсивностью окраски в 1-й пробирке и сделайте выводы о смещении равновесия. Результаты наблюдений запишите в таблицу.

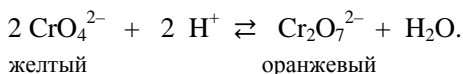
Таблица

Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (усиление-ослабление)	Смещение равновесия (вправо-влево)
1	H ₂ O	–	–
2	FeCl ₃		
3	KCNS		
4	KCl		

Опыт № 2. Равновесие в растворе, содержащем хромат-ион CrO₄²⁻ и бихромат-ион Cr₂O₇²⁻.

Наиболее устойчивыми соединениями шестивалентного хрома являются хроматы и бихроматы. Хромат-ион CrO₄²⁻ является анионом хромовой кислоты H₂CrO₄ и окрашен в желтый цвет. Бихромат-ион Cr₂O₇²⁻ является анионом двуххромовой кислоты H₂Cr₂O₇ и окрашен в оранжевый цвет.

В водном растворе между двумя этими формами устанавливается равновесие:



Хромат- и бихромат-ионы легко переходят друг в друга в зависимости от pH среды. При увеличении кислотности раствора (pH<7) хромат-ион переходит в бихромат-ион и раствор окрашивается в оранжевый цвет. Равновесие реакции смещается вправо. При уменьшении кислотности раствора (pH>7) бихромат-ион переходит в хромат-ион, и раствор окрашивается в желтый цвет. Равновесие реакции смещается влево.

Ход работы

1. Налейте в пробирку 2 мл раствора хромата калия K₂CrO₄. Отметьте цвет раствора.
2. Добавьте в эту же пробирку раствор серной кислоты до изменения окраски в оранжевый цвет.
3. Затем добавьте в эту же пробирку раствор щелочи до перехода окраски из оранжевой в желтую.
4. Запишите данные наблюдений в протокол. В выводе объясните, чем вызывается изменение окраски раствора при добавлении кислоты или щелочи.

На основании результатов опытов 1 и 2 сделайте общий вывод о влиянии изменения концентраций исходных веществ и продуктов реакции на смещение равновесия.

Влияние температуры на смещение химического равновесия

Опыт №3. Равновесие в газовой смеси, содержащей оксид азота (IV) NO_2 и его димер N_2O_4 .

Влияние температуры на химическое равновесие рассматривается на примере обратимой реакции димеризации оксида азота NO_2 бурого цвета, протекающей с образованием бесцветного димера оксида азота N_2O_4 :



Эта реакция экзотермическая. Нагревание приводит к смещению равновесия влево и к усилению бурой окраски смеси газов. При охлаждении системы равновесие смещается вправо, и бурая окраска смеси газов ослабляется.

Смещение равновесия в системе «оксид – димер» при изменении температуры наблюдают в установке, представленной на рис. 1. Две колбы заполнены равновесной газовой смесью и соединены П-образной трубкой.

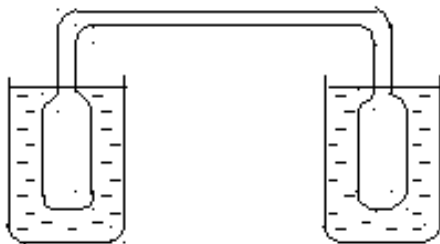


Рис. 1. Установка для смещения равновесия в системе $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

Ход работы

1. Подготовьте для проведения опыта 2 стакана, один из которых заполните холодной, а другой – горячей водой.
2. Одну из сообщающихся колб поместите в стакан с холодной водой, другую – в стакан с горячей водой. Наблюдайте за изменением цвета газовой смеси в обеих колбах.
3. Запишите уравнение реакции и сделайте вывод о смещении равновесия в зависимости от температуры.

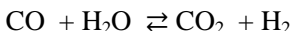
Задачи для самостоятельного решения

1. При некоторой температуре в гомогенной системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ установилось равновесие при следующих значениях концентраций (моль/л): $[\text{CO}] = 0,3$; $[\text{Cl}_2] = 0,45$; $[\text{COCl}_2] = 1,8$. Вычислите константу равновесия реакции и исходные концентрации CO и Cl_2 .

2. В гомогенной системе $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ исходные концентрации были равны $C_0(\text{NO}) = 0,7$ и $C_0(\text{O}_2) = 0,3$ моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 40% NO .

3. Реакция протекает по уравнению $2\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$. Исходная концентрация вещества A равна 0,2 моль/л. Константа равновесия реакции $K = 0,25$. Вычислите равновесные концентрации веществ A и B .

4. При некоторой температуре равновесие реакции



установилось при следующих концентрациях веществ соответственно: 0,8; 7,2; 2,4 и 2,4 моль/л. Определите концентрацию каждого компонента при той же температуре после введения в систему дополнительно 2 моль/л CO .

5. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{C}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{H}_{2(г)}$. Как следует изменить температуру, давление и концентрации участников реакции, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров? Прямая реакция – эндотермическая.

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Цель работы: изучение смещения ионных равновесий в растворах слабых электролитов, реакций образования слабых электролитов и малорастворимых веществ, поведения кислотно-основных индикаторов в различных средах и гидролиза солей.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Электролитической диссоциацией называют распад нейтральных молекул растворенного вещества на положительные (катионы) и отрицательные (анионы) ионы.

Далее катион будем обозначать символом Kt^{n+} , а анион – символом An^{n-} .

Вещества, которые в растворах или расплавах способны диссоциировать на ионы, называются *электролитами*. Поскольку в растворах или расплавах электролитов есть заряженные частицы, они проводят электрический ток. Электролитами являются органические и неорганические кислоты, основания и соли.

Представление об электролитах хорошо иллюстрируется таблицей растворимости кислот, оснований и солей, показывающей, что любую кислоту, основание или соль можно представить как сочетание катиона и аниона и формула вещества может быть записана как $KtAn$ (исключение – органические кислоты и соли, в которых на первом месте традиционно записывается анион). Причем общим признаком для всех кислот будет наличие катиона водорода H^+ на месте катиона Kt^{n+} , а общим признаком для всех оснований – наличие гидроксид-иона OH^- на месте аниона An^{n-} .

Количественно процесс диссоциации в растворе электролитов может быть охарактеризован степенью диссоциации α .

Степень электролитической диссоциации α – отношение числа распавшихся на ионы молекул ($n_{\text{дисс}}$) к общему числу молекул ($n_{\text{общ}}$), изначально попавших в раствор:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс}}}{n_{\text{общ}}}.$$

α может измеряться в долях единицы или в процентах. $\alpha = 0$, если диссоциация отсутствует, т.е. вещество является *неэлектролитом*. $\alpha = 1$ или $\alpha = 100\%$ при полной диссоциации электролита. Такие электролиты называют *сильными*.

К сильным электролитам относятся практически все соли, гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$), некоторые неорганические кислоты (HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4).

Если $0 < \alpha < 1$, это означает, что наряду с процессом диссоциации на ионы, в растворе происходит и обратный процесс – *ассоциация* (от лат. *associatio* – соединение). Такие электролиты называют *слабыми*.

К слабым электролитам относятся все остальные кислоты и основания, не представленные выше.

В растворах слабых электролитов диссоциация – это обратимая химическая реакция, к которой применимы те же закономерности, что и к любому другому химическому равновесию.

Константа равновесия K_p в случае процесса диссоциации будет называться *константой диссоциации* K_d .

Для уравнения диссоциации в общем виде:



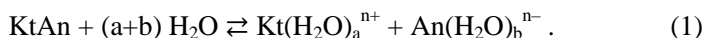
константа диссоциации будет выглядеть следующим образом:

$$K_d = \frac{[\text{Kt}^{n+}] \cdot [\text{An}^{n-}]}{[\text{KtAn}]}$$

Значения K_d для различных электролитов можно найти в справочных таблицах.

Смещение ионных равновесий

К обратимому процессу электролитической диссоциации в растворах слабых электролитов применим принцип Ле Шателье. Вода является полноправным участником процесса диссоциации, поэтому в общем случае уравнение диссоциации должно быть записано следующим образом:



Если разбавлять раствор слабого электролита, т.е. добавлять в него воду, то, по принципу Ле Шателье, должен усилиться процесс, связанный с расходом воды, т.е. прямая реакция – распад молекул на ионы. Иными словами, *при разбавлении растворов слабых электролитов степень диссоциации возрастает.*

Количественно эта закономерность описывается **законом разбавления Оствальда**:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

Если степень диссоциации очень мала, то $(1 - \alpha) \approx 1$, тогда $K_d = \alpha^2 C$ и отсюда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$$

Поскольку константа диссоциации при определенной температуре есть величина постоянная, то с уменьшением концентрации электролита C (с разбавлением раствора) возрастает степень диссоциации α слабого электролита. Наоборот, чем концентрирование раствор, тем меньше степень диссоциации α .

Увеличение концентрации ионов в растворе слабого электролита путем добавления сильных электролитов, содержащих те же ионы K^{n+} или $Аn^{n-}$, приводит к смещению равновесия (1) в обратную сторону – образования недиссоциированных молекул, и, как следствие, уменьшению степени диссоциации.

Если концентрацию ионов в растворе слабого электролита уменьшать путем связывания ионов в менее диссоциированные молекулы или малорастворимые вещества, то равновесие (1) будет смещаться в прямом направлении, что приведет не только к усилению диссоциации слабого электролита, но и к образованию новых веществ.

Такого рода химические взаимодействия в растворах электролитов называют **ионообменными реакциями**.

Условием протекания ионообменных реакций является образование слабого электролита или малорастворимого соединения. Или, согласно правилу Бертолле, *равновесие в ионообменных реакциях смещается*

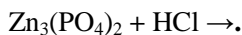
ется в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых соединений.

Суть ионообменных реакций отражает уравнение, записанное в **ионно-молекулярном (полном и сокращенном) виде**. При составлении ионно-молекулярного уравнения следует помнить, что только **сильные и растворимые электролиты следует записывать в виде ионов**, на которые они диссоциируют. **Неэлектролиты, слабые электролиты и малорастворимые вещества записываются в виде молекул**.

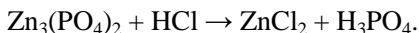
Пример 1. Запишите уравнение ионообменной реакции между фосфатом цинка и соляной кислотой в молекулярном, полном и сокращенном ионно-молекулярном видах.

Решение:

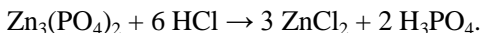
1. Определим катион и анион в каждой молекуле, помня, что катион традиционно ставится на первое место, а анион – на последнее:



2. Проведем обмен ионами и составим новые молекулы согласно зарядам ионов:



3. Уравняем реакцию и запишем молекулярный вид ионообменной реакции:



4. Определим, какие вещества находятся в растворе в виде ионов (записываем в виде ионов), а какие – в виде молекул (переписываем в виде молекул).

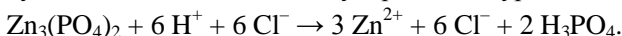
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ – нерастворимая соль, записываем в виде молекулы.

HCl – растворимая кислота, сильный электролит, записываем в виде ионов. С учетом коэффициента 6 в молекулярном уравнении, перед катионом H^+ и анионом Cl^- тоже ставим коэффициент 6.

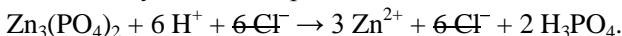
ZnCl_2 – растворимая соль, сильный электролит, записываем в виде ионов. С учетом коэффициента 3 в молекулярном уравнении, перед катионом Zn^{2+} ставим коэффициент 3, а перед анионом Cl^- – коэффициент 6, т.к. при диссоциации 1 моль ZnCl_2 образуется 2 моль ионов Cl^- .

H_3PO_4 – растворимая кислота, слабый электролит, записываем в виде молекул.

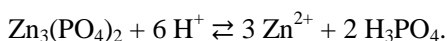
5. Получим полный ионно-молекулярный вид уравнения:



6. Сокращаем ионы, которые присутствуют в левой и в правой части уравнения, поскольку они остались без изменения, т.е. в химическом взаимодействии участия не принимали:



7. Записываем ионно-молекулярное уравнение в сокращенном виде:



Сокращенное ионно-молекулярное уравнение наглядно показывает, почему возможно протекание ионообменной реакции, является она обратимой или необратимой. Данная реакция будет обратимой, т.к. в прямом направлении образуется слабый электролит, а в обратном – нерастворимое вещество. Причем, если вместо соляной взять любую другую сильную кислоту (азотную, серную и др.), реакция будет протекать аналогично.

Кислотно-основные равновесия

Тщательно очищенная от посторонних примесей вода обладает определенной электрической проводимостью: при 289 К удельная электрическая проводимость воды составляет $6,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это может быть объяснено тем, что молекулы воды способны диссоциировать на ионы:



Константа диссоциации воды при 298 К равна:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Учитывая ничтожно малую степень диссоциации, концентрацию воды можно считать практически постоянной:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ г}}{1 \text{ л} \cdot 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 55,56 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

поэтому вместо константы диссоциации воды обычно пользуются величиной

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Константу $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называют **ионным произведением воды**.

Водные растворы различных соединений могут иметь **кислую, щелочную** или **нейтральную** реакцию среды, которая зависит от соотношения концентраций ионов H^+ и OH^- в растворе. Для характеристики среды обычно выбирают концентрацию водородных ионов. В большинстве расчетов, относящихся к кислотно-основному равновесию, концентрации (а также и другие величины) удобно выражать логарифмически – в виде отрицательных логарифмов этих величин, обозначаемых знаком «р»:

$$-\lg[\text{H}^+] = \text{pH} \text{ или } -\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}.$$

pH называют **водородным показателем**, а pOH, соответственно, – **гидроксильным показателем**.

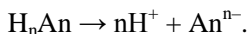
Ионное произведение воды тоже можно выразить в логарифмическом виде:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

В нейтральной среде концентрации ионов H^+ и OH^- равны между собой

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ и } \text{pH} = \text{pOH} = 7.$$

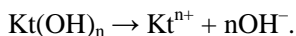
Если в воду добавить кислоту, то начинает протекать диссоциация по уравнению:



При этом резко возрастает концентрация ионов H^+ и, согласно принципу Ле Шателье, диссоциация воды подавляется (равновесие (2) смещается влево). Ионное произведение воды не изменяется, концен-

трация ионов OH^- уменьшается. Значение $pH < 7$, – среда называется кислой.

Диссоциация воды также подавляется, если в воду добавить основание. При этом возрастает концентрация ионов OH^- , т.к. диссоциация протекает по уравнению:



Ионное произведение воды не изменяется, концентрация ионов H^+ уменьшается. Значение $pH > 7$, – среда называется щелочной.

Экспериментально характер среды можно определить с помощью специальных веществ, которые меняют свою окраску в определенной области pH раствора – *кисотно-основных индикаторов*.

Один из механизмов действия кислотно-основных индикаторов заключается в следующем. Индикаторами могут выступать слабые органические кислоты HInd и основания IndOH , молекулы и ионы которых имеют разную окраску. При попадании в раствор устанавливаются равновесия:



В кислых растворах увеличивается концентрация ионов H^+ , равновесие (3) смещается влево, индикаторы вида HInd (например, метиловый оранжевый) находятся преимущественно в виде молекулы, окраска раствора будет соответствовать молекулярной форме индикатора HInd (метиловый оранжевый – красный). В щелочных растворах ионы OH^- связывают ионы H^+ в молекулы H_2O , концентрация ионов H^+ уменьшается, и равновесие (3) смещается вправо, индикаторы вида HInd находятся преимущественно в ионном виде, следовательно окраска раствора будет соответствовать ионной форме индикатора Ind^- (метиловый оранжевый – желтый). Принцип действия индикаторов вида IndOH аналогичен.

Гидролиз солей

Большинство солей являются сильными электролитами и диссоциируют по схеме:



Обратимое химическое взаимодействие между ионами соли и ионами воды, сопровождающееся образованием слабого электролита (слабой кислоты или аниона кислой соли, слабого основания или катиона основной соли) называется *гидролизом соли*.

В результате гидролиза появляется избыточное количество ионов H^+ или OH^- , поэтому растворы гидролизующихся солей имеют кислую или щелочную реакцию.

Гидролиз солей – это реакция обратная реакции нейтрализации. Соль можно рассматривать как продукт взаимодействия основания и кислоты. Различают четыре типа солей.

I. Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой.

Данный вид солей гидролизу не подвергается, т.к. взаимодействие соли с водой не сопровождается образованием слабого электролита, т.е. не выполняется условие протекания ионообменных реакций в растворе. В этом случае равновесие диссоциации воды не нарушается, концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы, поэтому раствор имеет нейтральную реакцию ($\text{pH} = 7$).

II. Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой.

Данный вид солей гидролизуеться по аниону с образованием слабой кислоты (в случае однозарядного аниона An^-) или аниона кислой соли (если заряд аниона более отрицательный, чем -1 (An^{x-})), согласно схемам:



В растворе образуется избыток гидроксид-ионов, среда становится щелочной ($\text{pH} > 7$).

Пример 2. Запишите уравнения гидролиза сульфида калия в молекулярном и ионно-молекулярном видах.

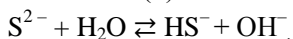
Решение:

1. Запишем уравнение диссоциации соли:

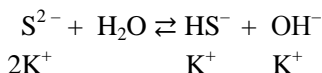


K^+ – катион сильного основания KOH, S^{2-} – анион слабой кислоты H_2S , следовательно, гидролиз идет по аниону. Заряд аниона равен -2, следовательно, продуктом будет анион кислой соли.

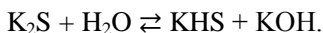
2. Составим уравнение гидролиза в сокращенном ионно-молекулярном виде согласно схеме (6):



3. Для записи уравнения гидролиза в полном ионно-молекулярном виде добавим ионы, которые образовались при диссоциации, но не взаимодействовали с водой (в гидролизе не участвовали) – катионы K^+ . Количество добавленных ионов должно быть таким, чтобы сумма зарядов всех катионов и анионов в левой и правой части уравнения была равна нулю (в нашем случае – это 2K^+):



4. Для записи уравнения гидролиза в молекулярном виде составим из ионов формулы молекул:



III. Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой.

Данный вид солей гидролизуются по катиону с образованием слабого основания (в случае однозарядного катиона Kt^+) или катиона основной соли (если заряд катиона больше, чем +1 (Kt^{y+})), согласно схемам:

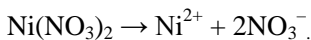


В растворе образуется избыток ионов водорода, среда становится кислой ($pH < 7$).

Пример 3. Запишите уравнения гидролиза нитрата никеля (II) в молекулярном и ионно-молекулярном видах.

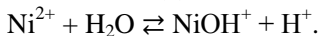
Решение.

1. Запишем уравнение диссоциации соли:

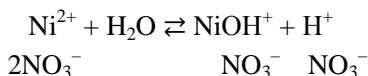


Ni^{2+} – катион слабого основания $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NO_3^- – анион сильной кислоты HNO_3 , следовательно, гидролиз идет по катиону. Заряд катиона равен +2, следовательно, продуктом будет катион основной соли.

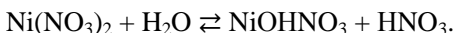
2. Составим уравнение гидролиза в сокращенном ионно-молекулярном виде согласно схеме (8):



3. Для записи уравнения гидролиза в полном ионно-молекулярном виде добавим ионы, которые образовались при диссоциации, но не взаимодействовали с водой (в гидролизе не участвовали) – нитрат анионы NO_3^- . Количество добавленных ионов должно быть таким, чтобы сумма зарядов всех катионов и анионов в левой и правой части уравнения была равна нулю (в нашем случае – это 2 NO_3^-):

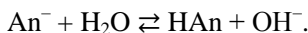
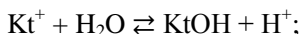


4. Для записи уравнения гидролиза в молекулярном виде составим из ионов формулы молекул:

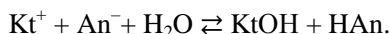
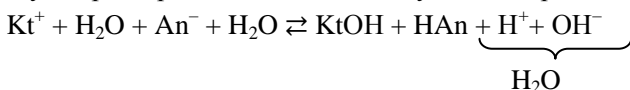


IV. Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой.

Данный вид солей гидролизуеться и по аниону, и по катиону, т.е. согласно схеме:



Суммарно процесс выглядит следующим образом:



Как видно, в результате гидролиза образуются как ионы водорода, так и гидроксид-ионы. Избыток ионов определенного вида и, как следствие, среда раствора соли зависит от соотношения констант диссоциации образующихся слабой кислоты HAn и слабого основания KtOH :

$$\text{pH} > 7, \text{ если } K_{\text{д}}(\text{KtOH}) > K_{\text{д}}(\text{HAn});$$

$$\text{pH} < 7, \text{ если } K_{\text{д}}(\text{KtOH}) < K_{\text{д}}(\text{HAn}).$$

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Опыт 1. Смещение равновесия в растворе уксусной кислоты.

1. Налейте в одну пробирку несколько мл раствора уксусной кислоты, в другую – столько же дистиллированной воды.
2. Добавьте в каждую пробирку 1-2 капли индикатора метилоранжа и отметьте цвет раствора в каждой пробирке.
3. Пробирку с водой оставьте для контроля.
4. В пробирку с раствором уксусной кислоты добавьте немного сухой соли ацетата натрия CH_3COONa и хорошо перемешайте.
5. Отметьте изменение окраски и сделайте вывод об изменении реакции среды раствора, сравнив с окраской индикатора в контрольной пробирке.
6. Запишите уравнения диссоциации уксусной кислоты и ацетата натрия. Отметьте, какой электролит – слабый, а какой – сильный. Используя принцип Ле Шателье, объясните изменение окраски индикатора с точки зрения смещения равновесия процесса диссоциации слабого электролита вследствие повышения концентрации одноименных ионов в растворе.

Опыт 2. Смещение равновесия в растворе гидроксида аммония.

1. Налейте в одну пробирку несколько мл раствора гидроксида аммония, в другую – столько же дистиллированной воды.
2. Добавьте в каждую пробирку 1-2 капли индикатора фенолфталеина и отметьте цвет раствора в каждой пробирке.
3. Пробирку с водой оставьте для контроля.
4. В пробирку с раствором гидроксида аммония добавьте немного сухой соли хлорида аммония NH_4Cl и хорошо перемешайте.

5. Отметьте изменение окраски и сделайте вывод об изменении реакции среды раствора, сравнив с окраской индикатора в контрольной пробирке.
6. Запишите уравнения диссоциации гидроксида аммония и хлорида аммония. Отметьте, какой электролит – слабый, а какой – сильный. Используя принцип Ле Шателье, объясните изменение окраски индикатора с точки зрения смещения равновесия процесса диссоциации слабого электролита вследствие повышения концентрации одноименных ионов в растворе.

Опыт 3. Образование слабой кислоты.

1. Налейте в пробирку 3-5 мл раствора соляной кислоты HCl и поместите в нее гранулу цинка Zn .
2. Когда выделение водорода станет равномерным, добавьте в пробирку сухой соли ацетата натрия CH_3COONa до прекращения выделения водорода.
3. Напишите уравнения происходящих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном (полном и сокращенном) виде (см. пример 1). Объясните наблюдаемые явления. Укажите причину протекания ионообменной реакции.

Опыт 4. Образование слабого основания.

1. Насыпьте в пробирку сухой соли хлорида аммония NH_4Cl .
2. Затем добавьте в эту же пробирку 2-3 мл раствора гидроксида натрия NaOH и перемешайте.
3. Зажмите пробирку в руке, подождите некоторое время и осторожно понюхайте. Какое вещество образовалось?
4. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном (полном и сокращенном) виде (см. пример 1). Укажите причину протекания ионообменной реакции.

Опыт 5. Образование малорастворимого вещества

1. В одну пробирку налейте 2-3 мл раствора хлорида бария BaCl_2 , в другую – такой же объем раствора нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
2. В обе пробирки добавьте раствор сульфата калия K_2SO_4 или сульфата натрия Na_2SO_4 . Что произошло?

3. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном (полном и сокращенном) виде (см. пример 1).
Укажите причину протекания ионообменной реакции.

На основании опытов 3, 4, и 5 сформулируйте условие протекания ионообменных реакций.

Опыт 6. Окраска кислотно-основных индикаторов в различных средах

1. Налейте в 4 пробирки по 1-2 мл дистиллированной воды (нейтральная среда).
2. Добавьте в каждую пробирку по 2-3 капли индикатора: в первую – лакмус красный, во вторую – лакмус синий, в третью – метилоранж, в четвертую – фенолфталеин. Отметьте окраску индикаторов в нейтральной среде.
3. В каждую пробирку с индикатором добавьте несколько капель раствора щелочи. Отметьте окраску индикаторов в щелочной среде.
4. Затем в эти же пробирки добавьте избыток раствора кислоты до изменения окраски раствора. Отметьте окраску индикаторов в кислой среде.
5. Полученные результаты оформите в виде таблицы 1.

Таблица 1 – Окраска индикаторов в различных средах

Среда	Цвет индикатора			
	лакмус		метилоранж	фенолфталеин
	синий	красный		
Нейтральная $pH=7$				
Щелочная $pH>7$				
Кислая $pH<7$				

Опыт 7. Гидролиз солей

1. Налейте в 2 пробирки по 2-3 мл дистиллированной воды.
2. Добавьте в одну пробирку 2-3 капли индикатора лакмуса синего, в другую – лакмуса красного.
3. В обе пробирки добавьте сухой соли карбоната натрия Na_2CO_3 и проследите за изменением окраски индикаторов.
4. Используя таблицу 1 из опыта 6, сделайте вывод о реакции среды и о протекании гидролиза.
5. Повторите опыт с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaCl по вышеуказанному алгоритму.
6. Наблюдаемые результаты оформите в виде таблицы 2.
7. Напишите уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионно-молекулярном (сокращенном и полном) виде (см. примеры 2 и 3).
8. Сделайте вывод о том, соли какого типа подвергаются гидролизу.

Таблица 2 – Гидролиз солей

Соль	Окраска лакмуса в растворе соли		Реакция среды, pH	Вывод о протекании гидролиза (да или нет)
	красного	синего		
Na_2CO_3				
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$				
NaCl				

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите pH 0,1 М раствора уксусной кислоты, если степень ее диссоциации равна 1%.
2. В 100 мл раствора содержится 0,0855 г гидроксида бария. Вычислите pH раствора.
3. Вычислите pH 0,01 М раствора азотистой кислоты ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$).
4. Вычислите массу гидроксида калия, содержащегося в 500 мл раствора pH которого равен 13.

5. Какой объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия потребуется для нейтрализации 200 мл раствора соляной кислоты с $pH = 1,5$?

6. Вычислите степень диссоциации и константу диссоциации гидроксида аммония, если его 0,001 М раствор имеет $pH = 10,13$.

7. Какую реакцию среды (pH) должны иметь водные растворы следующих солей: нитрата цинка, хлорида бария, сульфита калия, бромида аммония? Напишите уравнения гидролиза указанных солей в молекулярном и ионно-молекулярном видах.

8. Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном видах уравнения возможных реакций между указанными парами веществ в водных растворах:

- а) сульфат меди (II) и гидроксид калия;
- б) хлорид натрия и нитрат бария;
- в) серная кислота и гидроксид аммония;
- г) хлорид аммония и гидроксид натрия;
- д) карбонат кальция и соляная кислота.

В каждом случае укажите причину протекания ионообменных реакций.

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ

Ионы	Катионы										Слабые кислоты								
	K^+	Na^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	Ag^+	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	H^+
Cl^- хлорид	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br^- бромид	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р
I^- йодид	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	-	Н	Р	-	Р	Р	Р
SO_4^{2-} сульфат	Р	Р	Н	М	Р	М	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO_3^- нитрат	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
F^- фторид	Р	Р	М	Н	Р	Р	М	Р	Н	Р	Р	М	Р	-	М	Н	М	М	Р
S^{2-} сульфид	Р	Р	Р	М	Р	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Р
SO_3^{2-} сульфит	Р	Р	М	М	Р	М	М	Н	М	Н	-	Н	-	-	М	-	-	-	Р
NO_2^- нитрит	Р	Р	Р	Р	Р	-	М	Р	-	-	-	Р	-	-	-	-	-	-	Р
CO_3^{2-} карбонат	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	-	Н	-	-	-	Р
SiO_3^{2-} силикат	Р	Р	Н	Н	Р	-	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	-	Н	-	-	-	Н
PO_4^{3-} фосфат	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р
CH_3COO^- ацетат	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
OH^- гидроксид	Р	Р	Р	М	Р	-	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н	H_2O
	сильные основания										слабые основания								

Р

- растворимые

Н

- гидратированные

М

- малорастворимые

Н

- гидратированные

- растворимые в воде или не растворяются в водном растворе

-

Учебное издание

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Методические указания к лабораторной работе

Составители:

Рощупкина Ирина Юрьевна

Тупикова Елена Николаевна

Новикова Екатерина Анатольевна

Редактор И.И. Спиридонова
Доверстка И.И. Спиридонова

Подписано в печать 29.03.2016. Формат 60 x 84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 1,75.

Тираж 200 экз. Заказ . Арт. – 43/2016.

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический
университет имени академика С.П. Королева
(национальный исследовательский университет) (СГАУ)

443086 Самара, Московское шоссе, 34.
Изд-во СГАУ 443086 Самара, Московское шоссе, 34.

