

Министерство образования и науки Российской Федерации

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Лабораторный практикум
по коллоидной и физической химии
для студентов направлений
20.03.01 Техносферная безопасность,
05.03.06 Экология и природопользование
всех форм обучения

Новосибирск

2016

УДК 541.18+546(076.5)

Составители: Н.И Ларичкина канд. геол.-минерал. наук, доцент,
А.В. Кадимова, ассистент,
Д.В. Шутилова, ассистент

Работа подготовлена на кафедре инженерных проблем экологии

Оглавление

1. Лабораторная работа 1
2. Лабораторная работа 2.....
3. Лабораторная работа 3.....
4. Лабораторная работа 4.....

Лабораторная работа № 1

Дисперсное состояние вещества

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Дисперсная система — это образования из двух или большего числа фаз (тел), которые практически не смешиваются и не реагируют друг с другом химически. Первое из веществ (дисперсная фаза) мелко распределено во втором (дисперсионная среда). Если фаз несколько, их можно отделить друг от друга физическим способом (центрифугировать, сепарировать и т. д.).

Обычно дисперсные системы — это коллоидные растворы, золи. К дисперсным системам относят также случай твёрдой дисперсной среды, в которой находится дисперсная фаза.

Наиболее общая классификация дисперсных систем (таблица 1) основана на различии в агрегатном состоянии дисперсионной среды и дисперсной фазы. Сочетания трех видов агрегатного состояния позволяют выделить девять видов дисперсных систем. Для краткости записи их принято обозначать дробью, числитель которой указывает на дисперсную фазу, а знаменатель на дисперсионную среду, например для системы «газ в жидкости» принято обозначение Г/Ж.

Таблица 1 - Строение дисперсных систем

Обозначение	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название и пример
Г/Г	Газообразная	Газообразная	Дисперсная система не образуется
Ж/Г	Жидкая	Газообразная	Аэрозоли: туманы, облака
Т/Г	Твёрдая	Газообразная	Аэрозоли (пыли, дымы), порошки
Г/Ж	Газообразная	Жидкая	Газовые эмульсии и пены
Ж/Ж	Жидкая	Жидкая	Эмульсии: нефть, крем, молоко
Т/Ж	Твёрдая	Жидкая	Суспензии и золи: пульпа, ил, взвесь, паста
Г/Т	Газообразная	Твёрдая	Пористые тела: поролон, пемза
Ж/Т	Жидкая	Твёрдая	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, грунт, почва
Т/Т	Твёрдая	Твёрдая	Твёрдые гетерогенные системы: сплавы, бетон, ситаллы, композиционные материалы

По кинетическим свойствам дисперсной фазы дисперсные системы можно разделить на два класса:

- свободnodисперсные системы, у которых дисперсная фаза подвижна;
- связnodисперсные системы, дисперсионная среда которых твердая, а частицы их дисперсной фазы связаны между собой и не могут свободно перемещаться.

В свою очередь эти системы классифицируются по степени дисперсности.

Системы с одинаковыми по размерам частицами дисперсной фазы называются монодисперсными, а с неодинаковыми по размеру частицами — полидисперсными. Как правило, окружающие нас реальные системы полидисперсны.

По размерам частиц свободнодисперсные системы подразделяют на:

- ультрамикрорегетерогенные: $10^{-9} \dots 10^{-7}$ м;
- микрогетерогенные: $10^{-7} \dots 10^{-5}$ м;
- грубодисперсные: более 10^{-5} .

Ультрамикрорегетерогенные системы также называют коллоидными или золями. В зависимости от природы дисперсионной среды, золи подразделяют на твёрдые золи, аэрозоли (золи с газообразной дисперсионной средой) и лиозоли (золи с жидкой дисперсионной средой).

К микрогетерогенным системам относят суспензии, эмульсии, пены и порошки. Наиболее распространёнными грубодисперсными системами являются системы «твёрдое — газ», например, песок.

Коллоидные системы, в свою очередь, подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды — лиофобные коллоидные растворы (золи) и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), которые ранее называли лиофильными коллоидами. К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой и способны сохранять устойчивость без стабилизаторов. Леофобные коллоиды и растворы ВМС различаются также и структурой частиц, составляющих дисперсную фазу. Для лиофобных коллоидов единицей структуры является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава — мицелла, для растворов ВМС — макромолекула.

Гель представляет собой студенистое тело, способное сохранять форму и обладающее упругостью и эластичностью. Пространственная сетка образована частицами дисперсной фазы, которые соединены между собой с помощью межмолекулярного взаимодействия.

Гели могут образоваться при коагуляции зольей, когда контакты между частицами легко и обратимо разрушаются при механических и тепловых воздействиях. Различают гидрогели и органогели, где в качестве дисперсионной среды выступают вода и органические соединения соответственно. При высушивании гелей, в зависимости от метода удаления дисперсионной среды, могут быть получены аэрогели, амбигели, криогели и ксерогели, значительно отличающиеся плотностью и особенностями микроморфологии.

Золь-гель переход (англ. sol gel transition) — процесс превращения золя в гель, протекающий при увеличении концентрации частиц дисперсной фазы в золе или под влиянием иных внешних воздействий (охлаждение, изменение pH, ионной силы раствора).

Большинство гелей термодинамически неустойчиво и подвержено старению, которое сопровождается изменением (чаще всего усадкой и уплотнением) пространственной сетки.

Примеры веществ, образующих гели: аморфный (гелеобразный) гидроксид алюминия переменного состава $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, гидрогели кремниевых кислот ($nSiO_2 \cdot mH_2O$). При их

высушивании получают, соответственно, алюмогель и силикагель — пористые вещества, используемые в качестве сорбентов и носителей для катализаторов.

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно - или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо дальнейшим раздроблением частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем.

Методы получения коллоидных растворов также можно разделить на две группы: методы конденсации и диспергирования. Еще одним необходимым для получения золей условием, помимо доведения размеров частиц до коллоидных, является наличие в системе стабилизаторов – веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц.

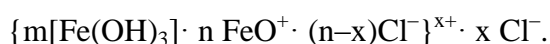
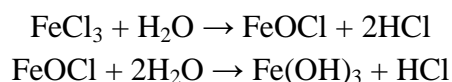
Дисперсионные методы основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера и образовании, таким образом, коллоидных растворов. Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалыванием вещества в т.н. коллоидных мельницах, электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим – т.н. методом замены растворителя. В качестве примера можно привести получение золя канифоли, которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле. При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

Коллоидные растворы можно получать также и методом химической конденсации, основанной на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д.

Золи могут быть получены также в результате реакций ионного обмена, в результате которых выделяется нерастворимая соль, образующая при определенных условиях коллоидный раствор; так получают, например, золь иодида серебра.

Процесс гидролиза различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот; так получают, например, золь гидроксида железа (III), имеющий следующее строение:



Лиофобные коллоиды обладают очень высокой поверхностной энергией и являются поэтому термодинамически неустойчивыми; это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты) – коагуляцию золей. Тем не менее, золям присуща способность сохранять степень дисперсности – агрегативная устойчивость, которая обусловлена, во-первых, снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на поверхности

частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд.

Мицеллы — частицы в коллоидных системах, состоят из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя. Схема строения мицеллы представлена на рисунке 1.

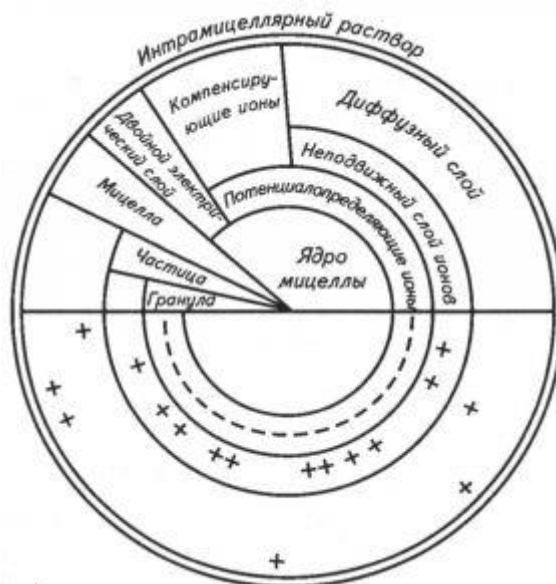
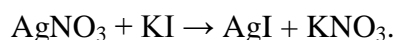


Рисунок 1. Схема строения коллоидной мицеллы (по Н. И. Горбунову)

К мицеллам относят также частицы в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), называемых лиофильными коллоидами. Например, мицеллы додецилсульфата в воде. В лиофильных золях мицелла представляет собой ассоциат молекул (агрегаты, состоящие из десятка и сотен амфифильных молекул). В каждой молекуле длинный гидрофобный радикал связан с полярной (гидрофильной) группой. При образовании мицеллы несколько десятков или сотен молекул объединяются так, что гидрофобные радикалы образуют ядро (внутреннюю область), а гидрофильные группы — поверхностный слой мицеллы. Минимальную концентрацию поверхностно-активных веществ в растворе, при которой в системе образуются устойчивые мицеллы, находящиеся в равновесии с неассоциированными молекулами поверхностно-активного вещества, называют критической концентрацией мицеллообразования.

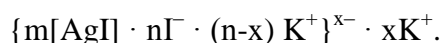
В лиофобных гидрозолях, стабилизированных электролитами, ядро мицеллы окружено двумя слоями противоположно заряженных ионов, то есть двойным электрическим слоем. Диффузный слой ионов препятствует сближению и агрегированию (сцеплению) частиц.

Строение структурной единицы лиофобных коллоидов — мицеллы — может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере гидрозоля иодида серебра, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:

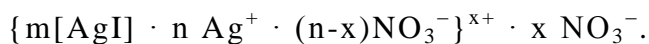


Коллоидная мицелла золя иодида серебра образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов Ag^+ или иодид-ионов. Если реакция проводится в избытке иодида калия, то кристалл будет адсорбировать иодид-ионы; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщаемые ему этот заряд, называются потенциалопределяющими, а сам заряженный кристалл – ядром мицеллы. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – противоионы; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. адсорбционный слой противоионов; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют коллоидной частицей или гранулой. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют диффузный слой противоионов; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы I^- , противоионы – ионы K^+) может быть изображена следующим образом:



При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд:



агрегат	ПОИ	ПИ	диффузный слой
ядро			
	адсорбционный слой		
коллоидная частица (гранула)			

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: изучение дисперсного состояния вещества, отработка умения по написанию формул мицелл золей.

Материалы и оборудование:

- нагревательная плитка;
- раствор соляной кислоты (HCl), $C = 10\%$ масс.;
- раствор силиката натрия (Na_2SiO_3), $C = 10\%$ масс.;
- раствор сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), $C = 10\%$ масс.;
- желатин (кр.);
- буферные растворы с $\text{pH} = 4,01$ и $\text{pH} = 8$;
- органическое вещества, малорастворимое в воде (бензин, машинное или растительное масло и т.п.);
- раствор ПАВ (мыло 2-5 % масс., моющее средство и т.д.);

- раствор гексацианоферрата калия ($K_4[Fe(CN)_6]$), $C = 0,1 \%$ масс.;
- раствор хлорного железа ($FeCl_3$), $C = 2 \%$ масс.;
- раствор сульфата меди (II) ($CuSO_4$), $C = 1 \%$ масс.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Получение геля кремниевой кислоты

В пробирку внести 1 мл 10 %-го раствора соляной кислоты и при встряхивании добавить 2-3 мл 10 %-го раствора силиката натрия. Составьте формулу мицеллы, образующегося золя кремниевой кислоты.

Опыт 2. Получение геля гидроксида алюминия

Налить в стаканчик 10 мл 10 %-го раствора сульфата алюминия и прилить по каплям раствор щелочи до образования геля.

Опыт 3. Изучение набухания желатина

В две пробирки насыпать по 0,5 г порошка желатина (смесь белковых веществ животного происхождения) и одновременно в каждую прилить по 3 мл водных растворов с различными значениями рН, например, 4,01 и 8 (буферные системы).

Содержимое пробирок перемешать взбалтыванием и через некоторое время отметить степень набухания желатина в зависимости от среды раствора.

Опыт 4. Приготовление эмульсии

В большую пробирку с притертой пробкой налить 15 мл дистиллированной воды и прибавить 35 мл какой-либо органической жидкости (R'), малорастворимой в воде, например, бензина, машинного масла, растительного масла и т. п. Встряхиванием смесь перемешать. Образуется ли эмульсия? Добавить в сосуд несколько мл 2-5 %-го раствора мыла или несколько капель шампуня (несколько мг стирального порошка). Снова сильно встряхнуть смесь. Как быстро происходит расслоение эмульсии после прекращения взбалтывания?

Если приготовленная вами эмульсия оказалась устойчивой, предложите способы ее разрушения и ускорения расслаивания.

Опыт 5. Получение золя берлинской лазури

К 2 мл 0,1 %-го раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ прибавить по каплям 2 %-й раствор хлорида железа $FeCl_3$. Получают золь темно-синего цвета. Записать формулу мицеллы.

Опыт 6. Получение золя железосинеродистой меди

К 2 мл 0,1 %-го раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ прибавить по каплям 1 %-й раствор сульфата меди $CuSO_4$. Получают золь, окрашенный в коричнево-красный цвет. Написать формулу мицеллы.

Опыт 7. Получение золя гидроксида железа

К 50 мл кипящей дистиллированной воды по частям прилить 10 мл 2 %-го раствора $FeCl_3$. После нескольких минут кипячения получают прозрачный красно-коричневый золь гидроксида железа. Написать формулу мицеллы.

Результаты исследований

Написать уравнения реакций происходящих процессов и формулы полученных мицелл.

Выводы

1. Почему золь кремниевой кислоты через некоторое время застудневает и переходит в гель?
2. Дайте определения понятиям: золь, мицелла, коллоидный раствор, дисперсная система.
3. Как устроена мицелла?
4. Что такое золь-гель переход?
5. Что такое лиофильные и лиофобные золи?
6. Что такое дисперсность?
7. Классификация и строение дисперсных систем.
8. Что такое гелеобразование?
9. Что такое опалесценция?
10. Что такое набухание?
11. Что такое насыщенный раствор?

Лабораторная работа № 2

Синтез золя гидроксида железа и изучение его коагуляции визуальным методом

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Коагуляция — физико-химический процесс слипания мелких частиц дисперсных систем в более крупные под влиянием сил сцепления с образованием коагуляционных структур.

Коагуляция ведёт к выпадению из коллоидного раствора осадка в виде хлопьев или к застудневанию. Коагуляция может быть как самопроизвольной (старение) с расслаиванием коллоидного раствора на твёрдую фазу и дисперсионную среду и достижением состояния минимальной энергии, так и искусственно вызванной с помощью специальных реактивов.

Лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения двойного электрического слоя (ДЭС). Изменение состояния ДЭС может, следовательно, привести к потере агрегативной устойчивости - слипанию частиц в более крупные агрегаты, т. е. коагуляции золя. Коагуляция зольей может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и т. д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для коагуляции зольей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

1. Для начала коагуляции золя за определенный промежуток времени необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая *порогом коагуляции* $C_{п.}$. Величину, обратную порогу коагуляции, называют *коагулирующей способностью*:

$$V_{кc} = 1/C_{п.}$$

2. Коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц. Согласно эмпирическому правилу *Шульце-Гарди* ионы с высшей валентностью характеризуются меньшим порогом коагуляции и обладают большим коагулирующим действием. Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных - на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Отношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехвалентных противоионов приближенно равно 1:0.016:0.0013 (соответственно отношение обратных величин - коагулирующих способностей равно 1:60:700).

3. В осадках, получаемых при коагуляции зольей электролитами всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов диффузного слоя.

При добавлении к золю раствора электролита имеющееся равновесие адсорбции - десорбции между противоионами адсорбционного и диффузного слоев смещается в сторону адсорбции вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов,

имеющих заряд противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции - десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил: иными словами, происходит коагуляция золя.

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной *старения золей* - самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) золей. Автокоагуляция золей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями. Одной из основных причин старения золей является медленно совершающийся процесс перекристаллизации вещества ядра.

Пептизацией (деагрегацией) называется процесс расщепления коагулировавшего золя на первичные частицы - процесс, противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной (т. е. когда еще не произошло полного срачивания частиц и они слабо связаны друг с другом).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: синтез золя гидроксида железа конденсационным методом, определение порога электролитной коагуляции золя и изучение зависимости его от заряда коагулирующего иона.

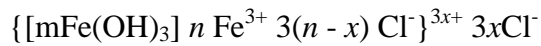
Материалы и оборудование:

- колба коническая 250 мл;
- бюретка емкостью 25 мл – 3 шт.;
- пипетка емкостью 5 и 15 мл;
- мерный цилиндр емкостью 100 мл;
- пробирки – 9 шт.;
- раствор хлорного железа (FeCl_3), $C = 2\%$ масс.;
- раствор хлорида калия (KCl), $C = 3$ моль/л;
- раствор сульфата калия (K_2SO_4), $C = 0,005$ моль/л;
- раствор гексацианоферрата калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), $C = 0,001$ моль/л.

Порядок выполнения работы

В конической колбе нагревают до кипения 85 мл дистиллированной воды. В кипящую воду приливают из пипетки по каплям 15 мл раствора хлорида железа концентрацией 2 % масс. После нескольких минут кипячения получают прозрачный красно-коричневый золь гидроксида железа.

Метод получения золя основан на реакции гидролиза хлорида железа. Формулу мицеллы ионостабилизированного золя гидроксида железа можно записать следующим способом:



Полученный коллоидный раствор охлаждают, разливают в девять пробирок: по 5 мл в каждую и исследуют на коагуляцию.

Для этого в пробирку с золей из бюретки по каплям при тщательном перемешивании приливают раствор электролита. Фиксируют момент помутнения. Для каждого электролита проводят по три параллельных исследования. Результат, полученный для раствора в первой пробирке, является ориентировочным. Во вторую пробирку раствор электролита приливается особенно осторожно, и полученное значение считается окончательным.

В работе используют растворы трех электролитов, в состав которых входят одинаковые катионы, но различные анионы, заряд которых меняется от 1 до 3.

Результаты исследований

По уравнению (1) рассчитываются значения порога коагуляции золя гидроксида железа, проверяется выполнение правила Дерягина-Ландау.

$$C_k = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_k}{V} \quad (1)$$

Экспериментальные данные заносят в таблицу 1.

Таблица 1 – Экспериментальные и расчетные данные определения порога коагуляции золя гидроксида железа

Электролит	V _{электролита} , мл			V̄, мл	C _к
	1	2	3		

Выводы

ВОПРОСЫ К ДОПУСКУ И ЗАЩИТЕ

1. Что такое коагуляция?
2. Как определяется порог коагуляции/коагулирующая способность?
3. Перечислить эффекты коагуляции.
4. Какой ион является коагулирующим?
5. Строение мицеллы.
6. Правило Шульце-Гарди.
7. Правила электролитной коагуляции.
8. Классификация устойчивости коллоидных растворов.
9. Стадии коагуляции.
10. Перечислить причины коагуляции. Обоснуйте ответ.
11. Золь кремниевой кислоты H₂SiO₃ был получен взаимодействием растворов K₂SiO₃ и HCl. Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов в избытке,

если противоионы в электрическом поле движутся к катоду? Какие ионы коагулянта вызовут коагуляции этой золи.

12. Порог коагуляции раствора бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ молярной концентрации 0,02 моль/л по отношению к золю оксида алюминия равен $1,26 \text{ моль/м}^3$. Определите объем раствора электролита, необходимый для коагуляции этого золя объемом 10 мл.

13. Чтобы вызвать коагуляцию золя сульфида мышьяка (III) объемом 10 мл, потребовалось в каждом случае прилить раствор хлорида натрия объемом 0,25 мл молярной концентрации 2 моль/л, раствор хлорида кальция объемом 1,3 мл молярной концентрации 0,01 моль/л и раствор хлорида алюминия объемом 2,76 мл молярной концентрации 0,001 моль/л. Чему равен порог коагуляции каждого электролита?

Лабораторная работа № 3

Тепловой эффект химических реакций

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

К важнейшим величинам, характеризующим химические системы, относятся внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S и энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) G . Все эти величины представляют собой *функции состояния*, т. е. зависят только от состояния системы, но не от способа, которым это состояние достигнуто.

Протекание химической реакции сопровождается изменением внутренней энергии реагирующих систем. Если внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta U < 0$), то реакция протекает с выделением энергии (*экзотермические реакции*). Если же внутренняя энергия системы возрастает ($\Delta U > 0$), то процесс сопровождается поглощением энергии из внешней среды (*эндотермические реакции*).

Если в результате протекания химической реакции система поглотила количество теплоты Q и совершила работу A , то изменение внутренней энергии ΔU определяется уравнением:

$$\Delta U = Q - A.$$

Согласно закону сохранения энергии, ΔU зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от способа осуществления процесса (реакции). Напротив, Q и A при разных способах осуществления процесса будут различаться: функцией состояния является только разность этих величин, но не каждая из них в отдельности. Функции U , Q и A обычно выражают в джоулях или в килоджоулях.

Если реакция протекает при постоянном объеме ($\Delta V = 0$, *изохорный процесс*), то работа расширения системы ($A = P \Delta V$) равна нулю. Если при этом не совершаются и другие виды работы (например, электрическая), то $\Delta U = Q_v$, где Q_v — *тепловой эффект реакции* (т. е. количество *поглощенной* системой теплоты), протекающей при постоянном объеме, в случае экзотермической реакции $Q_v < 0$, для эндотермической реакции $Q_v > 0$.

Химические реакции чаще осуществляются не при постоянном объеме, а при постоянном давлении P ($\Delta P = 0$, *изобарный процесс*). В подобных случаях для характеристики процесса удобнее пользоваться не внутренней энергией U , а энтальпией H , которая определяется соотношением:

$$H = U + P\Delta V.$$

Как видно, энтальпия имеет ту же размерность, что и внутренняя энергия, и поэтому обычно выражается в джоулях или килоджоулях.

При постоянстве давления

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V,$$

т. е. изменение энтальпии равно сумме изменения внутренней энергии (ΔU) и совершенной системой работы расширения ($P\Delta V$). Если при этом никакие другие виды

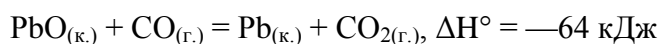
работы не совершаются, то $\Delta H = Q_p$, где Q_p — *тепловой эффект, реакции, протекающей при постоянном давлении*. Для экзотермической реакции $Q_p < 0$, для эндотермической $Q_p > 0$.

Изменение внутренней энергии или энтальпии принято относить к тому случаю, когда все исходные вещества и все продукты реакции находятся в стандартных состояниях. *Стандартным состоянием* вещества при данной температуре называется его состояние в виде чистого вещества при давлении (в случае газов — при парциальном давлении данного газа), равном нормальному атмосферному давлению (101,325 кПа, или 760 мм рт. ст.). Условия, при которых участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях, называются *стандартными условиями* протекания реакции. Отнесенные к стандартным условиям изменения соответствующих величин называются *стандартными изменениями* и их значения снабжаются верхним индексом $^\circ$: ΔU° — стандартное изменение внутренней энергии при химической реакции, ΔH° — стандартное изменение энтальпии при химической реакции (или, короче, стандартная энтальпия реакции).

Стандартная энтальпия реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ называется *стандартной энтальпией образования этого вещества*. Эту величину обычно выражают в килоджоулях на моль.

Энтальпия и внутренняя энергия образования простых веществ, согласно приведенному определению, равны нулю. Если элемент образует несколько простых веществ (графит и алмаз, белый и красный фосфор и т. п.), то стандартным считается состояние элемента в виде наиболее устойчивой при данных условиях модификации (например, при обычных условиях — графит в случае углерода, O_2 в случае кислорода и т. д.); энтальпия и внутренняя энергия образования этой, наиболее устойчивой модификации принимаются равными нулю.

Химические уравнения, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются *термохимическими уравнениями*. Например, уравнение



означает, что при восстановлении 1 моля PbO оксидом углерода (II) выделяется количество теплоты, равное 64 кДж. Сокращения «к.», «ж.» и «г.» указывают соответственно на кристаллическое, жидкое или газообразное состояние вещества.

Следствием закона сохранения энергии является положение экспериментально установленное в 1840 г. Г. И. Гессом (закон Гесса) и лежащее в основе термохимических расчетов: *тепловой эффект химической реакции* (т. е. изменение энтальпии или внутренней энергии системы в результате реакции) *зависит только от начального и конечного состояний участвующих в реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса*.

Следствие из закона Гесса, применение которого упрощает многие термохимические расчеты: стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ.

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов:

1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (в случае изобарных процессов — с наименьшей энтальпией);

2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т. е. состояния, которое может быть реализовано наибольшим числом равновероятных способов (микросостояний).

Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит изменение энтальпии в химической реакции: отрицательный знак ΔH указывает на уменьшение, а положительный — на возрастание энтальпии системы.

Мерой вероятности состояния системы в термодинамике принято считать *энтропию* S — величину, пропорциональную логарифму числа равновероятных микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние. Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру; обычно ее относят к 1 моллю вещества (молярная энтропия) и выражают в Дж/(моль · К).

Из изложенного ясно, что энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

Для энтропии справедливо утверждение, аналогичное рассмотренному выше для ΔH : *изменение энтропии системы в результате химической реакции (ΔS) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ*. Как и при вычислении энтальпии, суммирование производят с учетом числа молей участвующих в реакции веществ.

Следует иметь в виду, что в отличие от энтальпии образования энтропия простого вещества, даже находящегося в кристаллическом состоянии, не равна нулю, так как при температуре, отличной от абсолютного нуля, макросостояние кристалла может быть реализовано не единственным микросостоянием, а большим числом равновероятных микросостояний.

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обеих упомянутых выше тенденций на направление протекания химических процессов, служит энергия *Гиббса*, связанная с энтальпией и энтропией соотношением

$$G = H - TS,$$

где T — абсолютная температура.

Как видно, энергия Гиббса имеет ту же размерность, что и энтальпия, и поэтому обычно выражается в джоулях или килоджоулях.

Для *изобарно-изотермических процессов* (т. е. процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении) изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Как и в случае ΔH и ΔS , *изменение энергии Гиббса ΔG в результате химической реакции* (или, короче, энергия Гиббса реакции) *равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ*; суммирование производят с учетом числа молей участвующих в реакции веществ.

Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом ΔG^0 образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

Так, если для какой-либо реакции $\Delta H < 0$ (экзотермическая реакция), а $\Delta S > 0$, то из последнего уравнения следует, что при всех температурах $\Delta G < 0$; это значит, что реакция может самопроизвольно протекать при любых температурах. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то реакция возможна при условии, что член ΔH в уравнении для энергии Гиббса больше по абсолютному значению, чем член $T\Delta S$; поскольку абсолютное значение члена $T\Delta S$ с ростом множителя T увеличивается, то указанное условие будет осуществляться при достаточно низких температурах. Иначе говоря, при низких температурах наиболее вероятно самопроизвольное протекание экзотермических реакций, даже если при этом энтропия системы уменьшается.

При высоких температурах наиболее вероятно протекание реакций, сопровождающихся возрастанием энтропии, в том числе и эндотермических реакций.

Значения ΔH , ΔS и ΔG реакции зависят не только от природы реагирующих веществ, но и от их агрегатного состояния и концентраций. Для получения сравнимых данных, характеризующих различные реакции

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: определение теплового эффекта реакций гашения извести, нейтрализации щелочи кислотой и взаимодействия алюминия с соляной кислотой.

Материалы и оборудование:

- калориметр;
- мерный цилиндр емкостью 50-100 мл (2 шт);
- термостойкий стакан емкостью 100-150 мл;
- нагревательная плитка;
- оксид кальция (CaO);
- раствор соляной кислоты (HCl), $C = 1$ н;
- раствор гидроксида натрия (NaOH), $C = 1$ н;
- воронка;
- стеклянные палочки;
- порошок или стружка алюминия (Al).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение теплоемкости калориметра с помощью горячей воды

1. Записать температуру калориметра (T_1).
2. С помощью мерного цилиндра набрать в стакан 100 мл воды, нагретой до 50-60 °С, температуру измерить с точностью до десятых долей градуса и записать (T_2). Быстро вылить нагретую воду во внутренний стакан калориметра. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру воды в калориметре и показания термометра заносить в таблицу 3.

В ходе измерений наблюдается три периода: 1) температура в калориметре быстро уменьшается (нагревается внутренний стакан калориметра); 2) температура стабилизируется (наступает тепловое равновесие); 3) температура медленно уменьшается (за счет рассеивания теплоты). Для расчетов теплоемкости брать температуру второго периода, остающуюся постоянной в течение 2-3 мин. Эту температуру обозначим символом Θ («тэта»).

Количество теплоты, сообщенное калориметру нагретой водой, определяется по уравнению:

$$Q = C_{H_2O} m_{H_2O} (T_2 - \Theta). \quad (1)$$

Количество теплоты, поглощенное калориметром, определяется по уравнению:

$$Q = K(\Theta - T_1). \quad (2)$$

Поскольку левые части уравнений (1) и (2) равны, приравниваем правые части и получаем формулу для расчета теплоемкости калориметра:

$$K = \frac{C_{H_2O} m_{H_2O} (T_2 - \theta)}{\theta - T_1} = \frac{4,18 \cdot 100 (T_2 - \theta)}{\theta - T_1}. \quad (3)$$

Определяемая по формуле (3) величина K измеряется в Дж/град.

Приблизительное значение теплоемкости калориметра может быть вычислено по формуле 4. Для этого внутренний стакан калориметра взвешивается на теххимических весах, рассчитанных на максимальную нагрузку до 500 г. Удельная теплоемкость стекла, из которого изготовлен стакан, принимается равной 0,78 Дж/(г·К).

$$K = C_p m_p + C_{ст} m_{ст}, \quad (4)$$

где $C_p m_p$ – теплоемкость раствора, который находится во внутреннем стакане;
 $C_{ст} m_{ст}$ – теплоемкость самого стакана.

Опыт 2. Определение теплоты реакции гашения извести

1. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл воды, выдержанной в комнате, записать температуру воды (T).

2. Взять навеску оксида кальция от 5 до 10 г.

3. Высыпать оксид кальция в калориметр. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру и записывать ее в таблицу 3.

В ходе опыта наблюдается три периода: температура повышается, так как идет экзотермическая реакция; температура на некоторое время стабилизируется; температура понижается из-за рассеивания теплоты. Для вычисления брать температуру второго периода.

4. Вычислить количество теплоты, выделившейся в калориметре по формуле:

$$Q = K \Delta t = K(\Theta - t), \quad (5)$$

где K – теплоемкость калориметра, определенная (или вычисленная) в опыте;
 Θ – температура второго периода.

5. Исходя из молярной массы и навески оксида кальция, пересчитать полученный результат на тепловой эффект реакции, обозначив его $\Delta H_{\text{оп}}^0$ и выразив его в кДж/моль.

6. Исходя из энтальпии образования оксида кальция (-635,5 кДж/моль), воды (-285,3 кДж/моль) и гидроксида кальция (-986,6 кДж/моль), вычислить теоретическое значение теплового эффекта реакции $\Delta H_{\text{теор}}^0$.

7. Вычислить погрешность опыта (в %) по формуле:

$$\eta = \pm \frac{\Delta H_{\text{теор}}^0 - \Delta H_{\text{оп}}^0}{\Delta H_{\text{теор}}^0} 100. \quad (6)$$

В выводе указать на возможные причины погрешности.

Опыт 3. Определение теплоты растворения нитратов

1. Во внутренний стакан калориметра налить 50 мл воды, выдержанной в комнате, записать температуру воды (T).

2. Взять навеску нитрата калия или натрия от 5 до 10 г.

3. Высыпать соль в калориметр. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру и записывать ее в таблицу 3.

В ходе опыта наблюдается три периода: температура понижается, так как идет эндотермическая реакция; температура стабилизируется и некоторое время остается постоянной; температура повышается из-за рассеивания теплоты. Для вычисления брать температуру второго периода, обозначив ее Θ .

4. Вычислить количество теплоты, выделившейся в калориметре, по формуле

$$Q = K\Delta T_0 = K(\Theta - t), \quad (7)$$

где K – теплоемкость калориметра, определенная (или вычисленная) в опыте 1.

5. Вычислить количество (моль) соли, взятой для опыта.

6. Вычислить энтальпию реакции растворения соли в кДж/моль.

7. Определить погрешности опыта.

В выводе указать возможные причины погрешности.

Опыт 4. Определение теплоты реакции растворения щелочи в воде

1. Взять навеску гидроксида калия или натрия массой 5 г.

2. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл воды и высыпать в него навеску щелочи при постоянном перемешивании раствора.

3. Наблюдать протекание реакции, записывая в таблицу 3 значение температуры раствора.

4. По значению максимальной (равновесной) температуры вычислить количество выделившейся теплоты и рассчитать опытное значение теплового эффекта реакции $\Delta H_{\text{оп}}^0$.

5. Вычислить теоретическое значение теплового эффекта этой реакции по энтальпиям образования.

6. Определить погрешность опыта и в отчете указать на возможные причины погрешности.

Результаты исследований

Показания термометра заносят в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты измерений

Время, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t, °C											

Вычисления проводить согласно рекомендациям к опытам, все результаты должны быть отражены в отчете.

Выводы

ВОПРОСЫ К ДОПУСКУ И ЗАЩИТЕ

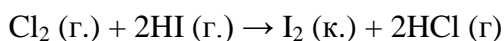
1. Как называются реакции, идущие с выделением или поглощением теплоты? Какой знак имеют значения их энтальпий?
2. Почему энтальпия взаимодействия гидроксида натрия с различными сильными кислотами имеет одинаковое значение?
3. Почему процесс нейтрализации всегда происходит с выделением теплоты, а растворение твёрдых солей – не всегда?
4. Перечислить функции состояния системы. От чего они зависят?
5. От каких параметров зависит изменение внутренней энергии ΔU ?
6. Какие единицы измерений имеют функции U, Q, A, H?
7. Как определяется изменение энтальпии?
8. Чему равен тепловой эффект для эндо-/экзотермических реакций?
9. Что такое: стандартное состояние вещества, стандартные условия протекания реакции, стандартные изменения?
10. Что такое стандартная энтальпия образования вещества?
11. Что такое термохимическое уравнение?
12. Сформулируйте закон Гесса.
13. Сформулируйте следствие из закона Гесса.
14. Какими факторами определяется направление протекания химической реакции?
15. Перечислить случаи возрастания/уменьшения энтропии.
16. Как рассчитать изменение энтропии?
17. Что такое энергия Гиббса?
18. При каком значении энергии Гиббса могут самопроизвольно протекать химические реакции?
19. Экспериментально установлено, что при взаимодействии натрия массой 203 г с водой выделяется 14,0 кДж теплоты. Вычислите энтальпию реакции.
20. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж. Рассчитать теплоту образования сульфата железа.
21. Найти количество теплоты, выделяющееся при взрыве 8,4 л гремучего газа, взятого при нормальных условиях.

22. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж. Определить стандартную энтальпию образования CuO.

23. При полном сгорании этилена (с образованием жидкой воды) выделилось 6226 кДж. Найти объем вступившего в реакцию кислорода (условия нормальные).

24. Определить стандартное изменение энтальпии ΔH^0 реакции горения метана, зная, что энтальпия образования CO_2 (г.), H_2O (г.) и CH_4 (г.) равны соответственно -393,5, -241,8 и -74,9 кДж/моль.

25. Могут ли в стандартных условиях реакция



Самопроизвольно протекать в прямом направлении при 298 К?

26. При полном сгорании этилена (с образованием жидкой воды) выделилось 6226 кДж. Найти объем вступившего в реакцию кислорода (условия нормальные).

Лабораторная работа № 4

Скорость химических реакций. Химическое равновесие

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Скорость химической реакции измеряется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени в единице объема системы (для гомогенной реакции) или на единице площади поверхности раздела фаз (для гетерогенной реакции).

В случае гомогенного процесса, протекающего при постоянном объеме, *скорость гомогенной химической реакции* измеряется изменением концентрации какого-либо из реагирующих веществ за единицу времени.

Это определение можно выразить уравнением $v = \pm \Delta C / \Delta t$, где знак «плюс» относится к изменению концентрации вещества, образующегося в результате реакции ($\Delta C > 0$), а знак «минус» — к изменению концентрации вещества, вступающего в реакцию ($\Delta C < 0$).

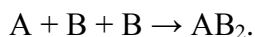
Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и от присутствия в системе катализаторов. В тех случаях, когда для протекания реакции необходимо столкновение двух реагирующих частиц (молекул, атомов), зависимость скорости реакции от концентраций определяется законом действия масс: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Так, для реакции типа $A + B_2 \rightarrow AB_2$ закон действия масс выражается следующим образом:

$$v = k[A][B_2].$$

В этом уравнении $[A]$ и $[B_2]$ — концентрации вступающих в реакцию веществ, а коэффициент пропорциональности k — *константа скорости реакции*, значение которой зависит от природы реагирующих веществ.

Гораздо реже реакция осуществляется путем столкновения трех реагирующих частиц. Например, реакция типа $A + 2B \rightarrow AB_2$ может протекать по механизму тройных столкновений:



В этом случае, в соответствии с законом действия масс, можно записать

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

Одновременное столкновение более чем трех частиц крайне маловероятно. Поэтому реакции, в уравнения которых входит большое число частиц протекают в несколько стадий, каждая из которых осуществляется в результате столкновения двух (реже трех) частиц. В подобных случаях закон действия масс применим к отдельным стадиям процесса, но не к реакции в целом.

При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому не включаются в уравнение закона действия масс.

Скорость химической реакции очень сильно возрастает при повышении температуры. Это связано с тем, что элементарный акт химической реакции протекает не при всяком столкновении реагирующих молекул: реагируют только те молекулы (активные молекулы), которые обладают достаточной энергией, чтобы разорвать или ослабить связи в исходных частицах и тем самым создать возможность образования новых молекул. Поэтому каждая реакция характеризуется определенным энергетическим барьером; для его преодоления необходима энергия активации – некоторая избыточная энергия (по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре), которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение было эффективным, т. е. привело бы к образованию нового вещества. С ростом температуры число активных центров быстро увеличивается, что приводит к резкому возрастанию скорости реакции.

Зависимость константы скорости реакции k от энергии активации (E_a , Дж/моль) выражается уравнением Аррениуса:

$$k = Z P e^{\frac{-E_a}{RT}}.$$

Здесь Z — число столкновений молекул в секунду в единице объема; e — основание натуральных логарифмов ($e = 2,718\dots$); R — универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$); T — температура, К; P — так называемый стерический множитель.

Необходимость введения множителя P в уравнение Аррениуса объясняется тем, что соударения даже между активными молекулами приводят к протеканию реакции не всегда, а только при определенной взаимной ориентации молекул. Множитель P пропорционален отношению числа благоприятных для протекания реакции способов взаимной ориентации молекул к общему числу возможных способов ориентации: чем больше это отношение, тем быстрее будет протекать реакция. Обычно стерический фактор P значительно меньше единицы; он особенно сильно сказывается на скорости реакций, протекающих с участием сложных молекул (например, белков), когда общее число различных возможных ориентаций очень велика, а число благоприятных для протекания реакции ориентаций весьма ограничено.

Как следует из уравнения Аррениуса, *константа скорости реакции тем больше, чем меньше энергия активации.*

Скорость химической реакции возрастает в присутствии катализатора. Действие катализатора объясняется тем, что при его участии возникают нестойкие промежуточные соединения (активированные комплексы), распад которых приводит к образованию продуктов реакции. При этом энергия активации реакции понижается и активными становятся некоторые молекулы, энергия которых была недостаточна для осуществления реакции в отсутствие катализатора. В результате общее число активных молекул возрастает, и скорость реакции увеличивается.

Как следует из уравнения Аррениуса, в которое E_a входит в качестве показателя степени, даже небольшое уменьшение энергии активации приводит к значительному возрастанию скорости реакции. Так, под действием биологических катализаторов — ферментов — энергия активации химических реакций, протекающих в живых организмах,

резко снижается, и эти реакции достаточно быстро протекают при сравнительно низких температурах.

При протекании химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются; в соответствии с законом действия масс это приводит к уменьшению скорости реакции. Если реакция обратима, т. е. может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, то с течением времени скорость обратной реакции будет возрастать, так как увеличиваются концентрации продуктов реакции. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает состояние химического равновесия и дальнейшего изменения концентраций участвующих в реакции веществ не происходит.

В случае обратимой химической реакции:



зависимость скоростей прямой (v_{\rightarrow}) и обратной (v_{\leftarrow}) реакций от концентраций реагирующих веществ выражается соотношениями:

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow}[A][B]; \quad v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow}[C][D].$$

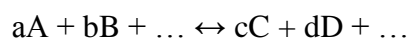
В состоянии химического равновесия $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$, т.е. $k_{\rightarrow}[A][B] = k_{\leftarrow}[C]$. Отсюда:

$$k_{\rightarrow} / k_{\leftarrow} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K.$$

Здесь K — константа равновесия реакции.

Концентрации, входящие в выражение константы равновесия, называются *равновесными концентрациями*. *Константа равновесия* — постоянная при данной температуре величина, выражающая соотношение между равновесными концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель). Чем больше константа равновесия, тем «глубже» протекает реакция, т. е. тем больше выход ее продуктов.

В химической термодинамике доказывается, что для общего случая химической реакции



справедливо аналогичное выражение для константы равновесия реакции:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

В выражение константы равновесия гетерогенной реакции, как и в выражение закона действия масс, входят только концентрации веществ, находящихся в жидкой или газообразной фазе, так как концентрации твердых веществ остаются, как правило, постоянными.

Катализатор не влияет на значение константы равновесия, поскольку он одинаково снижает энергию активации прямой и обратной реакций и поэтому одинаково изменяет

скорости прямой и обратной реакций. Катализатор лишь ускоряет достижение равновесия, но не влияет на количественный выход продуктов реакции.

При изменении условий протекания реакции (температуры, давления, концентрации какого-либо из участвующих в реакции веществ) скорости прямого и обратного процессов изменяются одинаково, и химическое равновесие нарушается. В результате преимущественного протекания реакции в одном из возможных направлений устанавливается состояние нового химического равновесия отличающееся от исходного. Процесс перехода от одного равновесного состояния к новому равновесию называется *смещение химического равновесия*. Направление этого смещения подчиняется принципу Ле Шателье: *если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие будет ослаблено*.

Так, повышение температуры приводит к смещению равновесия в направлении реакции, сопровождающейся поглощением теплоты т. е. охлаждением системы; повышение давления вызывает смещение равновесия в направлении уменьшения общего числа молей газообразных веществ, т. е. в направлении, приводящем к понижению давления; удаление из системы одного из продуктов реакции ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции; уменьшение концентрации одного из исходных веществ приводит к сдвигу равновесия в направлении обратной реакции.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1 Скорость химических реакций

Цель работы: экспериментальное определение порядка реакции и энергии активации химической реакции.

Материалы и оборудование:

- пробирки (15шт);
- тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- серная кислота (H_2SO_4);
- химический стакан ёмкостью 100-150 мл (2 шт);
- нагревательная плитка

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение частного кинетического порядка по тиосульфату натрия

Опыт выполняется при различных концентрациях тиосульфата натрия, в то время как концентрация серной кислоты берется одинаковой. В этом опыте выявляется зависимость скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия.

1. В пяти отдельных пробирках приготовить пять растворов тиосульфата натрия с различными концентрациями. В первую пробирку налить из капельницы 2 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, во вторую – 4, в третью – 6, в четвертую – 8 и в пятую – 10. После этого объем раствора в каждой пробирке довести до 12 капель добавлением воды: в первую пробирку внести 10 капель воды, во вторую – 8, в третью – 6, в четвертую – 4 и в пятую – 2. Если

теперь принять концентрацию самого разбавленного раствора (первого) условно за единицу, то следующие будут иметь концентрацию два, три, четыре и пять.

2. В приготовленные пробирки с растворами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавить по одной капле серной кислоты. Каждый раз по секундомеру определить время реакции – достижение одинаковой интенсивности опалесценции.

3. Вычислить значения скорости реакции и заполнить таблицу 4.

Таблица 4 – Результаты определения времени и скорости реакции, протекающей между тиосульфатом натрия и серной кислотой

Номер опыта	Число капель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Число капель воды	Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, с	Время реакции, τ	Скорость реакции, $v = 1/\tau$
1	2	10	1		
2	4	8	2		
3	6	6	3		
4	8	4	4		
5	10	2	5		

4. Построить график зависимости скорости реакции от концентрации раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, по виду которого установить частный кинетический порядок реакции по тиосульфату натрия.

Опыт 2. Определение частного кинетического порядка по серной кислоте

В этом опыте переменной величиной является концентрация серной кислоты, в то время как концентрация тиосульфата натрия поддерживается постоянной. В этом опыте определяется скорость реакции в зависимости от концентрации серной кислоты.

1. Приготовить три пробирки с растворами H_2SO_4 разной концентрации. Для этого в первую пробирку налить одну каплю раствора серной кислоты, во вторую – 2 капли, а в третью – 3 капли; после этого в каждую пробирку добавить дистиллированную воду так, чтобы объемы растворов во всех трех пробирках были одинаковыми – по 8 капель.

2. Раствор тиосульфата натрия в этом опыте берется одинаковым – 4 капли. Чтобы результат опыта был более точным, рекомендуется 4 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ поместить в отдельную пробирку, а затем в нее вливать раствор серной кислоты из одной (из трех заранее приготовленных) пробирки. Время реакции измеряется так же, как и в первой серии; затем заполняется таблица 5.

Таблица 5 – Результаты определения времени и скорости реакции, протекающей между тиосульфатом натрия и серной кислотой

Номер опыта	Число капель H_2SO_4	Число капель воды	Концентрация H_2SO_4 , с	Время реакции, τ	Скорость реакции, $v = 1/\tau$
1	2	10	1		
2	4	8	2		

3	6	6	3		
4	8	4	4		
5	10	2	5		

3. По полученным опытным результатам построить график зависимости скорости реакции от концентрации серной кислоты. Вид полученного графика позволяет определить частный кинетический порядок реакции по серной кислоте. Зная оба частных порядка, найти (их сложением) общий кинетический порядок исследуемой реакции. По результатам опытов 1 и 2 в выводе записать кинетическое уравнение реакции тиосульфата натрия с серной кислотой.

Опыт 3. Определение энергии активации

Для определения энергии активации реакции между тиосульфатом натрия и серной кислотой измеряется время ее протекания при трех разных температурах, но при одинаковых концентрациях реагентов.

1. В трех пробирках приготовить одинаковые объемы раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ одной и той же концентрации. В каждую пробирку к двум каплям раствора тиосульфата натрия добавить десять капель дистиллированной воды.

2. В первой пробирке реакция проводится при комнатной температуре. Для этого пробирку перед началом реакции поместить на 3-5 мин в термостат, имеющий комнатную температуру, чтобы раствор в пробирке принял температуру термостата. В качестве термостата используется химический стакан с водой; температура воды в термостате контролируется термометром. После того как температура установилась, в пробирку добавляется одна капля серной кислоты и измеряется время реакции.

3. Температура термостата повышается (прибавлением горячей воды) примерно на 10^0 . Вторая пробирка с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ термостатируется в течение 5 мин при новой температуре и в ней также проводится реакция с одной каплей серной кислоты. Таким образом, с интервалом в 10^0 проводится измерение времени протекания реакции в третьей пробирке. Данные заносятся в таблицу 6.

Таблица 6 - Результаты определения скорости реакции, протекающей между тиосульфатом натрия и серной кислотой при данной температуре

Номер пробирки	1	2	3
Температура, ^0C			
Температура, К			
Время реакции τ , с			
Скорость реакции $v = 1/\tau$			

4. Для каждой пары из двух температур вычислить величину энергии активации. После этого из трех полученных значений энергии активации вычислить среднее значение.

5. Определить ошибку опыта, сравнив найденное значение энергии активации с известным по литературе (35 кДж/моль).

6. Описать опыт и сделать вывод.

Результаты исследований

Результаты проведенных измерений и вычислений оформляются в соответствии с вышеприведенными рекомендациями к опытам работы 4.2.

Выводы

ВОПРОСЫ К ДОПУСКУ И ЗАЩИТЕ

1. По какому признаку реакции подразделяются на простые и сложные, гомогенные и гетерогенные?
2. Какие реакции называются сложными? Какая стадия сложной реакции является лимитирующей?
3. Как определяется скорость гомогенной/гетерогенной химической реакции?
4. Перечислите факторы, от которых зависит скорость реакции.
5. Сформулируйте закон действия масс.
6. Как скорость химической реакции зависит от температуры?
7. Как катализатор влияет на скорость химической реакции?
8. Сформулируйте и запишите в математическом виде правило Вант-Гоффа.
9. Какая энергия называется энергией активации? Как она влияет на скорость химической реакции? Зависит ли она от температуры?
10. Каков физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса? От чего он зависит и не зависит?
11. Как влияет увеличение температуры на скорость химической реакции?
12. Найти значение константы скорости реакции $A + B \rightarrow AB$, если при концентрациях веществ А и В, равных соответственно 0,05 и 0,01 моль/л, скорость реакции равна $5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·мин).
13. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25 °С?

4.2 Химическое равновесие

Цель работы: экспериментальное изучение направления смещения химического равновесия в гомогенных и гетерогенных обратимых реакциях в зависимости от внешних воздействий.

Материалы и оборудование:

- пробирки (15шт);
- хлорное железо ($FeCl_3$);
- роданид аммония (NH_4SCN);
- хлорид аммония (NH_4Cl);
- стеклянная палочка (3 шт);
- фенолфталеин (спиртовой раствор);
- раствор аммиака (NH_4OH);
- микрошпатель (3 шт);

- хромат калия (K_2CrO_4);
- раствор серной кислоты (H_2SO_4);
- раствор щелочи ($NaOH$);
- хлорид магния ($MgCl_2$);
- раствор соляной кислоты (HCl);
- раствор уксусной кислоты, $C(CH_3COOH) = 0,1 M$;
- метиловый оранжевый;
- ацетат натрия (CH_3COONa).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Влияние концентрации взаимодействующих веществ на смещение равновесия

В четыре пробирки внести по 5—7 капель раствора хлорида железа (III) и роданида аммония NH_4SCN . Одну пробирку с раствором поставить в штатив и хранить как эталон для сравнения результатов опыта. В остальные три пробирки добавить следующие реактивы: в первую — 5—6 капель хлорида железа (III); во вторую — столько же капель роданида аммония; в третью — один микрошпатель кристалликов хлорида аммония. Содержимое пробирок размешать стеклянной палочкой. Сравнить интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

В отчете: а) написать уравнение обратимой ионообменной реакции $FeCl_3$ с NH_4SCN ; б) записать свои наблюдения по изменению интенсивности окраски растворов в трех пробирках по сравнению с интенсивностью окраски эталона; в) указать, в каком направлении смещается равновесие реакции в каждом из трех случаев и соответствует ли это принципу ЛеШателье; г) написать выражение для константы равновесия этой обратимой реакции.

Опыт 2. Смещение равновесия в растворе аммиака

В две пробирки налить по одной трети дистиллированной воды, по 5 капель фенолфталеина и по 2—3 капли раствора аммиака. Отметить цвет растворов. Одну пробирку оставить для сравнения, а в другую добавить 3—4 микрошпателя хлорида аммония и размешать.

Как и почему изменилась интенсивность окраски? Написать схему равновесия в водном растворе аммиака и объяснить его смещение при добавлении кристаллического хлорида аммония.

Опыт 3. Влияние среды раствора на смещение равновесия перехода хромата в дихромат

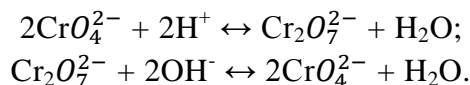
Хром в шестивалентном состоянии образует два аниона: хромат-ион CrO_4^{2-} и дихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$. Их существование определяется наличием щелочной ($pH > 7$) или кислой ($pH < 7$) среды.

В две пробирки внести по 3 капли раствора хромата калия (K_2CrO_4) и добавить несколько капель раствора серной кислоты до изменения окраски раствора. Одну пробирку оставить для сравнения, а в другую добавить раствор щелочи до изменения окраски раствора.

Повторить опыт, взяв в двух пробирках исходным веществом дихромат калия K_2CrO_4 . Одну пробирку оставить для сравнения, а в другую добавить раствор

щелочи до изменения окраски раствора.

Описать опыт. Написать молекулярные уравнения перехода хромата в дихромат и обратного процесса, используя следующие ионные уравнения



Сделать вывод о влиянии среды на образование хроматов и дихроматов.

Опыт 4. Смещение равновесия при образовании нерастворимых веществ

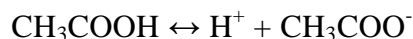
В три пробирки внести по 3 капли хлорида магния и по каплям медленно добавлять в каждую пробирку щелочь NaOH до образования осадка. Хорошо перемешать полученную суспензию палочкой. Одну пробирку оставить для сравнения, во вторую добавить соляную кислоту, а в третью прилить насыщенный раствор NH₄Cl до растворения осадка.

В отчете описать опыт и наблюдения, написать ионные и молекулярные уравнения реакций образования осадка Mg(OH)₂ и его растворения в результате взаимодействия с соляной кислотой и хлоридом аммония.

Сделать вывод об условиях и направлении смещения химического равновесия в обратимых реакциях ионного обмена в растворах электролитов.

Опыт 5. Смещение равновесия при диссоциации слабых кислот

Диссоциация всех электролитов при растворении происходит вследствие их взаимодействия с водой. Например, процесс электролитической диссоциации слабой уксусной кислоты, который выражается краткой схемой:



в действительности идет с образованием гидратов неопределенного состава:



Равновесие этого обратимого физико-химического процесса, как и обратимых реакций, можно смещать в обе стороны с помощью внешних воздействий.

В две пробирки внести по 6 капель децимолярной (0,1 М) уксусной кислоты. В каждую прибавить одну каплю метиловогооранжевого. Под влиянием каких ионов индикатор принимает розовую окраску?

Одну пробирку с кислотой оставить в качестве контрольной, а в другую внести 3—4 микрошпателя ацетата натрия и перемешать раствор стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской в контрольной пробирке. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски индикатора?

В отчете описать опыт и наблюдения. Написать схему диссоциации уксусной кислоты в упрощенном виде (без участия воды) и выражение константы ее диссоциации (равновесия). Объяснить смещение равновесия диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия. Как изменяется при этом степень диссоциации ки-

слоты и концентрация катионов водорода в растворе? Подтвердился ли в опытах принцип Ле Шателье?

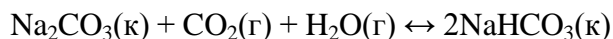
Результаты исследований

Результаты проведенных измерений и вычислений оформляются в соответствии с вышеприведенными рекомендациями к опытам работы 4.3.

Выводы

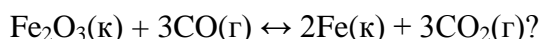
ВОПРОСЫ К ДОПУСКУ И ЗАЩИТЕ

1. При каких условиях наступает состояние химического равновесия?
2. Напишите выражения скорости прямой и обратной химической реакции.
3. Что такое равновесная концентрация?
4. Напишите выражение для константы равновесия реакции.
5. Как влияет катализатор на значения константы равновесия?
6. Что такое смещение химического равновесия?
7. Сформулируйте принцип Ле-Шателье и приведите примеры.
8. Как влияет катализатор на смещение химического равновесия?
9. Напишите выражение для константы равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$. Как изменится константа равновесия при увеличении концентрации продукта реакции (йодоводорода) в 2 раза?
10. Для реакции



записать выражение для константы равновесия через равновесные концентрации (K_c) и равновесные парциальные давления (K_p).

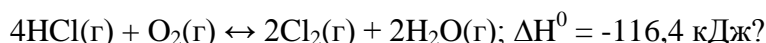
11. Объясните, как повлияет увеличение давления на равновесие обратимой реакции



12. Объясните, как повлияет повышение температуры на равновесие обратимой реакции



13. Какую среду имеет раствор дихромата калия и раствор хромата калия в воде?
14. Какие условия (температура, давление, концентрации участников реакции, катализатор) необходимы для повышения выхода хлора по обратимой реакции



15. Какие воздействия на систему $4\text{HCl}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{Cl}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ приведут к смещению равновесия влево?