

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.И. ЛАРИЧКИНА, А.В. КАДИМОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ
И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
ПРАКТИКУМ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2019

УДК 544(075.8)
Л 253

Рецензенты:

канд. хим. наук, доцент *В.Ю. Александров*,
канд. техн. наук, науч. сотр. Института химии твердого тела
и механохимии СО РАН *Ф.К. Горбунов*

Работа подготовлена на кафедре инженерных проблем экологии для студентов
всех форм обучения направлений 20.03.01 Техносферная безопасность
и 05.03.06 Экология и природопользование

Ларичкина Н.И.

Л 253 Физическая и коллоидная химия. Практикум: учебное пособие /
Н.И. Ларичкина, А.В. Кадимова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – 100 с.
ISBN 978-5-7782-3832-9

Основная задача настоящего пособия состоит в закреплении теоретических знаний по дисциплине «Физическая и коллоидная химия», отработке практических навыков и умений работы в химической лаборатории, освоении основных понятий и закономерностей в процессе исследования коллоидных систем, а также важнейших термодинамических, кинетических характеристик химических процессов.

Пособие состоит из пяти разделов, раскрывающих наиболее важные аспекты коллоидной и физической химии. Каждый из разделов содержит теоретический материал, примеры решения задач, описание и порядок выполнения практических работ, а также задачи для самостоятельного решения.

Адресовано студентам экологических направлений, дальнейшая профессиональная деятельность которых будет связана с решением вопросов в области охраны окружающей природной среды.

УДК 544(075.8)

Ларичкина Наталья Илларионовна, Кадимова Анна Владимировна

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИКУМ

Учебное пособие

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Корректор *И.Е. Семенова*
Дизайн обложки *А.В. Ладьяжская*
Компьютерная верстка *Л.А. Веселовская*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 12.03.2019. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 50 экз.
Уч.-изд. л. 5,82. Печ. л. 6,25. Изд. № 326/18. Заказ № 578. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

ISBN 978-5-7782-3832-9

© Ларичкина Н.И., Кадимова А.В., 2019
© Новосибирский государственный
технический университет, 2019

1. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ

1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изучением свойств гетерогенных высокодисперсных систем и процессов, протекающих в них, занимается *коллоидная химия* [3]. **Дисперсной** называют систему, состоящую из дисперсной фазы, которая представляет собой совокупность раздробленных частиц, и непрерывной дисперсионной среды, в которой во взвешенном состоянии находятся эти частицы [7].

Мерой дисперсности коллоидной системы может служить либо поперечный размер частиц a (для сферических частиц – диаметр d ; частиц, имеющих форму куба, – ребро куба l), либо обратная ему величина $D = 1/a$, называемая дисперсностью, либо удельная поверхность $S_{уд}$, т. е. межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы [1, 3, 8, 9].

К коллоидным системам относятся системы, у которых значение a лежит в пределах $1 \dots 100$ нм ($10^{-9} \dots 10^{-7}$ м), а дисперсность – в пределах $1 \dots 100$ нм $^{-1}$ ($10^7 \dots 10^9$ м $^{-1}$).

Отличительной особенностью коллоидных растворов, составляющих основу коллоидных систем, является:

- агрегативная неустойчивость (лабильность);
- небольшая скорость диффузии частиц;
- очень низкое осмотическое давление;
- опалесценция;
- способность к диализу.

Кроме этого для коллоидных растворов свойственно явление электрофореза, которое заключается в переносе коллоидных частиц в электрическом поле к тому или иному электроду.

Структурной и кинетической единицей коллоидных систем является либо комплекс (агрегат), состоящий из большого числа обычных молекул, атомов или ионов, называемых мицеллой, либо макромолекула, т. е. молекула-полимер «гигантских» размеров, обладающая молекулярным весом в десятки и сотни тысяч углеродных единиц [14].

В основу классификации дисперсных систем положены следующие признаки:

- агрегатное состояние частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- степень дисперсности или размер частиц дисперсной фазы;
- взаимодействие между частицами дисперсной фазы;
- взаимодействие частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой [3].

По агрегатному состоянию классификация дисперсных систем, основанная на различии в агрегатном состоянии дисперсионной среды и дисперсной фазы, была предложена В. Оствальдом (см. таблицу) [3]. Сочетания трех видов агрегатного состояния позволяют выделить девять видов дисперсных систем. Но система газ в газе не образует агрегатов, а представляет собой гомогенную смесь, не имеющую поверхности раздела между фазами. Для краткости записи их принято обозначать дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние частиц дисперсной фазы, а знаменатель – на агрегатное состояние дисперсионной среды, например, для системы «газ в жидкости» принято обозначение Г/Ж.

Зигмонди упростил классификацию В. Оствальда, приняв в качестве классификационного признака лишь агрегатное состояние дисперсионной среды. В зависимости от природы дисперсионной среды золи подразделяют на твердые золи, аэрозоли и лиозоли.

Классификация дисперсных систем по степени дисперсности весьма условна, так как, с одной стороны, окружающие нас реальные системы полидисперсны, а с другой – в связи с явлениями агрегации, протекающими в коллоидных системах, размер содержащихся в ней частиц может меняться. Таким образом, одну и ту же систему в разное время ее существования придется относить к различным классам. Системы с одинаковыми по размерам частицами дисперсной фазы называются монодисперсными, а с неодинаковыми по размеру частицами – полидисперсными [3, 8, 9, 22].

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Агрегатное состояние дисперсионной среды	Тип системы	Агрегатное состояние дисперсионной фазы	Условное обозначение системы	Система
Газ	Аэрозоль	Газ	Г/Г	Отсутствует
		Жидкость	Ж/Г	Туман, облака
		Твердое тело	Т/Г	Дым, пыль
Жидкость	Лиозоль	Газ	Г/Ж	Пена
		Жидкость	Ж/Ж ₂	Эмульсии (эмульсоид): молоко, маргарин, нефть, крем
		Твердое тело	Т/Ж	Суспензии (суспензоид) пудры, ил, взвесь, паста...
Твердое тело	Солидозоль	Газ	Г/Г	Пористые тела (твердая пена): пемза, хлеб, сыр, пенопласты
		Жидкость	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, грунт, почва, гели, студни, твердые эмульсии (жемчуг)
Твердое тело		Твердое тело	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: бетон, композиционные материалы; минералы, сплавы....

Различают три класса дисперсных гетерогенных систем, отличающихся размерами частиц дисперсной фазы (a):

- *грубодисперсные* системы, $a > 10^{-5}$ м;
- *микроретерогенные* системы, $10^{-7} < a < 10^{-5}$ м;
- *ультрамикроретерогенные* системы, $10^{-9} < a < 10^{-7}$ м.

Ультрамикроретерогенные системы также называют коллоидными, или золями. К микроретерогенным системам относят суспензии, эмульсии, пены и порошки. Наиболее распространенными грубодисперсными системами являются системы «твердое – газ», например песок.

Согласно классификации *по взаимодействию частиц дисперсной фазы* между собой дисперсные системы разделяются на свободнодисперсные и связанодисперсные [1, 8, 9, 23].

К свободнодисперсным системам относятся бесструктурные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную сетку и способны независимо перемещаться в дисперсионной среде под влиянием броуновского движения или силы тяжести. Такие системы обладают свойствами, характерными для обычных жидкостей. К ним относятся лиозоли, достаточно разбавленные суспензии и эмульсии, а также аэрозоли.

В связанодисперсных системах частицы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил и образуют в дисперсионной среде своеобразные структуры. Частицы, образующие такие структуры, очевидно, не способны к взаимному перемещению и могут совершать лишь колебательные движения. К таким системам относятся гели, концентрированные суспензии (пасты), концентрированные эмульсии и пены, а также порошки [3].

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

Гели могут образоваться при коагуляции зелей, 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 – 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 неустойчивы и подвержены 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.

Классификация дисперсных систем по взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды приемлема только для систем с жидкой дисперсионной средой [3]. Различают два класса коллоидных систем: лиофильные и лиофобные системы.

Леофильными коллоидными системами являются такие системы, в которых частицы дисперсной фазы прочно связывают большое количество молекул растворителя и также прочно удерживают их, если коллоид выделяется из раствора. Леофильные системы (растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)) образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Так, при помещении кусочка сухого желатина или крахмала (состояние геля) в воду через некоторое время в результате гидратации геля образуется коллоидный раствор (золь) [14].

К лиофобным коллоидам (золям) 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.

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.

Образование и структура мицеллы

Мицеллы – частицы в коллоидных системах, состоящие из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя. Схема строения мицеллы представлена на рисунке [1, 3, 9].

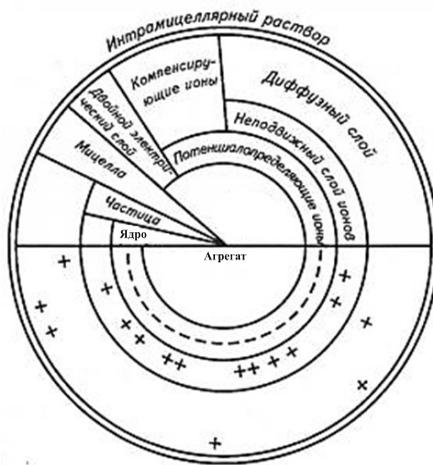


Схема строения коллоидной мицеллы (по Н.И. Горбунову)

Формула мицеллы гидрофобных зелей показывает химический состав и структуру комплекса [18].

Частица лиофобного зеля имеет сложное строение. В центре частицы находится агрегат, представляющий собой скопление большого количества молекул или атомов практически нерастворимого в растворителе вещества. Ионы, адсорбированные на поверхности агрегата, называются потенциалобразующими. Выбор потенциалопределяющего иона проводится с учетом избирательности адсорбции на поверхности агрегата (микрофазы). Согласно правилу Панета – Фаянса – Пескова потенциалобразующие ионы способны достраивать кристаллическую решетку агрегата, т. е. входят в ее состав. Они изоморфны или образуют малорастворимое соединение с ионами, составляющими кристаллическую решетку, и находятся в системе в избытке. Следует отметить, что помимо потенциалопределяющих ионов на твердой фазе хорошо адсорбируются поверхностно-активные вещества (ПАВ) и их ионы [18]. Отметим, что изоморфизм – это способность частиц, имеющих одинаковый размер, замещать друг друга.

Агрегат, состоящий из электронейтральных молекул и атомов с прочно адсорбированными на его поверхности потенциалопределяющими ионами, называется ядром мицеллы и имеет заряд, соответствующий суммарному заряду потенциалопределяющих ионов [14].

Под действием электростатических сил притяжения к заряженной поверхности ядра притягиваются противоположно заряженные ионы, которые, так же как и потенциалопределяющие ионы, в растворе находятся в избытке. Слой противоионов состоит из двух качественно неодинаковых слоев. Первый слой состоит из противоионов, находящихся под максимальным воздействием электрического поля потенциалопределяющих ионов, а поэтому и менее подвижных. Второй слой состоит из противоионов, удаленных от поверхности ядра, а поэтому более подвижных, поэтому этот слой ионов называют подвижным, или диффузионным. Слой потенциалобразующих ионов и противоионов, прочно связанных с ними, называется адсорбционным.

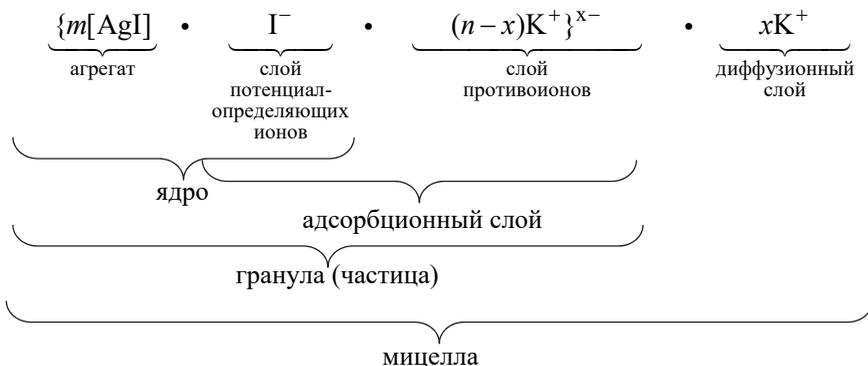
Совокупность агрегата с адсорбционным слоем представляет собой коллоидную частицу (или гранулу), заряд которой определяется зарядом потенциалопределяющих ионов. Гранула вместе с противоионами диффузионного слоя, которые нейтрализуют ее заряд, образует мицеллу. Мицелла, так же как и атом или молекула вещества, электрически нейтральна.

Строение структурной единицы лиофобных коллоидов – мицеллы может быть показано схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава.

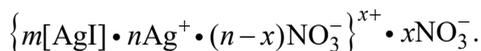
Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере гидрозоля иодида серебра (AgI), получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра (AgNO₃) и иодида калия (KI):



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



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



Как правило, количество молекул, образующих агрегат (m), намного больше числа потенциалобразующих ионов (n), прочно адсорбированных на поверхности агрегата ($m \gg n$).

Получаемый в этом случае золь иодида серебра менее устойчив, чем золь, полученный в избытке иодида калия. Это объясняется тем, что иодид-ионы адсорбируются на поверхности агрегата сильнее, чем катионы серебра.

Следует отметить, что золи бромида и хлорида серебра менее устойчивы, так как растворимость этих соединений несколько выше иодида серебра. Растворимость иодида, бромида и хлорида серебра в воде при 20 °С соответственно равна $9,7 \cdot 10^{-9}$; $6,6 \cdot 10^{-7}$; $1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л [3].

Лиофобные коллоиды обладают очень высокой поверхностной энергией и поэтому являются термодинамически неустойчивыми.

В лиофильных золях мицелла представляет собой ассоциат молекул (агрегаты, состоящие из десятка и сотен амфильных 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 (ПАВ) в растворе, при которой в системе образуются устойчивые мицеллы, находящиеся в равновесии с неассоциированными молекулами поверхностно-активного вещества, называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) [14].

Методы получения дисперсных систем

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. По способу достижения коллоидной степени дисперсности различают методы *диспергационные* и *конденсационные* [1, 3, 7, 8, 9, 22, 23].

Диспергационные методы (от лат. *dispergire* – измельчать) – это получение частиц дисперсной фазы путем дробления более крупных частиц.

Конденсационные методы (от лат. *condensare* – укрупнять) – это получение частиц дисперсной фазы путем объединения атомов, молекул, ионов.

В некоторых случаях образование коллоидных систем может происходить в результате самопроизвольного диспергирования дисперсной фазы в дисперсионной среде [3]. Такой метод получения коллоидных систем называется пептизацией. Следует отметить, что методом пептизации можно получить только свежеприготовленные системы.

Основными условиями получения коллоидных систем являются нерастворимость или достаточно малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде, наличие в системе веществ, способных стабилизировать образующиеся частицы, а в случае конденсационных методов и замедлять (приостанавливать) их рост. Такими веществами могут быть как чужеродные вещества, специально вводимые в систему, так и соединения, образующиеся при взаимодействии дисперсной фазы с дисперсионной средой.

Диспергационные методы – механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы над системой. В результате твердые тела раздавливаются, истираются, дробятся или расщепляются, причем характерно это не только для лабораторных или промышленных условий, но и для процессов диспергирования, происходящих в природе. Применением диспергационных методов достичь весьма высокой дисперсности обычно не удастся. Системы с размерами частиц порядка $10^{-8} \dots 10^{-9}$ м получают конденсационными методами [3, 8, 23].

В основе *конденсационных методов* лежат процессы возникновения новой фазы путем соединения молекул, ионов или атомов в гомогенной среде. Эти методы можно подразделить на физические и химические.

Физическая конденсация

Важнейшие физические методы получения дисперсных систем – конденсация из паров и замена растворителя. В отличие от метода конденсации паров (изменение температуры) в методе замены растворителя изменяют состав среды. Так, если насыщенный молекулярный раствор серы в этиловом спирте влить в большой объем воды, то полученный раствор в спиртоводной смеси оказывается уже перенасыщен-

ным. Перенасыщение приведет к агрегированию молекул серы с образованием частиц новой фазы – дисперсной. Методом замены растворителя получают золи серы, фосфора, мышьяка, канифоли, ацетилцеллюлозы и многих органических веществ путем вливания спиртовых или ацетоновых растворов этих веществ в воду [12].

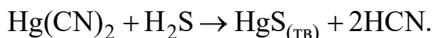
Химическая конденсация

При *химической конденсации* вещество дисперсной фазы образуется в результате химических реакций всех известных типов, протекающих с образованием малорастворимых соединений. Это реакции обмена, восстановления, окисления, гидролиза, нейтрализации и т. д.

Получение лиофобных зольей в результате обменных реакций наиболее часто встречается на практике. Например, получение зольей йодида серебра и сульфида мышьяка:

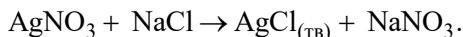
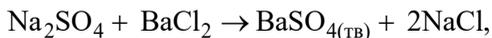


Интересно, что реакции обмена дают возможность получать золи в органических растворителях. В частности, хорошо изучена реакция получения золя сульфида ртути:



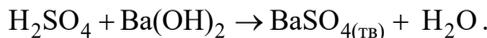
Ее проводят растворением цианида ртути(II) ($\text{Hg}(\text{CN})_2$) в метиловом, этиловом или пропиловом спирте и пропусканием через полученный раствор сероводорода.

В аналитической химии при проведении качественного и количественного анализа используются реакции, где анализируемый компонент образует осадки в виде сульфата бария или хлорида серебра:



В определенных условиях они приводят к получению почти прозрачных, слегка мутноватых зольей, из которых в дальнейшем могут выпасть осадки.

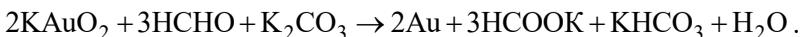
Золь сульфата бария, как, впрочем, и некоторых других лиофобных зольей, можно получить нейтрализацией кислых растворов (H_2SO_4) щелочными ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), или наоборот:



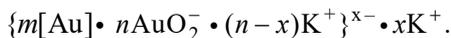
Получение золья золота *путем восстановления* аурата калия формальдегидом, согласно методу Зигмонди, происходит в две стадии. На первой стадии при взаимодействии золотохлористоводородной кислоты (тетрахлораурата(III) водорода, $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и карбоната калия (K_2CO_3) в водном растворе образуется аурат калия (KAuO_2):



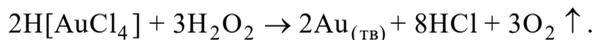
Полученный раствор нагревают и к нему по каплям добавляют слабый раствор формальдегида (HCHO):



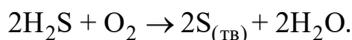
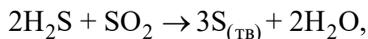
Получается золь золота красного цвета, мицеллу которого можно представить формулой



Золь золота можно получить, если в качестве восстановителя использовать пероксид водорода:

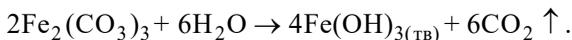
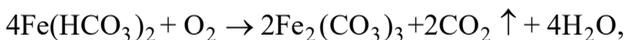


Наряду с восстановительными процессами в природе широко распространены процессы окисления. Например, образование золья серы в гидротермальных водах происходит за счет окисления сероводорода, образующегося в результате дифференциации магмы при ее извержении, сернистым газом или кислородом:

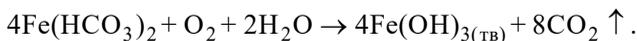


Другим примером, имеющим место в природных поверхностных и подземных водах, может служить процесс окисления водорастворимых

соединений двухвалентного железа ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$) до трехвалентного ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$) с последующим гидролизом образующихся солей:



Суммарно протекающий в две стадии процесс образования гидроксида железа(III), можно описать следующим уравнением:

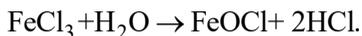


Получающийся золь гидроксида железа(III) придает красно-коричневую окраску природным водам и зонально отлагается в нижних слоях почвы.

Золь гидроксида железа(III) можно получить и в лабораторных условиях путем добавления хлорида железа(III) (FeCl_3) в кипящую воду:



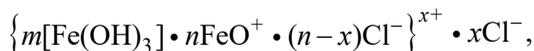
Под воздействием температуры процесс гидролиза усиливается, и в результате кипячения из системы удаляются пары соляной кислоты (HCl). Стабилизатором в этом случае может выступать оксихлорид железа(III) (FeOCl), который образуется в результате неполного гидролиза FeCl_3 :



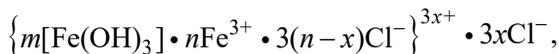
Если получать золь гидроксида железа(III) путем удаления HCl диализом, то роль стабилизатора золя может выполнять и сам хлорид железа(III).

Учитывая, что образующийся золь гидроксида железа(III) на своей поверхности содержит значительное количество гидроксильных групп (OH^-), способных адсорбировать катион водорода, то стабилизатором может выступать хлороводород (HCl).

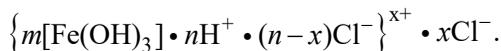
Таким образом, мицелла золя гидроксида железа(III) в зависимости от того, какое химическое соединение является стабилизатором, может быть выражена формулами:



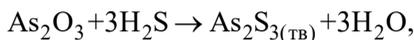
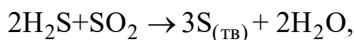
или



или



Следует отметить, что образующиеся лиозоли более устойчивы, если в процессе их получения не образуется индифферентных электролитов, которые дестабилизируют систему. В связи с этим такие реакции, как



предпочтительнее в получении устойчивых коллоидных систем, чем, например, реакция [3]



Метод пептизации

Пептизацией называют переход в коллоидный раствор осадка, образовавшегося при коагуляции [3, 7–9]. Пептизация может происходить в результате промывания осадка или под воздействием специальных веществ – пептизаторов. При этом из осадка удаляются коагулирующие ионы, или пептизатор адсорбируется коллоидными частицами осадка, что ведет к образованию двойных электрических слоев или сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц и к преодолению благодаря им сил сцепления между частицами. Ставшие свободными частицы под влиянием теплового движения распределяются равномерно в объеме жидкости.

В отдельных случаях твердое тело или жидкость могут самопроизвольно диспергироваться в жидкой среде с образованием двухфазной, но термодинамически устойчивой коллоидной или микрогетерогенной системы [3]. К таким системам относятся критические эмульсии, возникающие спонтанно при температурах, близких к критическим, например, высокодисперсные золи парафина в углеводородах. Эти системы могут существовать длительное время без заметных изменений.

1.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Золя бромида серебра получен смешиванием 180 мл 0,96 М раствора бромида калия (KBr) и 250 мл 0,8 М раствора нитрата серебра (AgNO_3). Определить знак заряда частицы полученного золя и написать формулы его мицеллы [20].

Решение

Для ответа на вопрос, какой заряд будет иметь коллоидная частица золя бромида серебра, необходимо определить, какой из реагентов был взят в избытке.

Количество вещества бромида калия и нитрата серебра в молях (n) рассчитываем по формуле [15]

$$n = C_M V,$$

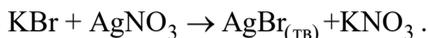
где C_M – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л; V – объем раствора, л.

$$n(\text{KBr}) = 0,96 \text{ моль/л} \cdot 0,18 \text{ л} = 0,173 \text{ моля},$$

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,8 \text{ моль/л} \cdot 0,25 \text{ л} = 0,200 \text{ моля},$$

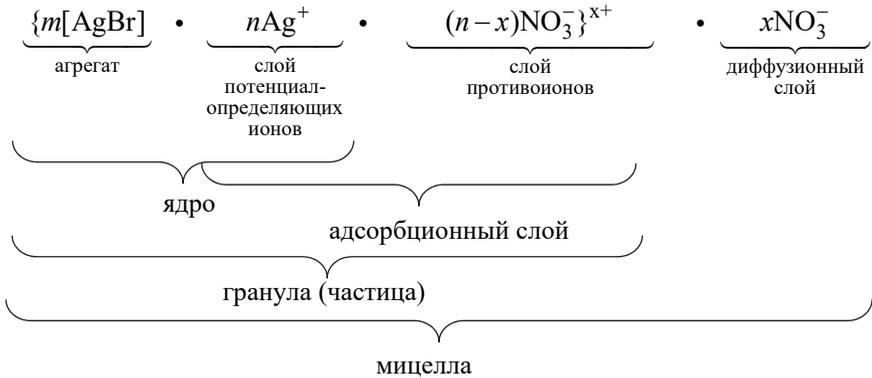
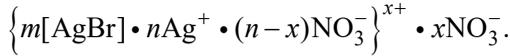
так как количество молей нитрата серебра больше, чем иодида калия, следовательно, нитрат серебра взят в избытке.

Взаимодействие реагентов протекает согласно реакции



Бромид серебра – малорастворимое соединение, он будет образовывать ядро мицеллы – $m[\text{AgBr}]$. Так как в избытке находится раствор азотнокислого серебра (AgNO_3), при диссоциации которого образуются ионы серебра (Ag^+) и нитрат-ионы (NO_3^-), то агрегат на своей поверхности будет адсорбировать ионы серебра (Ag^+). Согласно правилу Панета – Фаянса «на поверхности агрегата адсорбируются только те ионы, которые входят в состав агрегата, способны достраивать кристаллическую решетку агрегата, образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата, изоморфны с ионами агрегата и содержатся в некотором избытке». Эти ионы являются потенциалобразующими ионы и они будут определять заряд гранулы. Таким образом, гранула будет иметь положительный заряд. Нитрат-ионы (NO_3^-) будут ком-

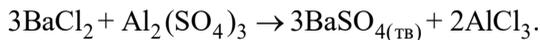
пенсировать ее заряд, образуя два слоя противоионов, один из которых $(n-x)(\text{NO}_3^-)$ – количество противоионов в неподвижном слое, а другой $x(\text{NO}_3^-)$ – количество ионов в диффузионном слое. Образующаяся мицелла золя бромида серебра электронейтральна и схематически её можно представить следующим образом:



Задача 2. Какой объем 0,002 н. раствора хлорида бария (BaCl_2) надо добавить к 0,03 л 0,0006 н. раствора сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), чтобы получить золь сульфата бария (BaSO_4), частицы которого имели бы положительный заряд. Напишите формулу мицеллы золя сульфата бария [20].

Решение

Золь BaSO_4 образуется при взаимодействии растворов хлорида бария и сульфата алюминия:



Если бы вещества взаимодействовали в эквимольных количествах, тогда согласно следствию закона эквивалентов объем 0,002 н. раствора BaCl_2 можно рассчитать следующим образом [15]:

$$V(\text{BaCl}_2) = \frac{C_3(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)V(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{C_3(\text{BaCl}_2)}.$$

Подставляя значения концентраций и объемов реагентов, проводим расчет:

$$V(\text{BaCl}_2) = \frac{0,0006 \text{ моль-экв/л} \cdot 0,03 \text{ л}}{0,002 \text{ моль-экв/л}} =$$

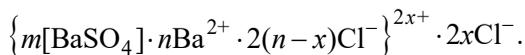
$$= \frac{6 \cdot 10^{-4} \text{ моль-экв/л} \cdot 3 \cdot 10^{-2} \text{ л}}{2 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв/л}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 9 \text{ мл.}$$

Для получения положительно заряженных частиц золя BaSO_4 в растворе должен быть избыток BaCl_2 , так как при диссоциации этого вещества



образуются ионы бария (Ba^{2+}), которые согласно правилу Панета-Фаянса достраивают кристаллическую решетку агрегата.

Следовательно, нужно взять более 9 мл 0,002 н. раствора BaCl_2 , чтобы частицы золя BaSO_4 имели положительный заряд. Формула мицеллы образующегося золя:



1.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ [20, 25]

1. Золь BaSO_4 получен смешиванием некоторых объемов одинаковой концентрации $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 . Напишите формулу мицеллы, если в электрическом поле гранула перемещается к аноду. Какой электролит взят в избытке?

2. В каком объемном отношении следует смешать 0,029 %-й раствор NaCl ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) и 0,001 н. раствор AgNO_3 , чтобы получить отрицательно заряженные частицы золя AgCl ? Напишите формулу мицеллы.

3. Напишите формулу мицеллы, если в растворе при образовании золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ присутствуют ионы Fe^{+3} и Cl^- . Укажите знак заряда гранулы.

4. Золь AgI получен смешиванием 8 см^3 $0,05 \text{ М}$ раствора KI и 10 см^3 $0,02 \text{ М}$ раствора AgNO_3 . Напишите формулу образовавшейся мицеллы и объясните, к какому электроду будет двигаться гранула в электрическом поле.

5. В каком порядке следует сливать растворы CdCl_2 и Na_2S , чтобы получить коллоидную систему с частицами, имеющими положительные электрические заряды? Напишите формулу мицеллы.

6. В каком порядке следует сливать растворы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и K_2S , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими отрицательные электрические заряды? Напишите формулу мицеллы.

7. Для получения золя AgCl смешали 10 см^3 $0,02 \text{ н.}$ раствора KCl и 10 см^3 $0,05 \text{ н.}$ раствора AgNO_3 . Напишите формулу мицеллы этого золя и укажите направление движения частиц при электрофорезе.

8. Золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ получен смешиванием равных объемов растворов AlCl_3 и NaOH. Напишите формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы движутся к катоду?

9. Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен гидролизом FeCl_3 . Напишите формулу мицеллы, если считать, что стабилизатором золя является оксихлорид железа.

10. Золь $\text{Cd}(\text{OH})_2$ получен смешиванием равных объемов растворов CdCl_2 и NaOH. Напишите формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если частицы движутся к катоду?

11. После неполного титрования раствора KBr раствором AgNO_3 образуется коллоидный раствор. Запишите уравнение реакции получения коллоидного раствора и схему строения мицеллы.

12. Напишите схему строения мицеллы карбоната кальция, полученного при взаимодействии 20 см^3 $0,005 \text{ М}$ раствора нитрата кальция с 25 см^3 $0,002 \text{ М}$ раствора карбоната натрия. Укажите направление движения частиц при электрофорезе.

13. Напишите схему строения мицеллы золя кремниевой кислоты, полученного при взаимодействии 10 см^3 раствора силиката натрия с 10 см^3 раствора соляной кислоты равной молярной концентрации. Укажите направление движения частиц при электрофорезе.

14. 1 см^3 20 \% -го раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ разбавили водой до 10 см^3 . К этому разбавленному раствору добавили при взбалтывании $0,02 \text{ см}^3$ 30 \% -го раствора AlCl_3 . Образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия. Запишите уравнение реакции получения коллоидного раствора и схему строения мицеллы.

15. К 1 см^3 1,5 %-го раствора KMnO_4 в пробирке добавили 10 см^3 воды. По каплям внесли $0,5 \text{ см}^3$ 1 %-го раствора тиосульфата натрия. Запишите окислительно-восстановительную реакцию получения золя оксида марганца(IV) и схему строения мицеллы.

16. Напишите схему строения мицеллы гидроксида хрома(III), полученного при добавлении к 20 см^3 0,01 М раствора сульфата хрома(III) 2 см^3 0,02 М раствора гидроксида натрия. Запишите уравнение реакции получения коллоидного раствора и схему строения мицеллы. Укажите направление движения коллоидных частиц при электрофорезе.

17. Золь сернокислого серебра получен смешиванием равных объемов растворов AgNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Напишите формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к катоду?

18. Составьте схему строения мицеллы сульфата бария, полученного при смешивании 1 дм^3 0,0001 н. раствора BaCl_2 с таким же объемом 0,001 н. раствора H_2SO_4 . Ответ поясните.

19. При действии на свежесажженный осадок гидроксида железа(III) хлоридом железа(III) получают гидрозоль гидроксида железа(III). Какой заряд будет иметь гранула и каково строение мицеллы?

20. Составьте схему строения мицеллы гидрозоля бромида серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора азотнокислого серебра с избытком раствора бромида калия. Как изменится строение мицеллы, если гидрозоль бромида серебра получать при взаимодействии сильноразбавленного раствора бромида калия с раствором азотнокислого серебра, взятым в избытке?

Практическое занятие

Получение лиофобных золь и гелей методом химической конденсации [11–12, 14, 18, 27]

Цель работы: приготовить коллоидные растворы и гели, подтвердить коллоидную природу полученных растворов, написать формулы мицелл.

Материалы и оборудование: груша резиновая без наконечника – 1 шт.; нагревательная платформа – 1 шт.; палочка стеклянная – 1 шт.; пипетка с делением вместимостью 1 мл – 1 шт.; пипетка с делением вместимостью 1 мл, 5 мл; пробирка стеклянная с делениями вместимостью 5 мл – 1 шт.; пробирки стеклянные вместимостью от 10 до

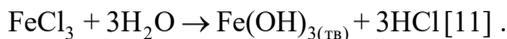
20 мл – 12 шт.; колба коническая из термостойкого стекла емкостью 50 мл – 1 шт.; штатив для пробирок – 1шт.; вода дистиллированная; 0,1 %-й раствор гексацианоферрата(II) калия ($K_4[Fe(CN)_6]$); 10 %-й раствор гидроксида натрия (NaOH) или калия (KOH); 1,5%-й раствор перманганата калия ($KMnO_4$); 10 %-й раствор силиката натрия (Na_2SiO_3); 10 %-й раствор соляной кислоты (HCl); 10 %-й раствор сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3$); 1 %-й раствор сульфата меди(II) ($CuSO_4$); 2%-й раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$); 2 %-й раствор хлорида железа(III) ($FeCl_3$).

Порядок выполнения

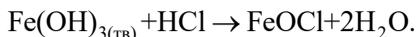
Опыт 1. Получение золя гидроксида железа(III)

К 50 мл кипящей дистиллированной воды по частям прилить 10 мл 2 %-го раствора $FeCl_3$.

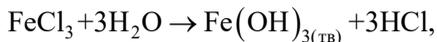
Реакция получения гидроксида железа(III) при нагревании идет по схеме



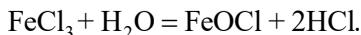
Поверхностные молекулы агрегата взаимодействуют с образующейся в процессе гидролиза соляной кислотой:



После нескольких минут кипячения получают прозрачный золь гидроксида железа(III) интенсивного красно-коричневого цвета. Строение мицеллы золя зависит от условий получения. Гидролиз может быть как полный



так и неполный

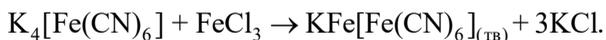


Известно [18], что при кипячении раствора удаляются пары соляной кислоты и стабилизатором считается оксихлорид железа(III).

Аналогичный опыт проделайте с холодной водой.

Опыт 2. Получение золь берлинской лазури

Золи берлинской лазури получают при взаимодействии гексацианоферрата(II) калия с хлоридом железа(III)

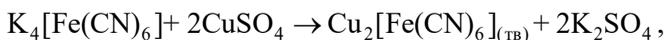


К 2 мл 0,1 %-го раствора гексацианоферрата(II) калия прибавить 3-4 капли 2 %-го раствора хлорида железа(III). Получают золь темно-синего цвета.

К 1 мл 2 %-го раствора хлорида железа(III) при взбалтывании добавить 2-3 капли 0,1 %-го раствора гексацианоферрата(II) калия. Получается золь зеленого цвета.

Опыт 3. Получение золя железосинеродистой меди(II)

К 2 мл 0,1 %-го раствора гексацианоферрата(II) калия прибавить по каплям 1 %-й раствор сульфата меди. Получают золь железосинеродистой меди ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)



окрашенный в коричнево-красный цвет.

Опыт 4. Получение золя оксида марганца(IV)

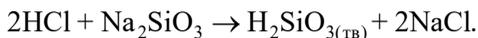
К 3 мл 1,5 %-го раствора перманганата калия прилить 10 мл дистиллированной воды и добавить 5-6 капель 2 %-го раствора тиосульфата натрия. В результате реакции [27]



образуется золь красно-вишневого цвета.

Опыт 5. Получение геля кремниевой кислоты [11]

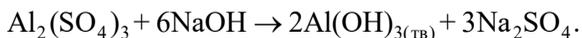
В пробирку внести 1 мл 10 %-го раствора соляной кислоты и при встряхивании добавить 2-3 мл 10 %-го раствора силиката натрия



Понаблюдайте в течение некоторого времени за раствором в пробирке. Отметьте изменения.

Опыт 6. Получение геля гидроксида алюминия [11]

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



Понаблюдайте в течение некоторого времени за раствором в пробирке. Отметьте изменения.

В отчете для всех полученных золей укажите способ получения и механизм реакции образования золя; отметьте цвет полученного золя, напишите формулу мицеллы образующегося золя, покажите заряд гранулы, объясните его коллоидную природу.

Вопросы и задания к практическому занятию

1. Дайте определения понятиям: золь, мицелла, коллоидный раствор, дисперсная система.
2. Что такое дисперсность? Приведите примеры.
3. То такое дисперсная фаза? Чем она характеризуется?
4. Что такое дисперсионная среда?
5. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию и степени дисперсности.
6. Классификация коллоидных систем по степени взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.
7. Строение мицеллы: покажите на примере. Дайте характеристику составных частей мицеллы. Чем определяется заряд частицы (гранулы) мицеллы?
8. Что такое лиофильные и лиофобные золи? Что общего и в чем их отличие?
9. Какими методами можно получить золи? Приведите примеры.
10. На примере получения золей берлинской лазури поясните, чем определяется заряд гранулы?
11. Почему в холодной воде не происходит образования золя гидроксида железа(III)?
12. Чем определяется строение мицеллы золя гидроксида железа(III).
13. Поясните, какие золи через некоторое время застудневают и переходят в гель.
14. Предложите способы стабилизации золя кремневой кислоты.
15. Предложите способы стабилизации золя гидроксида алюминия.
16. Как можно ускорить или замедлить процесс перехода золя в гель?
17. Перечислите наиболее важные признаки веществ, способных образовывать гели.

2. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Известно [1, 3, 7–9, 22, 23], что коллоидные растворы являются термодинамически неустойчивыми системами. Причина их неустойчивости – большая межфазная поверхность, характеризующаяся энергией Гиббса. Поэтому в коллоидных растворах процессы, приводящие к уменьшению поверхности раздела фаз, а следовательно, и поверхностной энергии, протекают самопроизвольно и приводят к агрегации частиц.

Почему же коллоидные растворы, являющиеся термодинамически неустойчивыми системами, обладают способностью сохранять в течение определенного времени, иногда длительного, свое состояние и свойства неизменными [7]?

Для понимания этой способности необходимо рассмотреть баланс сил, действующих на коллоидную частицу.

С одной стороны, на коллоидную частицу действуют силы молекулярного притяжения, приводящие к агрегации частиц. Эти силы действуют на расстояниях, соизмеримых с размерами коллоидных частиц. С другой – в результате броуновского движения этих частиц при их сближении может произойти перекрытие диффузных слоев, приводящее к перераспределению зарядов. Между коллоидными частицами начинают действовать силы электростатического отталкивания. Очевидно, что расстояние, на котором проявляется электростатическое отталкивание, зависит от толщины диффузного слоя. При большой толщине диффузных слоев их перекрытие и электростатическое отталкивание проявляются на расстояниях, при которых молекулярное притяжение слабое, и коллоидные частицы не притягиваются друг к другу. Напротив, при малых толщинах диффузных слоев частицы сближаются

ся до расстояний, на которых молекулярное притяжение настолько велико, что наблюдается их слипание (агрегация).

Под устойчивостью дисперсных систем, в том числе и коллоидных растворов, понимают способность их сохранять свое состояние и свойства неизменными в течение длительного времени.

Известный советский исследователь М.П. Песков показал, что для понимания динамики дисперсных систем важно различать два вида устойчивости: кинетическую (седиментационную) и агрегативную [3, 9, 23].

Кинетической, или седиментационной, устойчивостью называется способность системы сохранять равномерное распределение дисперсной фазы во всем объеме. Она определяется кинетическими свойствами частиц, их броуновским движением, которое имеет тепловую природу, а также силой тяжести частиц. Если размер частиц дисперсной фазы менее 1 мкм, то такая дисперсная система обладает высокой кинетической устойчивостью. В таких системах устанавливается седиментационное равновесие. При нарушении кинетической устойчивости происходит отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды.

Агрегативная устойчивость – это способность системы противостоять самопроизвольной коагуляции, связанной со стремлением дисперсной фазы снизить поверхностную энергию за счет уменьшения поверхности при объединении частиц. Следует иметь в виду, что при нарушении агрегативной устойчивости степень дисперсности, определяемая как отношение общей поверхности частиц дисперсной фазы к их суммарному объему (удельная поверхность), остается практически неизменной. В то же время степень дисперсности, определяемая как величина, равная обратному среднему диаметру кинетически активных частиц дисперсной фазы, уменьшается.

Факторы, определяющие агрегативную устойчивость дисперсных систем, представлены двумя группами: термодинамические и кинетические.

Поскольку движущей силой коагуляции является избыточная поверхностная энергия, к термодинамическим факторам устойчивости относят факторы, снижающие межфазное (поверхностное) натяжение. К *термодинамическим факторам* агрегативной устойчивости относятся: адсорбционно-молекулярный, электрический, энтропийный, а также расклинивающее давление [1, 9].

Адсорбционно-молекулярный фактор обусловлен уменьшением поверхностного натяжения при взаимодействии частиц со средой или

при адсорбции специально вводимых частиц стабилизатора, которые уменьшают свободную поверхностную энергию. Это приводит к повышению термодинамической устойчивости системы.

Разновидностью адсорбционно-молекулярного фактора является сольватация. Ее суть состоит в наличии вокруг коллоидных частиц тонких сольватных слоев из молекул растворителя, принадлежащих или ионам диффузной части двойного электрического слоя, или собственно поверхности частиц дисперсной фазы. В сольватных слоях под влиянием электрических полей двойного электрического слоя молекулы растворителя поляризуются еще сильнее и поэтому располагаются упорядоченно на поверхности частиц, приобретая особые свойства. Сольватные оболочки препятствуют слиянию частиц, обволакивая их [3, 23].

Следует отметить, что сольватный фактор проявляется при стабилизации как лиофобных, так и лиофильных золей. В лиофобных зольях сольватные оболочки образуются сольватными слоями ионов двойного электрического слоя (ДЭС) – адсорбционным и диффузионным. Например, золь иодида серебра, где гранула заряжена отрицательно, сольватная оболочка образована ионами йода и калия (рис. 2.1).

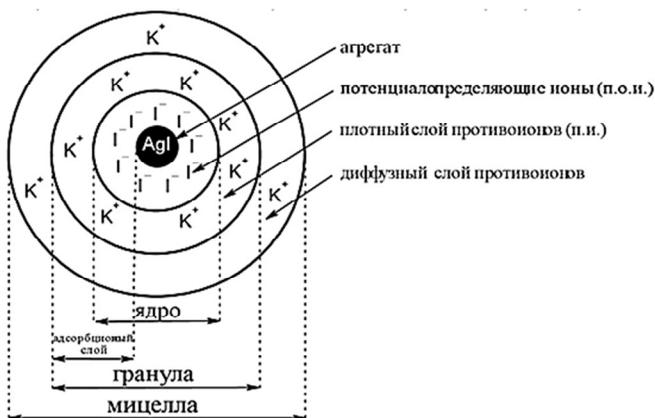


Рис. 2.1. Строение мицеллы золь иодида серебра

В случае лиофильных золей рассматривается два варианта формирования сольватных оболочек. Адсорбция происходит на поверхности макромолекул золь ионов, а значит, и образование двойного электрического слоя и формирование сольватных оболочек аналогично как у

частиц лиофобного золя, или молекулы растворителя (например, воды) взаимодействуют с полярными группами, входящими в состав молекул лиофильного золя, и между собой. Это приводит к образованию на поверхности частицы сплошной гидратной пленки как, например, у золя глобулярной частицы белка в присутствии хлорида натрия (NaCl) (рис. 2.2).

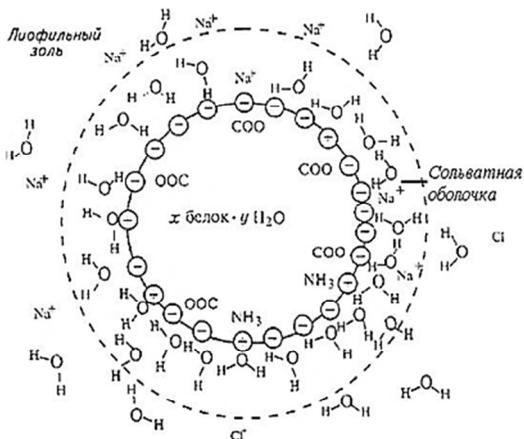


Рис. 2.2. Строение гидратной оболочки вокруг белковой молекулы в присутствии хлорида натрия

Электрический фактор обусловлен существованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз, что и является причиной устойчивости дисперсных систем. Хотя мицелла в целом электронейтральна, однако как коллоидные частицы, так и диффузионные слои имеют заряды. Наличие таких слоев препятствует сближению одноименно заряженных частиц, и между ними возникают силы отталкивания электростатической природы, возрастающие при увеличении потенциала поверхности частиц. Это происходит, если дисперсионной средой является вода или органическая кислородсодержащая полярная среда, например спирты, ацетон, а стабилизатором мицеллы служат ионы электролитов.

Сущность действия *энтропийного фактора* заключается в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению частиц дисперсной фазы по объему системы. Он проявляется главным образом в ультрамикрорегетерогенных системах, частицы которых участвуют в интенсивном броуновском движении.

Расклинивающее давление – это избыточное давление, возникающее в достаточно тонкой пленке (прослойке), которая разделяет две фазы. Расклинивающее давление стремится раздвинуть стороны прослойки изнутри. Оно действует по нормали к поверхности и возникает в термодинамически равновесной системе при условии, что ограничивающие пленку поверхностные слои начинают перекрываться, где возникает давление, способствующее сближению фаз (рис. 2.3) [9].

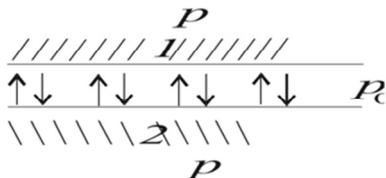


Рис. 2.3. Расклинивающее давление в прослойке между частицами золя (1 и 2)

Мерой расклинивающего давления служит разность между давлением на прослойку со стороны ограничивающих ее фаз и давлением фазы, из которой образовалась прослойка.

В золях расклинивающее давление обусловлено главным образом электрической и молекулярной составляющей, поэтому их совместное действие нередко отождествляют с расклинивающим давлением. Менее выражены в расклинивающем давлении структурная и адсорбционная составляющие, так как они способствуют изменению структуры и перераспределению концентрации [7].

Кинетические факторы (структурно-механический и гидродинамический) направлены на уменьшение скорости столкновения частиц и связаны в основном с гидродинамическими свойствами системы.

Действие *структурно-механического* фактора заключается в формировании на поверхности частиц дисперсной фазы упругой и механически прочной защитной пленки при адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений (ВМС), например таких, как желатин, казеин, белки, мыла, смолы (рис. 2.4).

Эти вещества делают поверхность частиц лиофильной. Такой способ стабилизации коллоидных систем называют коллоидной защитой, а используемые для стабилизации вещества – защитными коллоидами. Концентрируясь на поверхности частиц, они образуют гелеобразную пленку. Эти адсорбционные слои являются барьером на пути сближе-

ния частиц и препятствуют их коагуляции. Разрушение этой пленки требует затраты некоторой энергии и времени, поэтому данный фактор относят к группе кинетических факторов [3, 9, 22, 23].

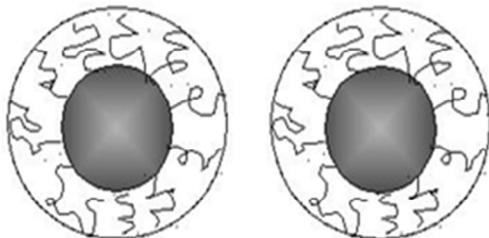


Рис. 2.4. Структурно-механический барьер частицы дисперсной фазы при стабилизации коллоидной системы ВМС

Действие *гидродинамического* фактора основано на повышении вязкости дисперсионной среды и изменении плотности частиц дисперсной фазы. Благодаря этим изменениям снижается скорость движения коагулирующих частиц и удаления дисперсионной среды из прослоек между ними [3].

Обычно агрегативная устойчивость системы обеспечивается сразу несколькими факторами. Особенно высокая устойчивость наблюдается при совместном действии термодинамических и кинетических факторов.

Нарушение агрегативной устойчивости приводит к явлению коагуляции.

Коагуляцией (от лат. *coagulatio* – свертывание, сгущение) называется потеря коллоидными системами агрегативной устойчивости. Коагуляция коллоидных растворов может быть вызвана воздействием различных факторов: концентрированием дисперсной фазы, механическим воздействием, изменением температуры, воздействием электрического и электромагнитного полей, добавлением электролитов и т. д. [3, 7, 9, 23].

При коагуляции коллоидных растворов происходит изменение размеров и числа кинетически активных частиц. Поэтому о коагуляции можно судить по изменению тех свойств, которые зависят от размеров и числа частиц дисперсной фазы. Процесс коагуляции можно разделить на две фазы: *скрытую и явную*.

Скрытой коагуляцией называется стадия агрегации, при которой не наблюдается каких-либо внешних изменений золя. О скрытой стадии судят по изменению таких свойств, как осмотическое давление, скорость диффузии, интенсивность броуновского движения, интенсивность светорассеяния, скорость электрофореза.

Явной коагуляцией называется такой процесс агрегации коллоидных частиц, который можно обнаружить невооруженным глазом. О явной коагуляции судят по изменению цвета, помутнению коллоидного раствора, выпадению осадка. Необходимо отметить, что начавшийся процесс агрегации коллоидных частиц золя, как правило, переходит в явную коагуляцию.

При разрушении золя наибольшее теоретическое и практическое значение имеет влияние электролитов.

В работах Г. Шульца, У. Гарди, Г. Пиктана, О. Линдера, Г. Френдлиха, Н.П. Пескова, А.В. Думанского, Г.А. Ребиндера, Б.В. Дерягина и других ученых приведен обширный экспериментальный материал, который позволил установить закономерности коагуляции электролитами. Эти закономерности известны под названием правил коагуляции электролитами [3, 23].

Любой сильный электролит, добавленный к золю в достаточном количестве, вызывает его коагуляцию. Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется *порогом коагуляции* (C_{Π} , ммоль/л, мг-экв/л) и рассчитывается по формуле

$$C_{\Pi} = \frac{C_{\text{эл}} V_{\text{эл}} \cdot 1000}{V},$$

где $C_{\text{эл}}$ – концентрация электролита, моль/л; $V_{\text{эл}}$ – объем электролита, мл; V_3 – объем золя, мл; V – объем системы, мл ($V = V_{\text{эл}} + V_3$).

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью* ($V_{\text{кс}}$):

$$V_{\text{кс}} = \frac{1}{C_{\Pi}}.$$

Чем меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая способность электролита.

Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы (гранулы). Этот ион называют *ионом-коагулянтом*.

Коагулирующая способность иона-коагулянта тем больше, чем больше заряд иона. Количественно эта закономерность описывается эмпирическим правилом Шульце – Гарди (или правилом значности): коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона, а коагулирующим действием обладает тот ион (противоион), который заряжен противоположно грануле.

Отношение коагулирующих способностей одно-, двух- и трехвалентных противоионов приближенно равно 1 : 60 : 700.

Коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше эффективный радиус иона. Коагулирующая способность органических ионов больше по сравнению с неорганическими. С увеличением радиуса иона возрастает его адсорбционная способность. Это связано с большой поляризуемостью таких ионов и, следовательно, с их способностью притягиваться поверхностью, состоящей из ионов или полярных молекул. Чем больше радиус иона, тем меньше (при одном и том же значении заряда) гидратация иона. Гидратация препятствует адсорбции иона, поскольку наличие гидратной оболочки уменьшает электрическое взаимодействие.

Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать среду, называют *лиотропными рядами*, или *рядами Гофмейстера* [3].

Одновалентные катионы можно поставить в следующий ряд по возрастающей адсорбционной способности: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. В этой же последовательности возрастает и их коагулирующая способность.

Для двухвалентных катионов этот ряд будет представлен следующими ионами: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$.

Одновалентные анионы по их возрастающей способности адсорбироваться располагаются в следующей последовательности:



Коагуляция под воздействием электролитов наступает не в изоэлектрической точке, когда ζ -потенциал равен нулю, а при уменьшении ζ -потенциала до некоторого значения, равного 25...40 мВ. Это значение ζ -потенциала называют критическим [3].

Виды коагуляции электролитами

При коагуляции лиофобных зольей электролитами различают концентрационную и нейтрализационную коагуляцию [3].

Концентрационная коагуляция происходит под действием индифферентных электролитов, т. е. электролитов, не способных к специфической адсорбции. В соответствии с правилом Панета–Фаянса ионы этих электролитов не могут быть потенциалопределяющими. Следовательно, добавление индифферентных электролитов не может изменить потенциал поверхности (φ_0), однако приводит к изменению толщины диффузного слоя [1, 5].

На диффузный слой мицеллы влияют только те ионы добавляемого электролита, заряд которых совпадает с зарядом противоионов мицеллы. Именно эти ионы сжимают ДЭС, что приводит к перемещению ионов из диффузного в адсорбционный слой, уменьшению ξ -потенциала и коагуляции. Так как причиной коагуляции является увеличение концентрации противоионов, она называется *концентрационной*.

Таким образом, добавление индифферентных электролитов вызывает сжатие ДЭС. Чем больше заряд противоиона, тем сильнее сжимается ДЭС.

Нейтрализационная (адсорбционная) коагуляция вызывается неиндифферентными электролитами, содержащими ионы, способные адсорбироваться твердой поверхностью агрегата мицеллы и нейтрализовать заряды потенциалобразующего слоя. Это приводит к снижению потенциала поверхности (φ_0) и величины ξ -потенциала. В результате ослабляются силы электростатического отталкивания и происходит слипание частиц.

Так как причиной коагуляции в данном случае является нейтрализация потенциалопределяющих ионов, такую коагуляцию называют *нейтрализационной*.

Для полной нейтрализации неиндифферентный электролит следует добавить в строго эквивалентном количестве. При избытке электролита происходит перезарядка коллоидных частиц (явление неправильных рядов). Перезарядка поверхности под влиянием неиндифферентного электролита сопровождается изменением знака термодинамического потенциала (φ_0).

Количество адсорбируемого вещества при специфической адсорбции повышается с увеличением заряда адсорбируемого иона. Поэтому вклад нейтрализационной коагуляции растет при переходе к электролитам с многовалентными ионами [1, 3, 5].

При добавлении к коллоидным растворам электролитов с многозарядными ионами наблюдается *чередование зон коагуляции*. Это явление сводится к тому, что при постепенном увеличении концентрации электролита вначале происходит явная коагуляция, а затем частицы полученного осадка снова переходят в золь. Этот переход объясняется перезарядкой частиц в результате адсорбции коагулирующих противоионов.

При коагуляции золью смесями электролитов наблюдают различные закономерности коагуляции: усиление коагулирующего действия (синергизм), суммирование коагулирующего действия (аддитивность), вычитание коагулирующего действия (антагонизм) (рис. 2.5) [3].

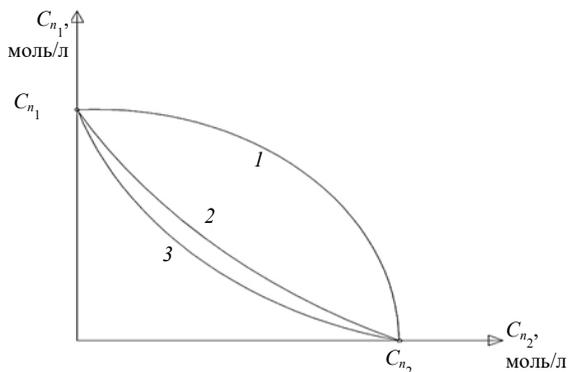


Рис. 2.5. Антагонизм и синергизм при коагулирующем действии электролитов:

1 – антагонизм; 2 – аддитивность; 3 – синергизм

Аддитивное действие электролитов (прямая 2) – электролиты действуют независимо друг от друга. Аддитивность наблюдается при сходстве коагулирующей способности обоих электролитов (т. е. когда они содержат противоионы одинаковой валентности). Антагонизм электролитов проявляется в том, что электролиты противодействуют друг другу и для коагуляции золя их нужно добавить больше, чем этого требуют правила аддитивности. Синергизм электролитов усиливает действие электролитов, поэтому для коагуляции их требуется меньше, чем регламентируется правилом аддитивности.

Если электролит в коллоидный раствор вводят не сразу, а небольшими порциями через определенные промежутки времени, наблюдается явление привыкания. *Привыканием называется повышение устойчивости золя к коагулирующему действию электролита при уменьшении скорости его поступления* [1, 3]. Так, например, коагуляция золя

сульфата мышьяка(III) (As_2S_3) с отрицательно заряженными частицами происходит, когда к 20 мл коллоидного раствора быстро добавляют 32 капли раствора хлорида бария ($BaCl_2$). Если же каждый день добавлять только по четыре капли раствора $BaCl_2$, то для коагуляции золя As_2S_3 необходимо уже 56 капель этого раствора [7].

При смешивании двух коллоидных растворов с разноименно заряженными частицами нередко происходит образование осадка, вызванного *взаимной коагуляцией*. Разноименно заряженные коллоиды вызывают коагуляцию друг друга только в том случае, когда суммарный заряд частиц одного золя нейтрализует суммарный заряд другого

2.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ [20]

Задача 1. Вычисление соотношения коагулирующей способности электролитов, имеющих разные заряды ионов-коагуляторов

Коагуляция золя сульфида мышьяка (As_2S_3) вызывается катионами. Пороги коагуляции для электролитов KNO_3 , $MgCl_2$ и $AlCl_3$ равны соответственно 50,0; 0,72 и 0,093 ммоль/л золя. Как соотносятся между собой коагулирующие способности электролитов, имеющих разные заряды ионов-коагуляторов?

Решение

Для коагуляции золя сульфида мышьяка используются электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются следующие ионы:



По условию задачи коагулирующим действием в этих электролитах обладают катионы, заряд которых изменяется от единицы (K^+) до трех (Al^{3+}). Известно [7], что коагулирующая способность ионов ($V_{кц}$) – величина, обратная порогу коагуляции ($C_{п}$):

$$V_{кц} = \frac{1}{C_{п}}.$$

Если коагулирующую способность однозарядного иона принимают равной единице, тогда коагулирующую способность иона большего заряда (S) можно рассчитать по формуле [20]

$$S = \frac{C_1}{C_{п}},$$

где C_1 и C_{Π} – пороги коагуляции одно- и n -зарядного иона соответственно.

Коагулирующие способности двухзарядного иона магния и трехзарядного иона алюминия соответственно будут равны:

$$S(\text{Mg}^{2+}) = \frac{50 \text{ ммоль/л}}{0,72 \text{ ммоль/л}} = 69,44; \quad S(\text{Al}^{3+}) = \frac{50 \text{ ммоль/л}}{0,093 \text{ ммоль/л}} = 537,63.$$

Таким образом, коагулирующие способности ионов калия, магния и алюминия между собой будут соотноситься как 1:69:538, что соответствует правилу Шульце–Гарди.

Правило Шульце–Гарди: коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы, причем его коагулирующая способность выражается тем выше, чем больше заряд.

Задача 2. Вычисление порога коагуляции электролита с учетом его концентрации

В каждую из трех колб налито по 0,01 л золя хлорида серебра (AgCl). Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л 1 М раствора нитрата натрия (NaNO_3), во вторую – 0,012 л 0,01 н. раствора нитрата кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), а в третью – 0,007 л 0,001 н. раствора нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). Вычислите пороги коагуляции электролитов, определите знак заряда частиц золя.

Решение

Минимальное количество электролита, прибавляемого к золю, которое может вызвать коагуляцию золя, называют порогом коагуляции.

Порог коагуляции (C_{Π} , ммоль-экв/л) рассчитывают по формуле [20]

$$C_{\Pi} = \frac{C_3 V_{\text{эл}} \cdot 1000}{V_3 + V_{\text{эл}}},$$

где C_3 – моль-эквивалентная концентрация электролита, моль-экв/л; $V_{\text{эл}}$ и V_3 – соответственно объем электролита и золя, л.

Согласно формуле пересчета молярной концентрации рассчитаем моль-эквивалентную концентрацию 1 М раствора нитрата натрия [15]:

$$C_3 = \frac{C_{\text{м}}}{f_{\text{ЭКВ}}}$$

Так как фактор эквивалентности нитрата натрия равен $f_{\text{экв}} = \frac{1}{1 \cdot 1} = 1$, значит, $C_3 = C_M = 1$ моль-экв/л.

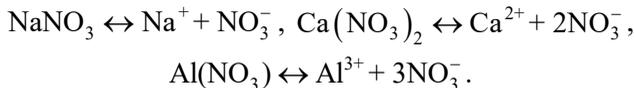
Рассчитываем пороги коагуляции добавленных к золю электролитов:

$$C_{\text{п}}(\text{NaNO}_3) = \frac{1 \text{ моль-экв/л} \cdot 0,002 \text{ л} \cdot 1000}{(0,01+0,002) \text{ л}} = 166,67 \text{ ммоль-экв/л},$$

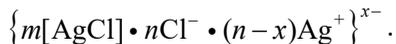
$$C_{\text{п}}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,01 \text{ моль-экв/л} \cdot 0,012 \text{ л} \cdot 1000}{(0,01+0,012) \text{ л}} = 5,45 \text{ ммоль-экв/л},$$

$$C_{\text{п}}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = \frac{0,001 \text{ моль-экв/л} \cdot 0,007 \text{ л} \cdot 1000}{(0,01+0,007) \text{ л}} = 0,41 \text{ ммоль-экв/л}.$$

Добавленные в качестве коагулянтов электролиты в растворе диссоциируют на ионы:



Каждый электролит содержит один и тот же нитрат-анион (NO_3^-) и катионы (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) разной зарядности. Так как значение порога коагуляции с увеличением заряда катиона изменяется, значит, коагулирующим действием в составе каждого электролита обладает катион. Согласно правилу Шульце–Гарди коагулирующим действием обладает ион, заряд которого противоположен заряду гранулы (частицы), следовательно, частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно. Исходя из вышесказанного образующуюся мицеллу хлорида серебра можно представить формулой



Ответ: $C_{\text{п}}(\text{NaNO}_3) = 166,67$ ммоль-экв/л; $C_{\text{п}}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 5,45$ ммоль-экв/л; $C_{\text{п}}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,41$ ммоль-экв/л. Заряд частицы золя (AgCl) – отрицательный.

2.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ [11, 20, 25]

1. Золь иодида серебра получен смешением равных объемов растворов иодида калия и нитрата серебра. Пороги коагуляции (ммоль/л) для различных электролитов имеют следующие значения: $C_{\text{п}}(\text{NaCl}) = 300$; $C_{\text{п}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20$; $C_{\text{п}}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 315$; $C_{\text{п}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,6$; $C_{\text{п}}(\text{AlCl}_3) = 320$. Какой из растворов (KI или AgNO_3) взят в большей концентрации для приготовления золя. Ответ поясните.

2. Пороги коагуляции электролитами для исследуемого золя оказались равными (ммоль/л): $C_{\text{п}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 290$; $C_{\text{п}}(\text{MgCl}_2) = 25$; $C_{\text{п}}(\text{AlCl}_3) = 0,5$; $C_{\text{п}}(\text{NaNO}_3) = 300$. Какие ионы из состава электролитов являются ионами коагуляторами. Ответ поясните.

3. К 5 см^3 золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для начала явной коагуляции необходимо добавить один из следующих растворов: 4 см^3 3 М раствора хлорида калия (KCl); $0,5 \text{ см}^3$ 0,01 н. раствора сульфата калия (KCl); $3,9 \text{ см}^3$ 0,0005 н. раствора гексацианоферрата(II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Вычислить порог коагуляции для этих электролитов. Во сколько раз коагулирующая способность $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ выше, чем у K_2SO_4 и KCl?

4. Коагуляция золя сульфида мышьяка(III) вызывается катионами. Пороги коагуляции для электролитов KNO_3 , MgCl_2 и AlCl_3 равны соответственно 50,0; 0,72 и 0,093 ммоль/л. Как соотносятся между собой коагулирующие силы ионов-коагуляторов разной валентности?

5. Золь хлорида серебра получен смешиванием равных объемов 0,0095 М раствора хлорида калия и 0,012 М раствора нитрата серебра. Какой из электролитов: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или MgSO_4 будет иметь наибольший порог коагуляции для данного золя?

6. Пороги коагуляции электролитов (ммоль/л) для гидрофобного золя оказались равны: $C_{\text{п}}(\text{KNO}_3) = 50,0$; $C_{\text{п}}(\text{MgSO}_4) = 0,810$; $C_{\text{п}}(\text{MgCl}_2) = 0,717$; $C_{\text{п}}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,095$; $C_{\text{п}}(\text{NaCl}) = 51,0$; $C_{\text{п}}(\text{AlCl}_3) = 0,093$. Определите знак заряда частиц золя и вычислите коагулирующую силу каждого иона-коагулятора.

7. В три колбы влили по 20 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для коагуляции золя потребовалось добавить в первую колбу 2,1 мл 1 М KCl; во вторую – 12,5 мл 0,1 н. Na_2SO_4 ; в третью – 7,4 мл 0,001 н. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Вычислить пороги коагуляции золя данными электролитами и определить заряд частиц золя.

8. Для золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ пороги коагуляции 0,1 моль/л растворов CaCl_2 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в среднем равны 21 ммоль/л. Растворы Na_2SO_4 и K_2CO_3 с концентрацией 0,1 моль/л также имеют близкие пороги коагуляции, в среднем 0,2 ммоль/л. Определите знак заряда коллоидной частицы и коагулирующую силу ионов-коагуляторов.

9. Пороги коагуляции золя сульфида мышьяка(III) для электролитов KNO_3 , MgCl_2 , AlCl_3 равны соответственно 50,0; 0,72 и 0,093 ммоль/л. Как соотносятся между собой коагулирующие силы ионов-коагуляторов различной валентности?

10. Гидрозоль AgCl получен путем смешивания равных объемов 0,008 М раствора KCl и 0,01 М раствора AgNO_3 . Какой из двух электролитов MgSO_4 или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ будет иметь больший порог коагуляции для данного золя?

11. Написать формулу мицеллы золя золота, стабилизированного KAuO_2 . У какого из электролитов: NaCl , BaCl_2 , FeCl_3 порог коагуляции будет иметь наименьшую величину?

12. Золь получен смешиванием одинаковых объемов 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,01 М раствора H_2SO_4 . Написать схему мицеллы и решить, для какого из приведенных электролитов будет больший порог коагуляции: KCl , Na_2SO_4 , AlCl_3 .

13. Вычислите порог коагуляции раствора сульфата натрия, если добавление 0,003 л 0,1 н. раствора Na_2SO_4 вызывает коагуляцию 0,015 л золя.

14. Привести схему мицеллы золя диоксида марганца(IV). Какой из приведенных электролитов: K_2SO_4 или AlCl_3 будет иметь меньший порог коагуляции?

15. В три колбы было налито по 100 см³ золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Чтобы вызвать коагуляцию золя, потребовалось добавить в первую колбу 10,5 см³ 1 М хлорида калия, во вторую 62,5 см³ 0,01 н. сульфата натрия, в третью 37,0 см³ 0,001н. фосфата натрия. Вычислить порог коагуляции каждого электролита и определить знак заряда частиц золя.

16. Пороги коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для электролитов KI и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответственно равны 10,0 и 0,195 ммоль/л. Во сколько раз коагулирующая способность бихромата калия больше, чем у иодида серебра?

17. Какой объем 0,0002 М раствора нитрата железа(III) требуется для коагуляции 0,025 л золя сульфида мышьяка, если порог коагуляции электролита равен 0,067 ммоль/л.

18. Золь хлорида серебра получен смешиванием равных объемов 0,0095 М раствора хлорида калия и 0,012 М раствора нитрата серебра.

Какой из электролитов: $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ или $MgSO_4$ будет иметь наибольший порог коагуляции для данного золя?

19. Пороги коагуляции электролитов (ммоль/л) для данного золя оказались равными: $C_n(KNO_3) = 50,0$; $C_n(MgCl_2) = 0,717$; $C_n(AlCl_3) = 0,093$; $C_n(NaCl) = 51,0$; $C_n(MgSO_4) = 0,810$; $C_n(Al(OH)_3) = 0,095$. Определить знак заряда частицы золя.

20. Пороги коагуляции электролитов для золя иодида серебра (ммоль/л) имеют следующие значения: $C_n(KCl) = 265,0$; $C_n(Ba(NO_3)_2) = 6,0$; $C_n(Al(NO_3)_3) = 0,067$; $C_n(KNO_3) = 260,0$; $C_n(Sr(NO_3)_2) = 7,0$. Определить знак заряда частиц данного золя и вычислить коагулирующую способность каждого из электролитов.

21. Золь кремниевой кислоты (H_2SiO_3) был получен взаимодействием растворов силиката калия (K_2SiO_3) и соляной кислоты (HCl). Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду? Какие ионы коагулянта вызовут коагуляцию образующегося золя.

22. Чтобы вызвать коагуляцию золя сульфида мышьяка(III) объемом 10 мл потребовалось: в первом случае прилить 0,25 мл 2 М раствора хлорида натрия; во втором – 1,3 мл 0,01 М раствора хлорида кальция; в третьем – 2,76 мл 0,001 М раствора хлорида алюминия. Чему равен порог коагуляции каждого электролита?

23. Коагуляция золя иодида серебра, частицы которого заряжены отрицательно, вызывается катионами добавляемых электролитов. Порог коагуляции $LiNO_3$ для этого золя равен 165 ммоль/л. Вычислите пороги $Ba(NO_3)_2$ $Al(NO_3)_3$ коагуляции для этого золя.

24. Как изменится порог коагуляции электролита для золя бромид серебра, частица которого заряжена положительно, если для коагуляции 0,1 л золя вместо 0,0015 л 0,1 н. раствора K_2SO_4 взять раствор $Fe(NO_3)_3$?

25. Определить порог коагуляции золя, если известно, что коагуляция наступает, когда к 10 мл золя добавляют 3 мл 0,01 М раствора электролита KCl ?

26. Порог коагуляции отрицательно заряженного гидрозоль As_2S_3 под действием KCl равен $4,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Рассчитайте пороги коагуляции, вызываемой следующими электролитами: K_2SO_4 , $MgCl_2$, $MgSO_4$, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$.

Практическое занятие

Синтез золя гидроксида железа(III) и изучение его коагуляции визуальным методом [14, 18]

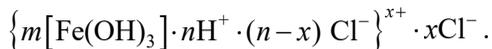
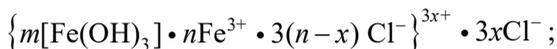
Цель работы: синтезировать золь гидроксида железа(III) конденсационным методом, определить пороги коагуляции электролитов и их коагулирующую способность, определить заряд гранулы золя.

Материалы и оборудование: бюретка вместимостью 25 мл – 3 шт.; колба коническая термостойкая вместимостью 250 мл; пипетка мерная без делений вместимостью 5 и 15 мл; пробирки без делений вместимостью 15...25 мл – 9 шт.; цилиндр мерный вместимостью 100 мл; 2 %-й раствор хлорида железа(III) (FeCl_3); 3 М раствор хлорида калия (KCl); 0,005 н. раствор сульфата калия (K_2SO_4); 0,001 н. раствор гексацианоферрата(II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Порядок выполнения

В конической колбе нагревают до кипения 85 мл дистиллированной воды. В кипящую воду по каплям приливают 15 мл 2 %-го раствора хлорида железа(III). После нескольких минут кипячения получают прозрачный золь гидроксида железа красно-коричневого цвета.

Метод получения золя основан на реакции гидролиза хлорида железа(III). Формулы мицелл образующегося при гидролизе золя гидроксида железа(III) можно представить в следующем виде [3]:



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

Далее в пробирку с золем из бюретки по каплям при тщательном перемешивании приливают раствор электролита. Фиксируют момент помутнения. Для каждого электролита проводят по три параллельных определения. Результат, полученный для раствора в первой пробирке, является ориентировочным. Во вторую и третью пробирку раствор

электролита приливается осторожно, и по полученным значениям проводятся расчеты.

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

Результаты определений

Значения порога коагуляции (C_p) золя гидроксида железа(III) рассчитываются по формуле

$$C_p = \frac{C_э V_{эл} \cdot 1000}{V_3 + V_{эл}},$$

где $C_{эл}$ – концентрация электролита, моль-экв/л; V_3 – объем золя, мл; $V_{эл}$ – объем электролита, мл.

По полученным значениям порогов коагуляции золя электролитами, имеющими разный заряд аниона, проверяется правило Шульца–Гарди, делается вывод о заряде гранулы исследуемого золя.

Полученные данные заносят в таблицу.

Экспериментальные данные определения порога коагуляции золя гидроксида железа(III)

Электролит	Объем электролита ($V_{эл}$), мл				Порог коагуляции электролита, (C_p), ммоль-экв/л
	1	2	3	Среднее значение	
KCl					
K ₂ SO ₄					
K ₄ [Fe(CN) ₆]					

Вопросы к практическому занятию

1. Что такое коагуляция?
2. Перечислите стадии коагуляции. Какими методами их можно определить?
3. Что такое порог коагуляции?
4. Какой ион является коагулирующим?
5. Как определяется коагулирующая способность?
6. Перечислите эффекты коагуляции.

7. Сформулируйте правило Шульце–Гарди.
8. Коагуляция смесью электролитов. Синергизм и антагонизм действия ионов. Приведите примеры.
9. Перечислите причины коагуляции. Обоснуйте ответ.
10. Какими методами можно определить скрытую коагуляцию золя?
11. В каком случае возможна взаимная коагуляция коллоидных растворов?
12. Что такое перезарядка золей?
13. Что такое привыкание золей?
14. Виды устойчивости коллоидных растворов. Что общего и в чем их различие?
15. Перечислите термодинамические факторы устойчивости дисперсных систем. Ответ поясните на примере мицеллы конкретного строения.
16. Перечислите кинетические факторы устойчивости дисперсных систем. Ответ поясните на примере мицеллы конкретного строения.
17. Что такое расклинивающее давление? Как им можно влиять на устойчивость коллоидных растворов?

3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ЗАКОН ГЕССА И ЕГО СЛЕДСТВИЯ

3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химическая термодинамика изучает взаимные превращения теплоты и энергии в химических системах и описывает состояние химического равновесия. Она позволяет судить о том, при каких условиях возможна та или иная реакция. Термодинамические превращения в системе подчиняются основным законам термодинамики (термодинамическим началам) [4].

Первое начало термодинамики – закон сохранения энергии для термодинамических процессов. Он гласит: энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а только переходит из одной формы в другую.

Энергия бывает разной. В химии важнее внутренняя энергия веществ (энергия движения их молекул и атомов). Изменение внутренней энергии веществ в ходе химических реакций гораздо больше изменения их потенциальной и кинетической энергии. Часть внутренней энергии, связанная с движением электронов в атомах, называется химической энергией.

Кроме того, в химических реакциях важно знать тепловую энергию веществ. Так называют суммарную энергию атомов в молекуле и молекул в целом. Мерой тепловой энергии является температура тела. Кроме того, она зависит и от агрегатного состояния вещества, и от типа связи атомов в молекуле. Тепловая энергия выделяется, например, когда химическая энергия исходных веществ в ходе химической реакции больше, чем энергия продуктов.

Оказывается, немаловажную роль играет также то, как энергия распределена в веществах: равномерно или собрана где-то в одном ме-

сте. Самопроизвольные процессы сопровождаются рассеиванием энергии и превращением ее в более неупорядоченную форму. Степень беспорядка характеризуется специальной величиной, которая называется энтропией (S). В термодинамике оно означает меру необратимого рассеивания энергии, меру отклонения реального процесса от идеального. Чем равномернее распределение всех свойств системы (энергии, давления, температуры и т. д.), тем больше энтропия. В направлении увеличения энтропии и происходят все самопроизвольные процессы.

Второе начало термодинамики формулируется так: в изолированных системах самопроизвольные процессы могут протекать только с увеличением энтропии. При обратимых процессах энтропия не изменяется.

Третье начало термодинамики (Теорема Нернста): энтропия любой системы при абсолютном нуле температуры всегда может быть принята равной нулю.

Существует также примечание к началам, или *нулевой закон термодинамики*: для каждой изолированной термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия, которого она при фиксированных внешних условиях с течением времени самопроизвольно достигает.

Тепловой эффект химических реакций

Энергия химических соединений сосредоточена главным образом в химических связях. Чтобы разрушить связь между двумя атомами, требуется затратить энергию. Когда химическая связь образуется, энергия выделяется. Любая химическая реакция заключается в разрыве одних химических связей и образовании других. Когда в результате химической реакции при образовании новых связей выделяется энергии больше, чем потребовалось для разрушения «старых» связей в исходных веществах, то избыток энергии высвобождается в виде тепла [6, 10, 13, 16, 24].

Тепловой эффект (Q) – количество теплоты, выделившееся или поглощенное химической системой при протекании в ней химической реакции. Химические реакции бывают *экзотермические* и *эндотермические*.

Экзотермическая реакция – реакция, которая происходит с выделением теплоты ($Q > 0$). Тепловой эффект таких реакций положительный.

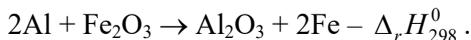
Например: при сгорании в кислороде воздуха природного газа (метана) выделяется большое количество энергии:



Эндотермическая реакция – реакция, которая происходит с поглощением теплоты ($Q < 0$). Тепловой эффект таких реакций отрицательный. Например:



Если тепловой эффект реакции определяется при постоянном давлении, температуре, то он будет соответствовать стандартной энтальпии реакции, обозначаемой $\Delta_r H_{298}^0$, которая противоположна по знаку величине теплового эффекта реакции (Q). Например, при взаимодействии алюминия (Al) и оксида железа(III) (Fe_2O_3) реакция протекает с выделением тепла ($+Q$, энергии) и является экзотермической:



Это объясняется тем, что выделяющаяся в процессе экзотермической реакции энергия, теряется системой ($-\Delta_r H_{298}^0$), а при эндотермических процессах, наоборот, приобретает ($+\Delta_r H_{298}^0$). Величина (ΔH) называется энтальпией системы. Часто ее называют также теплосодержанием или теплотой образования данного вещества. В расчетах применяют справочные значения тепловых эффектов образования или сгорания одного моля вещества, определенные при температуре 298 К (25 °С) и давлении, равном 101,325 кПа (1 атм). Эти условия считаются стандартными, а используемые значения тепловых эффектов называются стандартными теплотами образования ($\Delta_f H_{298}^0$) или сгорания ($\Delta_c H_{298}^0$) вещества.

Уравнение химической реакции, в котором указан тепловой эффект этой реакции, называется термохимическим уравнением реакции [2].

Закон Гесса и его следствия

Основной закон термохимии сформулирован русским химиком Германом Гессом в 1840 году. Этот закон является частным случаем первого начала термодинамики (применительно к химическим реакциям) [4, 6, 13, 24].

Он гласит: *тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания*. Иными словами, количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при каком-либо процессе, всегда одно и то же независимо от того, протекает ли данное химическое превращение в одну или в несколько стадий (при условии, что температура, давление и агрегатные состояния веществ одинаковы).

Очень важны следствия из закона.

Первое следствие: *энтальпия любой реакции ($\Delta_r H_{298}^0$) равна сумме энтальпий образования продуктов ($\sum i \Delta_f H_{298(\text{продуктов})}^0$) за вычетом суммы энтальпий образования реагентов ($\sum i \Delta_f H_{298(\text{реагентов})}^0$) с учетом стехиометрических коэффициентов (i):*

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum i \Delta_f H_{298(\text{продуктов})}^0 - \sum i \Delta_f H_{298(\text{реагентов})}^0,$$

где $\Delta_f H_{298}^0$ – теплота образования, стандартная мольная энтальпия образования – количество теплоты, выделенное или поглощенное системой при образовании одного моля сложного вещества из простых веществ.

Второе следствие: *энтальпия реакции ($\Delta_r H_{298}^0$) равна сумме энтальпий сгорания реагентов ($\sum i \Delta_c H_{298(\text{реагентов})}^0$) за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов ($\sum i \Delta_c H_{298(\text{продуктов})}^0$) с учетом стехиометрических коэффициентов (i):*

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum i \Delta_c H_{298(\text{реагентов})}^0 - \sum i \Delta_c H_{298(\text{продуктов})}^0,$$

где $\Delta_c H_{298}^0$ – теплота сгорания – энтальпия полного окисления вещества – количество теплоты, выделяемое при полном сгорании одного моля вещества в токе кислорода до его высших оксидов.

Для расчета теплоты процесса, протекающего при иных условиях, необходимо использовать и другие законы термодинамики, например закон Кирхгофа, описывающий зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Если начальное и конечное состояние химической реакции (реакций) совпадают, то ее (их) тепловой эффект равен нулю.

Значимость закона Гесса состоит в том, что можно рассчитать тепловой эффект практически любой химической реакции, независимо от того, как протекает реакция.

Устойчивость любой системы определяется соотношением энтальпийного и энтропийного параметра, поэтому целесообразно было ввести такую функцию состояния, которая бы учитывала совместное влияние обоих факторов. Эта функция состояния называется энергией Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0$):

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0,$$

где $\Delta_r G_{298}^0$ – это максимальная полезная работа, которая может быть произведена системой в самопроизвольном процессе и характеризует отклонение системы от равновесия.

Изменение энергии Гиббса для реакции также можно рассчитать, если известны стандартные энергии Гиббса реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum i \Delta_f G_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum i \Delta_f G_{298}^0(\text{реагентов}).$$

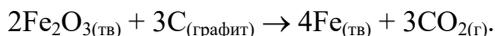
Если $\Delta_r G_{298}^0 < 0$, то процесс термодинамически разрешен;

если $\Delta_r G_{298}^0 > 0$, то самопроизвольный процесс невозможен;

если $\Delta_r G_{298}^0 = 0$, то система находится в состоянии равновесия.

3.2. ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ [25]

Дано уравнение реакции:



Из справочной литературы выпишите значения стандартных термодинамических величин ($\Delta_r H_{298}^0$, $\Delta_r S_{298}^0$, $\Delta_r G_{298}^0$).

Рассчитайте стандартное изменение энтальпии химической реакции $\Delta_f H_{298}^0$ и определите: является ли данная реакция экзо- или эндо-термической.

По виду уравнения, не прибегая к расчетам, определите знак изменения энтропии реакции $\Delta_r S_{298}^0$. Ответ поясните, подтвердив его расчетом.

Укажите: какой из факторов – энтальпийный или энтропийный – способствует самопроизвольному протеканию процесса в прямом направлении?

Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$. Определите, в каком направлении при температуре 298 К (прямом или обратном) будет протекать реакция.

Решение

Из справочной литературы [17, 19] в табл. 3.1 выписываем значения стандартных термодинамических параметров для химических соединений указанного выше уравнения реакции.

Таблица 3.1

Термодинамические константы химических соединений

Химическое соединение	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_r S_{298}^0$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж · моль ⁻¹
С (графит)	0	5,74	0
Fe ₂ O ₃ (тв)	-822,2	87,4	-740,3
Fe (тв)	0	27,2	0
CO ₂ (г)	-393,51	213,68	-394,38

Согласно первому следствию закона Гесса рассчитаем значение энтальпии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= \sum i \Delta_f H_{\text{продуктов}}^0 - \sum i \Delta_f H_{\text{реагентов}}^0 = \\ &= (4 \cdot 0 + 3(-393,51)) - (2(-822,2) + 3 \cdot 0) = 463,87 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Так как $\Delta_r H^0 > 0$, значит реакция эндотермическая и протекает с поглощением тепла.

При восстановлении железа графитом



из реагентов, взятых в твердом состоянии, наряду с железом получается три моля газообразного диоксида углерода, учитывая, что $\Delta S_{\text{г}}^0 > \Delta S_{\text{тв}}^0$, следовательно, значение энтропии реакции будет больше нуля ($\Delta_r S_{298}^0 > 0$). Данные рассуждения подтвердим расчетами значения энтропии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= \sum i\Delta S_{\text{продуктов}}^0 - \sum i\Delta S_{\text{реагентов}}^0 = \\ &= (4 \cdot 27,2 + 3 \cdot 213,68) - (2 \cdot 87,4 + 3 \cdot 5,74) = 557,82 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}. \end{aligned}$$

Так как при проведении данного процесса энтропия в системе возрастает ($\Delta_r S_{298}^0 > 0$), а для его осуществления необходимо использовать дополнительную энергию ($\Delta_r H^0 > 0$), следовательно, самопроизвольному протеканию процесса в прямом направлении будет способствовать энтропийный фактор.

Расчет значения энергии Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0$) данной реакции осуществим по двум направлениям, а именно по значению стандартных значений энергии Гиббса

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \sum i\Delta G_{\text{продуктов}}^0 - \sum i\Delta G_{\text{реагентов}}^0 = \\ &= (4 \cdot 0 + 3(-394,38)) - (2(-740,3) + 3 \cdot 0) = 297,46 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

и по совместному влиянию энтальпийного и энтропийного факторов

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = \\ &= 463,87 \text{ кДж/моль} - \frac{298 \text{ К} \cdot 557,82 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}}{1000} = 297,64 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Полученные значения энергии Гиббса для данного процесса ($\Delta_r G^0 > 0$) указывают на то, что при температуре 298 К реакция не будет протекать в прямом направлении самопроизвольно.

Данный процесс термодинамически разрешен лишь в обратном направлении, а именно процесс окисления железа на воздухе в присутствии диоксида углерода.

3.3. ВАРИАНТЫ ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Дано уравнение реакции (табл. 3.2).

Т а б л и ц а 3.2

Варианты заданий

Номер варианта	Уравнение реакции $A + B = C + D$
1	$2Al_{(тв)} + 3H_2O_{(г)} \rightarrow Al_2O_{3(тв)} + 3H_2(г)$
2	$Fe_2O_{3(тв)} + 3CO_{(г)} \rightarrow 2Fe_{(тв)} + 3CO_{2(г)}$
3	$Fe_2O_{3(тв)} + 3H_{2(г)} \rightarrow 2Fe_{(тв)} + 3H_2O_{2(г)}$
4	$4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} \rightarrow 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(ж)}$
5	$2NH_{3(г)} + SO_{3(г)} + H_2O_{(г)} \rightarrow (NH_4)_2SO_{4(тв)}$
6	$2NH_{3(г)} + CO_{2(г)} \rightarrow H_2O_{(ж)} + (NH_2)_2CO_{(тв)}$
7	$4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$
8	$2PH_{3(г)} + 4O_{2(г)} \rightarrow P_2O_{5(тв)} + 3H_2O_{(ж)}$
9	$2PCl_{5(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2POCl_{3(г)} + 2Cl_{2(г)}$
10	$CH_{4(г)} + 2H_2O_{(г)} \rightarrow CO_{2(г)} + 4H_{2(г)}$
11	$CH_{4(г)} + CO_{2(г)} \rightarrow 2CO_{(г)} + 2H_{2(г)}$
12	$2CH_3OH_{(ж)} + 3O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)} + 4H_2O_{(ж)}$
13	$CH_3COOH_{(ж)} + 2O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$
14	$C_2H_{6(г)} + 7/2O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)} + 3H_2O_{(ж)}$
15	$C_6H_{6(ж)} + 15/2O_{2(г)} \rightarrow 6CO_{2(г)} + 3H_2O_{(ж)}$
16	$CO_{2(г)} + 2SO_{3(г)} \rightarrow CS_{2(ж)} + 4O_{2(г)}$
17	$CO_{(г)} + 3H_{2(г)} \rightarrow CH_{4(г)} + H_2O_{(ж)}$
18	$2S_{(тв)} + 2H_2O_{(г)} \rightarrow O_{2(г)} + 2H_2S_{(г)}$
19	$2H_2S_{(г)} + SO_{2(г)} \rightarrow 3S_{(тв)} + 2H_2O_{(г)}$
20	$CS_{2(ж)} + 3O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)} + 2SO_{2(г)}$

Из справочной литературы выпишите значения стандартных термодинамических величин $\Delta_f H_{298}^0$, $\Delta_f S_{298}^0$.

Рассчитайте стандартное изменение энтальпии химической реакции $\Delta_f H_{298}^0$ и определите: является ли данная реакция *экзо-* или *эндо-*термической.

По виду уравнения, не прибегая к расчетам, определите знак изменения энтропии реакции $\Delta_r S_{298}^0$. Ответ поясните, подтвердив его расчетом.

Укажите: какой из факторов – энтальпийный или энтропийный – способствует самопроизвольному протеканию процесса в прямом направлении?

Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$. Определите, в каком направлении при температуре 298 К (прямом или обратном) будет протекать реакция.

Практическое занятие **Измерение тепловых эффектов химических** **реакций [21, 26]**

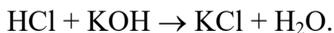
Цель работы: определение и расчет теплового эффекта реакций нейтрализации щелочи кислотой (кислоты щелочью), а также процессов растворения гидроксидов щелочных металлов и солей азотной кислоты (нитратов калия или натрия) в воде.

Материалы и оборудование: бюкса стеклянная – 3 шт.; весы технические, цена деления 0,1 г – 1 шт.; воронка стеклянная – 2 шт.; калориметр – 1 шт.; мерная колба емкостью 100 мл – 2 шт.; мерный цилиндр емкостью 50...100 мл – 1 шт.; палочка стеклянная – 1 шт.; стакан термостойкий емкостью 250 мл – 4 шт.; ступка фарфоровая с пестиком – 1 шт.; вода дистиллированная; калия или натрия гидроксид, чда – 20 г; калия или натрия нитрат, чда – 10 г; кислота соляная концентрированная (10 мл) или стандарт-титр 0,1 н. раствора этой кислоты – одна ампула.

Все опыты в настоящей лабораторной работе необходимо проводить на установке, который схематически представлен на рисунке [26].

Опыт 1. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации кислоты щелочью

Сущность реакции нейтрализации состоит во взаимодействии кислот и щелочей в эквивалентных количествах:



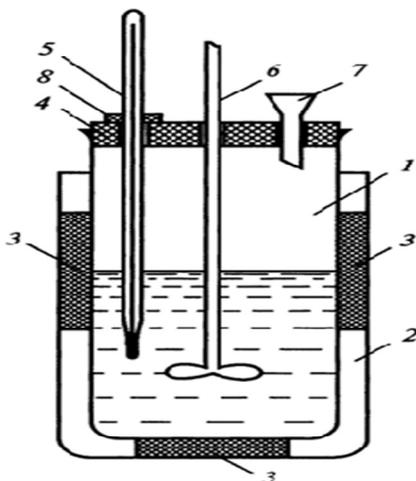


Схема экспериментальной установки
(калориметра):

- 1 – внутренний стакан из термостойкого стекла;
 2 – внешний стакан из термостойкого стекла;
 3 – теплоизолирующие прокладки; 4 – крышка;
 5 – ртутный или контактный термометр;
 6 – стеклянная мешалка с электроприводом;
 7 – стеклянная воронка; 8 – уплотнительное
 резиновое кольцо

Так как данная реакция протекает в водной среде, то полное и краткое ионные уравнения данной реакции можно представить как



Стандартное значение энтальпии реакции нейтрализации при 298 К составляет -57 кДж/моль.

Порядок проведения опыта:

На технических весах с погрешностью 0,1 г взвести внутренний стакан калориметра (калориметрический стакан, m_1), результат взвешивания запишите в табл. 3.3.

На этих же весах в стеклянной бюксе возьмите навеску гидроксида калия (или натрия), равную 5,6 г (или 4,0 г). Растворите ее в неболь-

шом количестве дистиллированной воды. **Работы следует выполнять под тягой при включенной вентиляции!** Растворение гидроксидов необходимо осуществлять в стакане из термостойкого стекла, добавляя навеску препарата в воду при непрерывном помешивании стеклянной палочкой. После того как раствор охладится до комнатной температуры, содержимое из стакана количественно перенести в мерную колбу на 100 мл, довести до метки водой, тщательно перемешать. Полученный 1 М раствор щелочи влить во внутренний стакан калориметра.

Стандарт-титр соляной кислоты ($C_s = 0,1$ моль-экв/л) количественно перенести в мерную колбу на 100 мл. Ампулу тщательно промыть дистиллированной водой, содержимое колбы довести до метки и перелить в химический стакан. Полученный 1 М раствор кислоты выдерживать при комнатной температуре.

Собрать установку, как показано на рисунке.

Термометром измерить температуру раствора щелочи и кислоты, их значения должны быть одинаковыми ($T_{\text{кислоты}} = T_{\text{щелочи}} = T_1$). Полученное значение T_1 занесите в табл. 3.1.

Включите мешалку, настроив её на равномерное перемешивание раствора щелочи, плотно закройте крышку 4. Через воронку быстро влейте 100 мл 1 М раствора кислоты во внутренний стакан калориметра, зафиксируйте самую высокую температуру T_2 , которую покажет термометр после сливания растворов. Полученное значение запишите в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Результаты определения теплового эффекта реакции нейтрализации

Масса, кг		Удельная теплоемкость, Дж/кг · К		Объем, мл		Температура, К	
Калориметрический стакан, m_1	Раствор в этом стакане, m_2	Стекло, C_1	Раствор, C_2	NaOH (KOH), V_1	HCl, V_2	T_1	T_2
		750	4180				

Принимая значение плотности раствора (ρ) равным 1 г/мл, рассчитайте массу раствора в калориметрическом стакане (m_2 , кг) по формуле

$$m_2 = \rho(V_1 + V_2).$$

Вычислите суммарную теплоемкость системы (C , Дж/К):

$$C = C_1 m_1 + C_2 m_2.$$

Определите разность температур, $\Delta T = T_2 - T_1$.

Рассчитайте количество теплоты (Q , Дж), выделившейся в ходе реакции, по формуле

$$Q = C \Delta T.$$

Определите количество молей нейтрализованной щелочи (кислоты) или полученной воды с учетом заданной молярной концентрации основания и кислоты и объема растворов по формулам

$$n = C_M V, \text{ или } n = \frac{m}{M},$$

где M – молекулярная масса гидроксида натрия или калия, моль/л.

Вычислите энтальпию реакции нейтрализации по формуле

$$\Delta_r H_{\text{практ}} = -\frac{Q}{n(\text{NaOH})}, \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитайте погрешность определения энтальпии реакции нейтрализации (η , %):

$$\eta = \left| \frac{\Delta_r H_{\text{теор}}^0 - \Delta_r H_{\text{практ}}}{\Delta_r H_{\text{теор}}^0} \right| 100.$$

Сделайте выводы

Укажите, процесс нейтрализации сильного основания сильной кислотой является *экзо-* или *эндотермическим*.

Объясните, чем вызвана погрешность в определении практической энтальпии исследуемой вами реакции.

Опыт 2. Определение теплового эффекта процесса растворения гидроксидов щелочных металлов в воде

В соответствии с законом Гесса процесс растворения кристаллического вещества можно представить следующим уравнением [26]:

$$\Delta_r H_{298}^0(\text{растворение}) = \Delta H_{298}^0(\text{разрушения решетки}) - \Delta H_{298}^0(\text{гидратации}).$$

Согласно этому закону растворение любого кристаллического соединения протекает в две стадии. На первой стадии происходит постепенное разрушение ионной кристаллической решетки полярными молекулами воды, которые атакуют поверхность кристалла. Данный процесс сопровождается поглощением энергии ($\Delta H_{\text{разр.реш}}^0 > 0$). На второй стадии вокруг ионов растворенного соединения из молекул воды образуется гидратная оболочка, в процессе её формирования происходит выделение энергии в систему ($\Delta H_{\text{гидр}}^0 < 0$).

В зависимости от соотношения этих двух составляющих процесс растворения кристаллического соединения может сопровождаться как выделением тепла, так и его поглощением. Если кристаллическая решетка прочная, а энтальпия гидратации сравнительно небольшая, то при растворении такого химического соединения требуется дополнительная энергия, и процесс растворения протекает с поглощением тепла ($\Delta H_{\text{раств}}^0 > 0$). Напротив, если прочность кристаллической решетки меньше, чем энтальпия гидратации, то процесс растворения происходит с выделением тепла ($\Delta H_{\text{раств}}^0 < 0$).

Порядок проведения опыта

На технических весах с погрешностью 0,1 г взвести внутренний стакан калориметра (калориметрический стакан, m_1), результат запишите в табл. 3.2.

На этих же весах в стеклянной бюксе возьмите навеску гидроксида калия (или натрия) (m_3), равную 11,2 г (или 4,0 г).

Соберите установку, как показано на рисунке.

Отмерьте цилиндром 200 мл дистиллированной воды. Влейте ее в калориметрический стакан калориметра, включите мешалку, отрегулируйте скорость ее вращения так, чтобы жидкость не разбрызгивалась из стакана.

Термометром измерьте температуру воды в стакане (T_1). Полученное значение T_1 занесите в табл. 3.2.

Через воронку быстро засыпьте навеску щелочи, зафиксируйте самую высокую температуру T_2 , которую покажет термометр после добавления навески гидроксида калия или натрия. Полученное значение запишите в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Результаты определения теплового эффекта процесса
растворения гидроксидов щелочных металлов**

Масса, кг		Удельная теплоемкость, Дж/кг · К		Объем воды дистиллированной (V), мл	Температура, К	
Калориметрический стакан, m_1	Раствор в этом ста- кане, m_2	Стекло, C_1	Раствор, C_2		T_1	T_2
		750	4180			

Принимая значение плотности раствора (ρ) равным 1 г/мл, рассчитайте массу раствора в калориметрическом стакане (m_2 , кг) по формуле

$$m_2 = \rho V + m_3.$$

Вычислите суммарную теплоемкость системы (C , Дж/К):

$$C = C_1 m_1 + C_2 m_2.$$

Определите разность температур, $\Delta T = T_2 - T_1$.

Рассчитайте количество теплоты (Q , Дж), выделившейся в ходе реакции, по формуле

$$Q = C \Delta T.$$

Определите количество молей щелочи (n) по формуле:

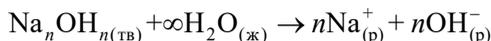
$$n = \frac{m}{M},$$

где M – молекулярная масса гидроксида натрия или калия, моль/л.

Вычислите энтальпию процесса растворения гидроксида щелочного металла в воде по формуле

$$\Delta_r H_{\text{практ}} = -\frac{Q}{n(\text{NaOH})}, \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитайте теоретическое значение энтальпии растворения при бесконечном растворении:



$$\Delta_r H_{298(\text{раст.теор.})}^0 = n\Delta_f H_{298}^0(\text{Na}_{(\text{р})}^+) + n\Delta_f H_{298}^0(\text{OH}_{(\text{р})}^-) - \Delta_f H_{298}^0(\text{NaOH}_{(\text{тв})}).$$

При расчете теоретического значения энтальпии процесса растворения стандартные значения энтальпий образования гидроксида натрия (калия) и ионов, образующихся в процессе растворения кристаллического соединения, возьмите из справочника [17, 19].

Рассчитайте погрешность определения энтальпии процесса растворения гидроксида натрия или калия в воде (η , %):

$$\eta = \left| \frac{\Delta_r H_{\text{теор}}^0 - \Delta_r H_{\text{практ}}}{\Delta_r H_{\text{теор}}^0} \right| 100.$$

Сделайте выводы

Укажите, процесс растворения сильного основания является экзо- или эндотермическим.

Объясните, чем вызвана погрешность в определение практического значения энтальпии исследуемого вами процесса.

Опыт 3. Определение теплового эффекта процесса растворения нитратов щелочных металлов в воде

Процесс растворения кристаллической соли в воде аналогичен процессу растворения гидроксида натрия или калия и в соответствии с законом Гесса также протекает в две стадии (см. опыт 2).

Порядок проведения опыта

На технических весах с погрешностью 0,1 г взвесьте внутренний стакан калориметра (калориметрический стакан, m_1), результат взвешивания запишите в табл. 3.3.

В фарфоровой ступке измельчите небольшое количество исследуемой соли и на этих же весах в стеклянной бюксе возьмите около 10 г нитрата калия (или натрия) (m_2).

Соберите установку, как показано на рисунке.

Отмерьте цилиндром 200 мл дистиллированной воды. Влейте её во внутренний стакан калориметра, включите мешалку, отрегулируйте скорость ее вращения так, чтобы жидкость не разбрызгивалась из стакана.

Термометром измерьте температуру воды в стакане (T_1). Полученное значение T_1 занесите в табл. 3.3.

Через воронку быстро засыпьте навеску соли, зафиксируйте самую низкую температуру T_2 , которую покажет термометр после добавления навески соли. Полученное значение запишите в табл. 3.3.

Таблица 3.3

**Результаты определения теплового эффекта процесса
растворения нитратов**

Масса, кг		Удельная теплоемкость, Дж/кг · К		Объем воды дистиллированной (V), мл	Температура, К	
Калориметрический стакан, m_1	Раствор в этом ста- кане, m_2	Стекло, C_1	Раствор, C_2		T_1	T_2
		750	4180			

Принимая значение плотности раствора (ρ) равным 1 г/мл, рассчитайте массу раствора в калориметрическом стакане (m_2 , кг) по формуле

$$m_2 = \rho V + m_3.$$

Вычислите суммарную теплоемкость системы (C , Дж/К):

$$C = C_1 m_1 + C_2 m_2.$$

Определите разность температур, $\Delta T = T_2 - T_1$.

Рассчитайте количество теплоты (Q , Дж), выделившейся в ходе реакции по формуле

$$Q = -C\Delta T.$$

Определите количество молей нитрата натрия (калия) (n) по формуле

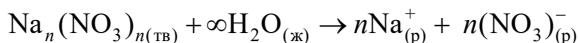
$$n = \frac{m}{M},$$

где M – молекулярная масса нитрата натрия или калия, моль/л.

Вычислите энтальпию реакции растворения нитрата натрия (калия) по формуле

$$\Delta_r H_{\text{практ}} = -\frac{Q}{n(\text{NaNO}_3)}, \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитайте теоретическое значение энтальпии растворения нитрата натрия (калия) при бесконечном растворении:



$$\Delta_r H_{298(\text{раст.теор.})}^0 = n\Delta_f H_{298}^0(\text{Na}_{(\text{р})}^+) + n\Delta_f H_{298}^0(\text{NO}_3)_{(\text{р})}^- - \Delta_f H_{298}^0(\text{NaNO}_3)_{(\text{тв})}.$$

При расчете теоретического значения энтальпии процесса растворения стандартные значения энтальпий образования соли и ионов, образующихся в процессе растворения кристаллического соединения, возьмите из справочника [17, 19].

Рассчитайте погрешность определения энтальпии процесса растворения нитрата натрия или калия в воде (δ , %):

$$\delta = \left| \frac{\Delta_r H_{\text{теор}}^0 - \Delta_r H_{\text{практ}}}{\Delta_r H_{\text{теор}}^0} \right| 100.$$

Сделайте выводы

Укажите, процесс растворения нитрата натрия (калия) является экзо- или эндотермическим.

Объясните, чем вызвана погрешность в определении практического значения энтальпии исследуемого Вами процесса

Вопросы к защите

1. Дайте определения основных понятий и законов термодинамики: окружающая среда; открытая, закрытая, изолированная системы; фаза; гомо- и гетерогенная система; термодинамический процесс; типы термодинамических процессов; энтальпия; энтропия; энергия Гиббса; закон Гесса и его следствия; I, II и III законы термодинамики.

2. Как называются реакции, идущие с выделением или поглощением энергии? Какой знак имеют значения их энтальпий?

3. Почему энтальпия взаимодействия гидроксида натрия с различными сильными кислотами имеет одинаковое значение?

4. Почему процесс нейтрализации всегда происходит с выделением теплоты, а растворение твердых солей – не всегда?

4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий скорости протекания химических процессов [7, 10, 13, 16, 24, 26].

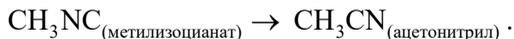
Механизмом реакции называют совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция. Элементарной называют реакцию, которая осуществляется путем непосредственного превращения реагентов в продукты реакции (в одну стадию).

Каждая элементарная реакция (стадия) представляет собой совокупность большого числа однотипных превращений исходных частиц – элементарных актов химического превращения.

Для характеристики элементарных реакций, происходящих в одну стадию, используют понятие молекулярности реакции, т. е. число молекул реагентов, участвующих в элементарном акте химического превращения.

Для сложных реакций молекулярность устанавливается для каждой элементарной стадии. Различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции.

В мономолекулярной реакции участвует одна молекула реагента. Это может быть реакция изомеризации ($A \rightarrow B$) или реакция разложения ($A \rightarrow B + C$), например:

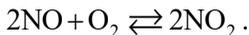


В бимолекулярных реакциях две молекулы реагентов взаимодействуют с образованием одной или нескольких молекул продукта. Это могут быть или реакции соединения ($A + B \rightarrow AB$), или реакции обмена ($A + B \rightarrow C + D$), например:



Тримолекулярные реакции происходят при одновременном столкновении трех молекул с образованием продукта ($A + B + C \rightarrow P$) и встречаются относительно редко, потому что вероятность одновременного столкновения более двух молекул очень мала.

Во многих случаях продукты реакции могут взаимодействовать между собой, образуя исходные вещества. Тогда считают, что химическая реакция обратима. Примером обратимого процесса может служить реакция



Строго говоря, обратимыми являются любые химические реакции. На практике же обратная реакция может быть настолько медленной по сравнению с прямой, что обратимостью реакции можно пренебречь. Такую реакцию можно рассматривать как необратимую или одностороннюю.

В химической кинетике по фазовому составу реагентов реакции подразделяются на три группы:

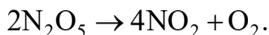
1) гомогенные (однородные), которые протекают по всему объему реагирующих веществ (например, взаимодействия газообразных, жидких или растворенных веществ);

2) гетерогенные (неоднородные), которые протекают на границе фаз (например, реакция металла с кислотой);

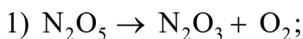
3) топохимические, в которых происходит изменение структуры реагирующих твердых веществ (например, разложение карбонатов при нагревании).

Сложные реакции (они составляют огромное большинство) подразделяются на последовательные, параллельные и цепные.

Примером последовательных реакций является разложение пентаоксида азота:



Может показаться, что эта реакция относится к простым бимолекулярным, так как перед исходным веществом стоит коэффициент 2. В действительности эта реакция осуществляется в две стадии (причем, первая стадия мономолекулярная, а вторая бимолекулярная):



Параллельными называются реакции, имеющие одни и те же исходные реагенты, но различные продукты реакции. Например, термическое разложение хлората калия может одновременно протекать в двух направлениях:

а) диспропорционирования:



б) внутримолекулярного окисления – восстановления:



Цепными называются реакции, в которых возникают активные частицы, вызывающее большое число («цепь») превращений исходной молекулы благодаря регенерации активной частицы в каждом звене цепи. Примером цепной реакции является взаимодействие водорода с хлором. Цепь зарождается распадом хлора под действием света и продолжается, многократно повторяясь [2].

Скорость химической реакции – это число элементарных актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единицу объема для гомогенных реакций или на единице поверхности раздела фаз – для гетерогенных.

Однако элементарные взаимодействия атомов и молекул фиксировать, как правило, невозможно, поэтому о скоростях судят по изменению концентрации (ΔC) реагентов или продуктов за определенный промежуток времени (Δt):

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где C_1 и C_2 – концентрации вещества в момент времени t_1 и t_2 соответственно.

Знак «минус» в формуле ставится в тех случаях, если скорость реакции рассчитывается по изменению концентрации исходного вещества; знак «плюс» ставится в том случае, если скорость реакции рассчитывается по изменению концентрации продукта реакции.

Скорость реакции по мере ее протекания изменяется. Если реакция проводится в закрытой системе (без добавления реагентов извне), то ее скорость максимальна вначале, когда концентрации реагентов самые большие и число столкновений между молекулами максимально. По мере протекания реакции концентрации реагентов число столкно-

вений и скорость уменьшаются – такова общая закономерность. Однако встречаются реакции, скорость которых постоянна. Известны также автокаталитические реакции (продукты реакции являются ее катализаторами), скорость которых по мере их протекания сначала возрастает, а потом уменьшается, а также автоколебательные реакции, скорость которых то уменьшается, то увеличивается [2].

Скорость гомогенной химической реакции в целом определяется как изменение глубины протекания реакции в единицу времени и объема:

$$v = \frac{1}{V} \frac{\partial \xi_i}{\partial t},$$

где V – объем системы; t – время, ξ_i – химическая переменная.

Определенная таким образом скорость реакции не зависит от выбора компонента и будет практически одинаковой для разных веществ, участвующих в реакции.

Величину

$$v_i = \pm \frac{1}{V} \frac{\partial n_i}{\partial t}$$

называют скоростью реакции по i -му компоненту. Она характеризует изменение количества i -го вещества n_i (в молях) в единицу времени и объема.

Скорость реакции при постоянном объеме представляет собой изменение концентрации данного компонента в единицу времени:

$$v = \pm \frac{\partial C_i}{\partial t}.$$

Это уравнение характеризует мгновенную скорость реакции, т. е. скорость реакции в данный момент времени.

Средняя скорость реакции v_{cp} в интервале времени от t_1 до t_2 определяется соотношением

$$v_{\text{cp}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

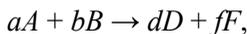
где C_1 и C_2 – молярные концентрации любого участника реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно.

На скорость гомогенной химической реакции могут оказывать влияние следующие факторы: природа реагирующих веществ, концентрации реагирующих веществ; давление (если в реакции участвуют газы); температура; наличие специфических веществ, ускоряющих реакцию (катализаторы) или замедляющих ее (ингибиторы); световое или радиационное излучение.

Влияние природы концентраций реагирующих веществ определяется основным законом химической кинетики (законом действующих масс).

Закон действующих масс базируется на большом числе экспериментальных данных и выражает зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.

Если записать уравнение реакции в виде



то математическую формулировку основного закона можно представить так:

$$v = kC_A^n C_B^m,$$

где a, b, d, u, f – стехиометрические коэффициенты химических соединений A, B, D и F соответственно; k – константа скорости реакции; n и m – кинетический порядок реакции по веществу A и B соответственно.

В кинетическое уравнение реакции входит константа скорости. Константа скорости реакции (k) равна скорости реакции при концентрациях реагентов, равных 1 моль/л ($C_A = C_B = 1$ моль/л). Константа скорости при постоянной температуре зависит только от природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации, поэтому в химической кинетике реакции принято характеризовать не скоростью, которая по ходу реакции изменяется, а константой скорости, которая постоянна. Реакции, проходящие при одинаковых условиях, можно сравнивать по их константам скоростей.

В кинетическое уравнение реакции входит порядок реакции – это показатель степени концентрации реагентов, участвующих в реакции. Общий порядок реакции (q) есть алгебраическая сумма показателей степеней при концентрациях всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение:

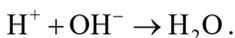
$$q = n + m.$$

Для простых реакций кинетический порядок по реагенту равен коэффициенту перед этим веществом в уравнении, а общий кинетический порядок – сумме этих коэффициентов. Следовательно, общий кинетический порядок простой реакции равен ее молекулярности.

Кинетические уравнения сложных реакций отличаются от кинетических уравнений простых реакций. В сложных последовательных реакциях закон действующих масс описывает скорость каждой отдельной простой (элементарной) стадии, поэтому скорость любого многостадийного процесса при существенном различии скоростей отдельных стадий определяется скоростью самой медленной стадии. Самую медленную стадию сложной химической реакции называют лимитирующей.

Кинетический порядок сложной реакции не рассчитывается, а определяется экспериментально. Чтобы узнать порядок реакции по какому-либо реагенту, необходимо знать, как зависит скорость реакции от концентрации именно этого реагента.

Все химические реакции по скорости их протекания условно можно подразделить на медленные и быстрые. К медленным относятся реакции, у которых значения констант скорости лежат в интервале $10^{-8} \dots 1,0$ (концентрации выражены в молях на литр, время – в секундах). Реакции, константы, скорости которых находятся в интервале значений $10 \dots 10^{11}$, относят к быстрым реакциям [26]. Примером быстрой реакции служит реакция нейтрализации:



Константа скорости этой реакции при температуре, равной 298 К, составляет $1,4 \cdot 10^{11}$ л/моль·с.

Методы определения порядка химических реакций

Метод подстановки заключается в том, что опытные результаты (текущие концентрации веществ в моменты времени t) последовательно подставляются в интегральные кинетические уравнения реакций нулевого, первого, второго порядка. Он позволяет установить, какое из уравнений дает практически постоянную величину константы скорости. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции [2].

Метод Вант-Гоффа (определение порядка реакции по начальным скоростям). Если протекает реакция $A + B \rightarrow$ продукты, то в соответ-

ствии с основным законом химической кинетики начальная скорость реакции будет описана следующим уравнением:

$$v_0 = kC_{0A}^n C_{0B}^m.$$

Для определения порядка реакции по веществу A проводят серию экспериментов при начальной концентрации вещества B и различных начальных концентрациях вещества A . При этих условиях

$$\lg v_0 = \lg k + \lg C_{0B}^m + n \lg C_{0A} = \lg k' + n \lg C_{0A},$$

где $k' = kC_{0B}^m$. При различных значениях C_{0A} измеряют начальные скорости и строят график зависимости $\lg v_0$ от $\lg C_{0A}$, который выражается прямой линией. Тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции по веществу A ($\operatorname{tg} \alpha = n$) (рис. 4.1) [26].

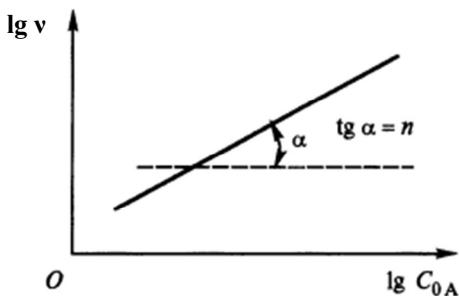


Рис. 4.1. Графическое определение порядка реакции по начальным скоростям [2, 26]

Аналогично определяют порядок реакции по веществу B .

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

$$n = \frac{\lg \frac{v_{02}}{v_{01}}}{\lg \frac{C_{02}}{C_{01}}}.$$

Метод определения времени полураспада (полупревращения) заключается в определении периода полураспада вещества ($t_{1/2}$) для нескольких начальных концентраций. Как видно из приведенных в таблице уравнений, для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от C_0 , для реакции второго порядка – обратно пропорционально C_0 , и для реакции третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации (табл. 4.1).

Т а б л и ц а 4.1

Значение периода полураспада в зависимости от порядка реакции

Порядок реакции	Значение
1	$\tau_{1/2} = \ln 2/k$
2	$\tau_{1/2} = 1/kC_0$
3	$\tau_{1/2} = 3/2kC_0^2$

По характеру зависимости $t_{1/2}$ от C_0 нетрудно сделать вывод о порядке реакции по данному веществу. Данный метод применим и для определения дробных порядков [2].

Влияние температуры на скорость химической реакции

Основное влияние температура оказывает на константу скорости. Опираясь на опытные данные, Вант-Гофф установил, что при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2–4 раза (правило Вант-Гоффа) [7, 13]. Коэффициент

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

был назван температурным коэффициентом скорости реакции Вант-Гоффа.

Правило Вант-Гоффа является приближенным и было установлено для реакций в растворах, протекающих при сравнительно низких температурах (0...120 °С). Оно хорошо выполняется для таких реакций, которые идут с удобной для измерения скоростью, т. е. не слишком быстро и не слишком медленно. При повышении температуры γ не остается постоянным, а уменьшается и стремится к единице. Если известны скорость реакции при температуре T_1 и температурный коэф-

коэффициент, то скорость реакции при температуре T_2 можно определить по уравнению

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры устанавливает уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где E_a – аррениусовская или опытная энергия активации; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; k_0 – предэкспоненциальный множитель, мало зависящий от температуры.

Уравнение Аррениуса часто представляют в логарифмической форме

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT},$$

удобной для графического определения энергии активации. Энергию активации (энтальпию активации) можно вычислить по значениям константы скорости, измеренным при нескольких разных температурах. По экспериментальным данным строят график зависимости $\ln k$ от $1/T$ (рис. 4.2). Тангенс угла наклона полученной прямой линии равен $(-E_a / RT)$ [26].

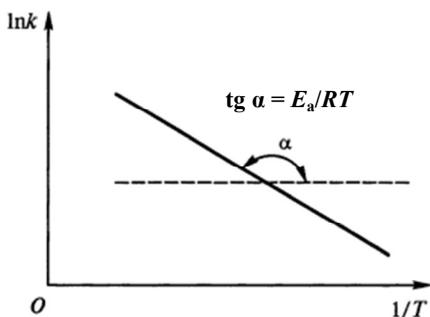


Рис. 4.2. Графическое определение энергии активации

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

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}, \quad (1)$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}. \quad (2)$$

Вычитая из второго уравнения первое, получают:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2T_1}.$$

Тогда выражение для энергии активации (E_a , Дж/моль) имеет вид

$$E_a = \frac{RT_2T_1 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}.$$

Энергия активации представляет собой избыток энергии (в расчете на один моль) по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реагирующие частицы могли вступить в химическую реакцию, и определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием.

Чтобы написать уравнение Аррениуса в дифференциальной форме, дифференцируют уравнение по температуре и получают

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

Из этого уравнения следует, что чем больше энергия активации, тем константа скорости реакции с возрастанием температуры увеличивается [26].

4.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ [25, 26]

Задача 1. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(r)}$, если объем реакционного сосуда увеличить в два раза?

Решение

До изменения объема реакционного сосуда скорость гомогенной реакции согласно закону действующих реакции составит

$$v_1 = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2].$$

После увеличения объема сосуда в два раза концентрация каждого из реагентов уменьшится в два раза, и скорость реакции изменится:

$$v_2 = k \left[\frac{\text{NO}}{2} \right]^2 \left[\frac{\text{O}_2}{2} \right] = k \frac{1}{4} [\text{NO}]^2 \frac{1}{2} [\text{O}_2] = k \frac{1}{8} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Чтобы определить, как изменится скорость реакции, надо найти отношение измененной (конечной) скорости реакции к исходной (начальной):

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{8} \frac{k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = \frac{1}{8}.$$

Ответ: скорость реакции уменьшится в восемь раз.

Задача 2

Используя приближенное правило Вант-Гоффа, вычислить, на сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен трем.

Решение

Используя уравнение

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

прологарифмируем обе его части:

$$\lg \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma.$$

Решая данное уравнение относительно изменения температуры ($\Delta T = T_2 - T_1$) получаем:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{10 \lg \frac{v_2}{v_1}}{\lg \gamma} = \frac{10 \lg 80}{\lg 3} = 39,9 \text{ К или } 39,9 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ответ: чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, необходимо повысить температуру на $39,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ($39,9 \text{ К}$).

4.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ [20, 25–26]

1. Во сколько раз изменится скорость реакции $2A + B \rightarrow A_2B$, если концентрацию вещества A увеличить в два раза, а концентрацию вещества B уменьшить в два раза?

2. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества B_2 в системе $2A_{2(r)} + B_{2(r)} \rightarrow 2A_2B_{(r)}$, чтобы при уменьшении концентрации вещества A_2 в четыре раза скорость реакции не изменилась?

3. В системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ концентрацию CO увеличили с 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию Cl_2 от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

4. Как изменится скорость реакции $3\text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{N}_{2(r)} \rightarrow 2\text{NH}_{3(r)} + 1,5\text{O}_{2(r)}$, если увеличить давление в системе в три раза?

5. Во сколько раз следует увеличить концентрацию угарного газа в системе $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, чтобы скорость реакции увеличилась в четыре раза?

6. Во сколько раз следует увеличить давление в системе, чтобы скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ увеличилась в 1000 раз?

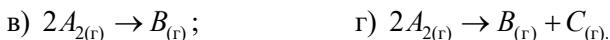
7. В два сосуда одной и той же вместимости введены: в первый один моль газа A и два моля газа B , во второй – два моля газа A и один моль газа B . Температура в обоих сосудах одинакова. Будут ли различаться скорости реакции между газами A и B в этих сосудах, если скорость реакции выражается уравнениями:

а) $v_1 = k_1[A][B]$, б) $v_2 = k_2[A]^2[B]$?

8. Концентрацию вещества B в реакции $A_{(p-p)} + B_{(p-p)} \rightarrow C_{(p-p)}$ уменьшили в два раза. Как надо изменить концентрацию вещества A , чтобы скорость реакции не изменилась?

9. Как изменится скорость реакции $2A_{(r)} + B_{(r)} \rightarrow A_2B_{(r)}$, если одновременно увеличить в два раза объем системы и концентрацию вещества A в ней?

10. При увеличении концентрации вещества A в два раза скорость некоторой реакции возрастает в четыре раза. Выберите уравнение реакции, удовлетворяющее этому условию:



11. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30° скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

12. При 150°C некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2,5, рассчитайте, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее при 200°C .

13. Некоторая реакция при 100°C закончилась за 20 с. Как нужно изменить температуру проведения реакции, чтобы она заканчивалась за 2 мин 40 с, если $\gamma = 2$?

14. Две реакции при 40°C протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен двум, а второй трем. Как будут относиться друг к другу скорости реакции при 70°C ?

15. Некоторая реакция при 20°C заканчивается за 16 мин, а при 70°C за 0,5 мин. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции?

16. При 150°C некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2,5, рассчитайте, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее при 80°C .

17. На сколько градусов нужно повысить температуру реакции, чтобы ее скорость возросла в 90 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3,2.

18. Скорость химической реакции при 20°C составляет 1 моль/л·с. Температурный коэффициент скорости этой реакции равен трем. Чему будет равна скорость этой реакции при 50°C ?

19. Температурный коэффициент скорости реакции равен двум. Рассчитайте, как изменится скорость реакции при понижении температуры со 120 до 80 °С.

20. Скорость некоторой реакции возросла в 25 раз. На сколько градусов была повышена температура реакции, если $\gamma = 2,5$?

21. Вычислить, при какой температуре некоторая реакция закончится за 25 минут, если при $T = 20$ °С на это потребуется два часа. Температурный коэффициент скорости реакции равен трем.

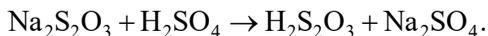
22. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции, если температуру повысить от 40 до 120 °С? Температурный коэффициент скорости реакции равен двум.

Практическое занятие **Определение зависимости скорости гомогенной** **химической реакции от концентрации** **реагирующих веществ и температуры [26]**

На практическом занятии изучается влияние концентрации реагентов и температуры на скорость гомогенной реакции, протекающей в растворе между тиосульфатом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и серной кислотой (H_2SO_4):



Данная реакция протекает в две стадии. На первой стадии быстро образуется тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



На второй стадии тиосерная кислота медленно разлагается с образованием свободной серы:



Таким образом, лимитирующей стадией всего процесса является вторая стадия реакции. Гомогенная реакция сопровождается выделением коллоидной серы, что проявляется в помутнении раствора. Началом реакции является момент сливания растворов. Условную скорость реакции считать как величину, обратную времени, необходимому для образования одного и того же количества серы в каждой из реакций.

Цель работы:

- изучить основные законы и правила, позволяющие описать кинетику протекания гомогенных реакций;
- выявить зависимость изменения скорости реакции от концентрации реагентов и температуры;
- построить графики зависимости условных концентраций от скоростей реакций;
- установить частные порядки реакций по реагентам (тиосульфату натрия и серной кислоте), а также общий порядок реакции;
- рассчитать энергию активации реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой.

Материалы и оборудование: баня водяная – 1 шт.; груша резиновая без наконечника – 1 шт.; колба плоскодонная вместимостью 100 мл – 12 шт.; лист разлинованной бумаги в клеточку формата А5 – 1 шт.; пипетка мерная без делений емкостью 10 мл – 2 шт.; пипетка мерная без делений емкостью 20 мл – 2 шт.; платформа нагревательная – 1 шт.; секундомер – 1 шт.; термометр спиртовой на 50 или 100 °С, цена деления 0,1 °С – 1 шт.; цилиндр мерный с делениями вместимостью 50 мл – 1 шт.; вода дистиллированная; 0,05 М раствор серной кислоты (H_2SO_4) – 200 мл; 0,3 М раствор тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) – 200 мл.

Опыт 1. Определение зависимости скорости гомогенной химической реакции от концентрации реагирующих веществ

Порядок проведения опыта:

- 1) с помощью мерной пипетки отберите в плоскодонную колбу 10 мл 0,3 М раствора тиосульфата натрия и добавьте 20 мл дистиллированной воды, а в другую такую же колбу другой мерной пипеткой отберите 10 мл 0,05 М раствора серной кислоты;
- 2) поставьте колбу с серной кислотой на лист разлинованной бумаги;
- 3) к раствору кислоты прилейте содержимое второй колбы и одновременно включите секундомер;
- 4) круговым движением перемешайте содержимое колбы;
- 5) глядя сверху через раствор, отметьте момент исчезновения линий из поля зрения и запишите время протекания реакции (t_i) в секундах;
- 6) при выполнении операций пп. 1–5 проведите эксперимент с объемами растворов тиосульфата натрия, серной кислоты и воды, указанными в табл. 4.1

Обработка результатов

1. Исходные данные, результаты измерений и расчетов, а также выводы занесите в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Результаты определения влияния концентрации расчетов на скорость реакции

Исходные данные						Результаты								
Объем, мл						измерений			расчетов					
Раствор реагента			Вода	Время условного окончания реакции (t_i), с	Начальная концентрация реагента C_0 , моль/л			Условная скорость реакции (v_i), с ⁻¹						
Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ SO ₄				Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ SO ₄								
10	10		20											
20	10		10											
30	10		0											
10	10		20											
10	20		10											
10	30		0											
Результаты расчетов						Кинетическое уравнение изучаемой реакции	Выводы							
Порядок реакции по веществу							Реакция имеет порядок по			Уравнение лимитирующей стадии				
Na ₂ S ₂ O ₃			H ₂ SO ₄				Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	общий					
n_1	n_2	n_{cp}	m_1	m_2	m_{cp}									

2. Рассчитайте начальную концентрацию реагентов в реакционной смеси по формулам:

$$C_0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,3 \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_{\text{смеси}}}; \quad C_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \frac{V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{смеси}}}.$$

3. Рассчитайте условную скорость реакции при различных начальных концентрациях реагентов по соотношению

$$v_i = \frac{100}{t_i},$$

где t_i – время условного окончания реакции, с; 100 – коэффициент пропорциональности, принятый для удобства ведения расчетов и построения графиков.

4. По полученным данным постройте график зависимости в координатах: условная скорость реакции – начальная концентрация тиосульфата натрия.

5. Определите частные порядки реакции (по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и по H_2SO_4) методом Вант-Гоффа по уравнениям:

$$n_1 = \frac{\lg\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{\lg\left(\frac{C_2}{C_1}\right)}; \quad n_2 = \frac{\lg\left(\frac{v_3}{v_2}\right)}{\lg\left(\frac{C_3}{C_2}\right)}; \quad n_{\text{ср}} = \frac{n_1 + n_2}{2};$$

$$m_1 = \frac{\lg\left(\frac{v_5}{v_4}\right)}{\lg\left(\frac{C_5}{C_4}\right)}; \quad m_2 = \frac{\lg\left(\frac{v_6}{v_5}\right)}{\lg\left(\frac{C_6}{C_5}\right)}; \quad m_{\text{ср}} = \frac{m_1 + m_2}{2}.$$

6. Напишите в общем виде кинетическое уравнение для изучаемой реакции, в котором n – порядок реакции по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; m – порядок реакции по H_2SO_4 .

7. Приведите кинетическое уравнение реакции в логарифмическом виде.

8. Зависимость условной скорости реакции от начальной концентрации тиосульфата натрия представьте графически в координатах: $\lg(v) - \lg C_0$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Из полученного графика определите порядок реакции по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

9. Сравните полученное значение со средним значением, рассчитанным по методу Вант-Гоффа.

10. По полученным результатам напишите кинетическое уравнение для исследуемой реакции.

11. Сделайте вывод относительно совпадения (или не совпадения) частных порядков реакции, определенных различными методами, и общего порядка реакции.

Опыт 2. Определение зависимости скорости гомогенной химической реакции от температуры

Порядок проведения опыта:

1) спиртовым термометром замерьте температуру воздуха ($T_{\text{комн}}$) в лаборатории;

2) с помощью мерной пипетки отберите в три плоскодонные колбы по 20 мл 0,3М раствора тиосульфата натрия, а в три другие такие же колбы, используя другую мерную пипетку, отберите по 20 мл 0,05 М раствора серной кислоты;

3) одну колбу с кислотой поставьте на лист разлинованной бумаги;

4) из другой колбы быстро прилейте 20 мл 0,3 М раствора тиосульфата натрия и включите секундомер;

5) круговыми движениями перемешайте смесь и следите сверху через раствор за его помутнением;

6) остановите секундомер в момент исчезновения линий из поля зрения и запишите время условного окончания реакции (t_1) в секундах в табл. 4.2;

7) повторите эксперимент с двумя другими колбами: одна с кислотой, а другая с тиосульфатом натрия, нагрев их на водяной бане до температуры ($T_{\text{комн} + 10}$), которая на 10 °С выше, чем комнатная. По достижении требуемой температуры опыт повторите, начиная с п. 3 по п. 6;

8) повторите этот же эксперимент, повысив температуру обоих растворов на 20 °С выше комнатной.

Обработка результатов

1. Исходные данные, условия проведения опыта, результаты измерений и расчетов, а также выводы занесите в табл. 4.2.

2. Рассчитайте начальную концентрацию реагентов в реакционной смеси по формулам:

$$C_0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,3 \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_{\text{смеси}}}; \quad C_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \frac{V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{смеси}}}.$$

3. Рассчитайте условную скорость реакции при различных температурах по соотношению

$$v_i = \frac{100}{t_i}.$$

Результаты определения влияния температуры на скорость реакции

Исходные данные			Условия проведения опыта			Результаты измерений	
Объем раствора реагента, мл			Концентрация реагентов в смеси C_0 , моль/л		Температура реакционной смеси T_i , °C	Время условного окончания реакции t_i , с	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2SO_4		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2SO_4			
20	20						
20	20						
20	20						
Результаты расчетов						Выводы	
Условная скорость реакции (v_i), с^{-1}			Температурный коэффициент Вант-Гоффа (γ_i)			Энергия активации (E_a), кДж/моль	Правило Вант-Гоффа соблюдается (или нет)
v_1	v_2	v_3	γ_1	γ_2	$\gamma_{\text{ср}}$		

4. Постройте графики зависимости скорости от температуры в координатах: а) условная скорость (v_i) – температура (T_i); б) $\ln v_i - 1/T_i$.

5. По значениям условной скорости рассчитайте для данной реакции температурный коэффициент Вант-Гоффа:

$$\gamma_1 = \frac{v_2}{v_1}; \quad \gamma_2 = \frac{v_3}{v_2}; \quad \gamma_{\text{ср}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}.$$

6. Рассчитайте энергию активации этой реакции для всего интервала температур по формуле

$$E_{a(\text{расч})} = \frac{RT_1T_3 \ln\left(\frac{v_3}{v_1}\right)}{T_3 - T_1},$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; $T_1(T_{\text{комн}})$, $T_3(T_{\text{комн}} + 20)$ – температуры реакционной смеси, К.

7. Определите энергию активации по графику зависимости условной скорости реакции от температуры, построенному в координатах: $\ln v_i; 1/T_i$, и сравните ее с расчетной ($E_{a(\text{расч})}$).

8. Приведите выражение правила Вант-Гоффа и сделайте выводы о выполнении этого правила.

5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

5.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химическое равновесие – *состояние химической системы, в котором обратимо протекает одна или несколько химических реакций, причём скорости в каждой паре прямая – обратная реакция равны между собой.* Для системы, находящейся в химическом равновесии, концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем [10].

Истинное химическое равновесие помимо равенства скоростей прямой и обратной реакции и постоянства концентрации при неизменных внешних условиях обладает также следующими свойствами:

1) подвижностью, т. е. способностью самопроизвольно восстанавливаться после небольших смещений, вызванных временным отклонением температуры или давления от заданного значения;

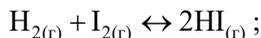
2) возможностью достижения равновесия как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции;

3) минимальным значением изобарного потенциала в изобарно-изотермическом процессе, являющегося фундаментальным термодинамическим условием химического равновесия.

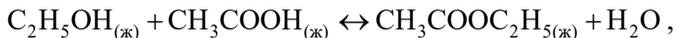
Химические равновесия могут быть разными по механизму, но всегда являются результатом протекания обратимой химической реакции или обратимого физико-химического процесса и характеризуются величиной константы химического равновесия [16].

Обратимые химические реакции в зависимости от фазового (агрегатного) состояния реагирующих веществ могут быть:

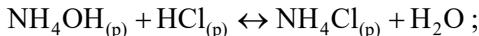
1) газообразными, если реакция протекает в газовой фазе:



2) жидкофазными, если реакция протекает между жидкими веществами



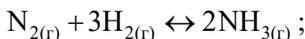
или между веществами, находящимися в растворе:



3) твердофазными, протекающими по типу топохимических реакций в твердой фазе на границе раздела «твердое исходное вещество – твердый продукт реакции»:



4) гомогенными, если все реагирующие вещества находятся в одной фазе:

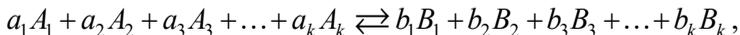


5) гетерогенными, если реагирующие вещества находятся в разных фазах:



Равновесие в обратимых химических реакциях описывается законом действующих масс. Если концентрации или парциальные давления веществ – участников реакции сравнительно малы, то закон действующих масс устанавливает постоянство отношений произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции к произведению концентрации (или парциальных давлений) исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам [13].

Закон действующих масс наиболее просто выводится исходя из рассмотрения характера изменения скорости прямой и обратной реакции в ходе превращения. Конечный результат выражается постоянным отношением скорости прямой и обратной реакции и не зависит от исходных концентраций этих веществ. Это отношение представляет собой *константу химического равновесия*. В общем виде это можно представить как



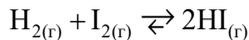
где $v_1 = k_1 c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} \dots c_{A_k}^{a_k}$ – прямая реакция; (1)

$v_2 = k_2 c_{B_1}^{b_1} c_{B_2}^{b_2} \dots c_{B_k}^{b_k}$ – обратная реакция. (2)

Поскольку условием равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакции ($v_1 = v_2$), то, приравняв правые части уравнений (1) и (2), получаем значение константы равновесия (K_p), которую можно рассчитать как по значениям констант прямой (k_1) и обратной реакций (k_2), так и по значениям равновесных концентраций продуктов и реагентов реакции (K_c):

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\sum_{i=1}^k c_{B_i}^{b_i}}{\sum_{i=1}^k c_{A_i}^{a_i}} = K_c,$$

Например, для реакции синтеза йодоводорода



константа равновесия может быть записана следующим образом:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}},$$

где $\frac{k_1}{k_2}$ – скорости прямой и обратной реакции, отнесенные к концентрациям H_2 , I_2 , HI , равным 1 моль/л; $C_{\text{H}_2}, C_{\text{I}_2}, C_{\text{HI}}$ – равновесные концентрации веществ, моль/л.

Отсюда следует физический смысл константы равновесия. Она показывает, во сколько раз константа скорости прямой реакции больше константы скорости обратной реакции.

Главное значение закона действующих масс состоит в том, что он связывает *равновесные концентрации* всех реагирующих веществ. Изменение концентрации (или парциального давления) одного из реагентов влечет за собой такое изменение концентраций всех остальных веществ, которые отвечают условию постоянства константы равновесия при заданной температуре. Это требование позволяет рассчитать со-

став равновесной смеси по произвольно заданным соотношениям между исходными веществами.

Итак, в равновесном состоянии при неизменных термодинамических условиях реакции концентрации реагирующих веществ оказываются постоянными и, как следует из закона действующих масс, соответствуют некоторому отношению констант скоростей прямой и обратной реакции [10].

При постоянной температуре максимальная работа, произведенная в результате самопроизвольной прямой или обратной реакции, зависит от разницы концентрации исходных веществ и продуктов реакции и от константы химического равновесия. Исходные концентрации реакционной смеси задаются произвольно и, следовательно, известны. По ним с помощью закона действующих масс могут быть найдены равновесные концентрации и выход целевого продукта реакции [13].

В 1994 году французский химик Анри Луи Ле Шателье сформулировал общий принцип для смещения любого химического равновесия: *если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющее состояние равновесия, то усилится то из направлений процесса, протекание которого уменьшает эффект произведенного воздействия* [4, 6, 10, 13, 21, 24, 26].

Рассмотрим влияние трех основных факторов (концентрации, температуры и давления) на смещение химического равновесия в обратимых реакциях.

При изучении влияния концентрации реагентов и продуктов реакции на смещение химического равновесия установлено:

1) увеличение концентрации реагентов смещает химическое равновесие в сторону продуктов реакции (прямой реакции) как в газовой, так и в жидкой фазе;

2) удаление продуктов из среды реакции также смещает равновесие в сторону продуктов реакции;

3) увеличение концентрации продуктов смещает химическое равновесие в сторону обратной реакции (реагентов).

Следует отметить, что катализаторы не влияют на смещение химического равновесия.

Влияние температуры на смещение химического равновесия зависит от вида термохимической реакции, а именно эндотермические реакции – реакции, протекающие с поглощением теплоты, и экзотермические реакции, протекающие с выделением теплоты.

Если процесс протекает с поглощением тепла:

а) увеличение температуры смещает равновесие в сторону продуктов реакции;

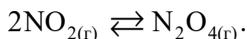
б) уменьшение температуры смещает равновесие в сторону реагентов (обратной реакции).

В реакции, протекающей с выделением тепла:

а) увеличение температуры смещает равновесие в сторону реагентов (обратной реакции);

б) уменьшение температуры смещает равновесие в сторону продуктов (прямой реакции) [2].

Влияние давления на смещение химического равновесия отмечается только для гомогенных реакций, протекающих в газовой фазе. Например:



При комнатной температуре диоксид азота (NO_2) – темно-коричневый газ (часто его называют «бурым» газом). Продукт его димеризации – тетраоксид диазота (N_2O_4) бесцветен. Оба газа при обычных условиях присутствуют в смеси, т. е. находятся в химическом равновесии. Если увеличивать в такой равновесной химической системе давление, то равновесие сдвигается вправо – в сторону образования N_2O_4 . Дело в том, что при одновременном увеличении концентрации этих газов преимущество получает прямая реакция. Так как в ее кинетическое уравнение концентрация диоксида азота входит в квадрате: $v_{\text{пр}} = k_1[\text{NO}_2]^2$, в отличие от обратимой реакции, скорость которой описывается следующим выражением: $v_{\text{обр}} = k_2[\text{N}_2\text{O}_4]$.

Происходящий при этом сдвиг равновесия вправо можно наблюдать экспериментально: при сжатии смеси газов она светлеет, поскольку уменьшается концентрация окрашенного NO_2 и возрастает концентрация бесцветного N_2O_4 (рис. 5.1).

При увеличении давления ($P_2 > P_1$) общее количество молекул в равновесной смеси уменьшается – система «сопротивляется» повышению давления:

а) в системе больше молекул NO_2 (смесь интенсивно окрашена);

б) после увеличения давления молекул NO_2 становится меньше (окраска ослабевает) [13].

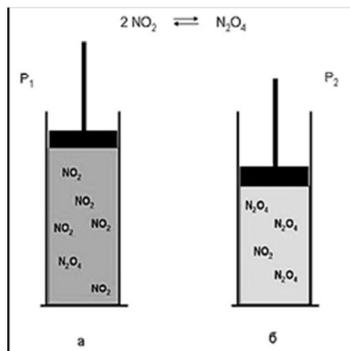
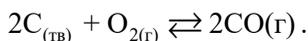


Рис. 5.1. Смещение равновесия в системе при изменении давления

Установлено, что при увеличении давления равновесие смещается в сторону меньшего объема (в данном примере 2 моля \rightarrow 1 моль, т. е. равновесие сместится в сторону продукта реакции – образования димера). Напротив, при уменьшении давления равновесие смещается в сторону большего объема (в сторону обратной реакции).

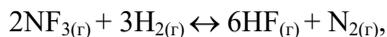
Если в реакции участвуют твердые вещества, то их количество не учитывается. Например:



Если объем (количество веществ) смеси не меняется, то изменение давления не будет оказывать влияния на смещение химического равновесия [13].

5.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1 [26]. По равновесным концентрациям компонентов, равным: $[\text{NF}_3] = 1,4$ моль/л, $[\text{H}_2] = 1,0$ моль/л, $[\text{N}_2] = 0,8$ моль/л рассчитать начальные концентрации реагентов (исходных веществ) и константу равновесия (K_p) реакции



протекающей при постоянной температуре. Продукты в начальный момент времени отсутствуют.

Решение

Запишем уравнение, позволяющее произвести расчет значения константы равновесия данной реакции:

$$K_c = \frac{[\text{HF}]^6[\text{N}_2]}{[\text{NF}]^2[\text{H}_2]^3}.$$

Из четырех химических соединений, два из которых являются реагентами ($\text{NF}_{3(r)}$, $3\text{H}_{2(r)}$), а два других – продуктами ($\text{HF}_{(r)}$, $\text{N}_{2(r)}$), по условию задачи известны значения равновесных концентраций трех соединений. Чтобы определить неизвестную равновесную концентрацию фтороводорода (HF), являющегося, так же как и азот (N_2), продуктом реакции, необходимо рассмотреть уравнение реакции, из которого следует, что равновесная концентрация HF в шесть раз превышает равновесную концентрацию N_2 и равна

$$[\text{HF}] = 6[\text{N}_2] = 6 \cdot 0,8 \text{ моль/л} = 4,8 \text{ моль/л}.$$

Зная равновесные концентрации всех компонентов, рассчитаем значение константы равновесия данной реакции:

$$K_c = \frac{[\text{HF}]^6[\text{N}_2]}{[\text{NF}]^2[\text{H}_2]^3} = \frac{4,8^6 \cdot 0,8}{1,4^2 \cdot 1,0^3} = 4992 \text{ (моль/л)}^2.$$

Так как начальное количество реагентов равно сумме равновесных и прореагировавших, следовательно, исходные концентрации реагентов можно рассчитать как

$$C_0(\text{NF}_3) = [\text{NF}_3] + C_{\text{прор}}(\text{NF}_3); \quad C_0(\text{H}_2) = [\text{H}_2] + C_{\text{прор}}(\text{H}_2).$$

Количество прореагировавших реагентов можно найти по известному количеству образовавшихся продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Для наглядности сведем все параметры значений концентрации компонентов в табл. 5.1.

Ясно, что

$$C_{\text{прор}}(\text{NF}_3) = 0,8 \cdot 2 = 1,6 \text{ моль/л}; \quad C_{\text{прор}}(\text{H}_2) = 0,8 \cdot 3 = 2,4 \text{ моль/л}.$$

Таблица 5.1

Значения концентраций компонентов

Концентрация, моль/л	Компонент			
	NF _{3(г)}	H _{2(г)}	HF _(г)	N _{2(г)}
Начальная, C ₀	1,4 + 2x	1,0 + 3x	0	0
Прореагировавшего вещества, C _{прор}	2x	3x		
Равновесная, C _{равн}	1,4	1,0	6x	0,8 = x

Таким образом, начальные концентрации компонентов составят:

$$C_0(\text{NF}_3) = (1,4 + 1,6) \text{ моль/л} = 3,0 \text{ моль/л};$$

$$C_0(\text{H}_2) = (1,0 + 2,4) \text{ моль/л} = 3,4 \text{ моль/л}.$$

Ответ: $C_0(\text{NF}_3) = 3,0 \text{ моль/л}$; $C_0(\text{H}_2) = 3,4 \text{ моль/л}$; $K_c = K_p = 4992 \text{ (моль/л)}^2$.

Задача 2 [25]. Запишите выражения закона действующих масс (ЗДМ) равновесной реакции и установите, в каком направлении сместятся равновесия при изменении каждого из внешних параметров:

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$2 \text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2 \text{CO}_{2(г)}$	< 0	$C_B \uparrow$	\uparrow	\downarrow	

ЗДМ:

а) для прямой реакции: $v_1 = k_1[\text{CO}]^2[\text{O}_2]$;

б) для обратной реакции: $v_2 = k_2[\text{CO}_2]^2$.

При увеличении концентрации кислорода в системе скорость прямой реакции возрастает, и равновесие реакции смещается вправо.

Протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа молей газа, т. е. к уменьшению давления в системе. Поэтому согласно принципу Ле-Шателье повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции (вправо).

Так как реакция экзотермическая ($\Delta_r H^0 < 0$), т. е. протекает с выделением тепла, понижение температуры вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции (вправо).

5.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ [20, 25–26]

1. Найдите равновесные концентрации хлора и фосгена и рассчитайте константу равновесия в реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$. Исходные концентрации оксида углерода и хлора равны $0,030$ и $0,020$ моль·л⁻¹, а равновесная концентрация CO равна $0,021$ моль·л⁻¹.

2. Равновесие в системе $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$ установилось при следующих концентрациях (моль · л⁻¹): $[\text{H}_2] = 0,025$; $[\text{I}_2] = 0,005$; $[\text{HI}] = 0,09$. Рассчитайте константу равновесия реакции. Определите исходные концентрации йода и водорода.

3. Константа равновесия реакции $\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ при некоторой температуре равна $0,5$. Вычислите равновесные концентрации CO и CO₂, если начальные концентрации этих веществ составляли $0,05$ и $0,01$ моль · л⁻¹ соответственно.

4. В гомогенной системе $\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{NOCl}_2$ исходные концентрации оксида азота и хлора составляют соответственно (моль · л⁻¹): $0,5$ и $0,2$. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO.

5. Константа равновесия гомогенной системы $\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{r})}$ при некоторой температуре равна $0,1$. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны $0,2$ и $0,08$ моль·л⁻¹. Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота.

6. При некоторой температуре равновесие в системе $2\text{NO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ установилось при следующих концентрациях (моль · л⁻¹): $[\text{NO}_2] = 0,006$; $[\text{NO}] = 0,024$. Рассчитайте константу равновесия реакции и исходную концентрацию NO₂.

7. В гомогенной газовой системе $A + B \leftrightarrow C + D$ равновесие установилось при концентрациях (моль · л⁻¹): $[B] = 0,05$; $[C] = 0,02$. Константа равновесия реакции равна $4 \cdot 10^{-2}$. Найдите исходные концентрации веществ A и B.

8. Константа равновесия реакции $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$ при некоторой температуре равна 36 , а начальные концентрации водорода и йода составляют по $0,02$ моль/л. Вычислите равновесные концентрации йода, водорода и йодоводорода.

9. Константа равновесия для реакции $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(\text{r})}$ равна при некоторой температуре $39,4$. Зная, что при состоянии равновесия $[\text{CO}] = 0,2$ моль · л⁻¹ и $[\text{COCl}_2] = 0,8$ моль · л⁻¹, вычислите исходные концентрации хлора и угарного газа.

10. Вычислите константу равновесия реакции $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{r})}$, если начальные концентрации SO_2 и O_2 были соответственно равны 0,08 и 0,06 моль \cdot л⁻¹. К моменту наступления равновесия концентрация SO_2 была 0,016 моль \cdot л⁻¹.

11. Начальные концентрации N_2 и H_2 в реакции $\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{r})}$ соответственно равны 1,5 моль/л и 2,0 моль/л. Вычислите константу равновесия данной реакции, если к моменту наступления равновесия прореагировало 15 % H_2 .

Запишите выражения закона действующих масс (ЗДМ) предложенных равновесных реакций и установите, в каком направлении сместятся равновесия при изменении каждого из внешних параметров.

1)

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(\text{r})}$	< 0	$C_B \uparrow$	\uparrow	\downarrow	
$\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{r})}$	> 0	$C_C \downarrow$		\downarrow	\downarrow

2)

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	< 0	$C_B \downarrow$	\uparrow	\uparrow	
$\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \leftrightarrow \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	> 0	$C_D \downarrow$		\uparrow	\uparrow

3)

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{r})}$	< 0	$C_A \uparrow$	\downarrow	\downarrow	
$2\text{HBr}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{H}_{2(\text{r})} + \text{Br}_{2(\text{r})}$	> 0	$C_C \uparrow$		\downarrow	\downarrow

4)

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$	> 0	$C_B \uparrow$	\uparrow	\uparrow	
$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$	< 0	$C_D \uparrow$		\uparrow	\downarrow

5)

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$N_2O_{4(r)} \leftrightarrow 2 NO_{2(r)}$	> 0	$C_A \downarrow$	\downarrow	\downarrow	
$2 CO_{(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)} + C_{(тв)}$	< 0	$C_C \downarrow$		\downarrow	\uparrow

6)

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$4 HCl_{(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2 H_2O_{(ж)} + 2 Cl_{2(r)}$	< 0	$C_B \downarrow$		\uparrow	\uparrow
$MgCO_{3(тв)} \leftrightarrow MgO_{(тв)} + CO_{2(r)}$	> 0	$C_D \uparrow$	\downarrow	\downarrow	

7)

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$2 PCl_{3(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2 POCl_{(r)} + 2 Cl_{2(r)}$	> 0	$C_A \uparrow$	\downarrow	\downarrow	
$N_{2(r)} + 3 H_{2(r)} \leftrightarrow 2 NH_{3(r)}$	< 0	$C_B \downarrow$		\uparrow	\downarrow

8)

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$C_{(тв)} + O_{2(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)}$	< 0	$C_C \uparrow$		\downarrow	\uparrow
$3 O_{2(r)} \leftrightarrow 2 O_{3(r)}$	> 0	$C_A \downarrow$	\uparrow	\downarrow	

9)

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$4 Fe_{(r)} + 3 O_{2(r)} \leftrightarrow 2 Fe_2 O_{3(r)}$	< 0	$C_B \uparrow$	\downarrow	\uparrow	
$CH_{4(r)} + 2 H_2 O_{(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)} + 4 H_{2(r)}$	> 0	$C_D \downarrow$		\downarrow	\downarrow

10)

Уравнение $A + B = C + D$	$\Delta_r H$	Изменение внешних параметров			
		C	P	T	V
$CO_{2(r)} + C_{(тв)} \leftrightarrow 2 CO_{(r)}$	> 0	$C_C \uparrow$		\uparrow	\uparrow
$4 HCl_{(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2 H_2O_{(r)} + 2 Cl_{2(r)}$	< 0	$C_A \downarrow$	\downarrow	\uparrow	

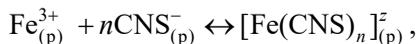
Практическое занятие Влияние концентрации реагентов, температуры и pH среды на смещение равновесия в обратимых реакциях

Цель работы: изучение и анализ влияния различных факторов на смещение равновесия в обратимых реакциях.

Материалы и оборудование: капельница – 6 шт.; палочка стеклянная – 1 шт.; пипетка мерная без делений емкостью 10 мл – 2 шт.; пипетка мерная с делениями емкостью 2 мл – 3 шт.; пробирка коническая – 20 шт.; стакан химический емкостью 50 мл – 1 шт.; шпатель металлический – 1 шт.; штатив для пробирок – 1 шт.; 0,01 М раствор хлорида железа(III) (FeCl_3) – 10 мл; 0,02 М раствор роданида аммония (NH_4CNS) – 10 мл; 0,1 М раствор дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – 10 мл; 0,1 М раствор соляной кислоты (HCl) – 10 мл; 0,1 М раствор уксусной кислоты (CH_3COOH) – 10 мл; 0,1 М раствор хлорида магния (MgCl_2) – 10 мл; 0,1 М раствор хромата калия (K_2CrO_4) – 10 мл; 0,5 М и 1 М растворы серной кислоты (H_2SO_4) – 10 мл; 1 М и 2 М растворы гидроксида натрия (NaOH) – 10 мл; 25 %-й водный раствор аммиака – 10 мл; аммония роданида (NH_4CNS), чда – 1 г; аммония хлорид (NH_4Cl), чда – 2 г; вода дистиллированная; железа хлорид(III) (FeCl_3), чда – 1 г; натрия ацетат (CH_3COONa), чда – 1 г; 0,1 %-й спиртовой раствор фенолфталеина – 5 мл; 0,1 %-й водный раствор метилового оранжевого – 5 мл.

Опыт 1. Влияние изменения концентрации реагентов на смещение химического равновесия [21, 26]

Изучение влияния изменения концентрации компонентов на смещение химического равновесия осуществляется на примере обратимой гомогенной реакции, протекающей в растворе между ионами трехвалентного железа (Fe^{3+}), который является ионом комплексообразователем, и изотиоцианат (роданид)-ионами (CNS^-), выполняющими роль анионов-лиганд:



где $n = 1, 2, 3, 6$; $z = 2^+, 1^+, 0, 3^-$.

Продуктами реакции, окрашивающими раствор в красный цвет, являются комплексы железа, состав которых зависит от концентрации реагирующих веществ. Поскольку реакция обратима, то для получения

окрашенных комплексов следует брать избыток роданид-ионов (CNS^-). При их большом избытке красная окраска появляется при ничтожно малых концентрациях ионов железа (Fe^{3+}), и продуктом, отвечающим за ее появление, является комплекс $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$. При средних концентрациях ионов Fe^{3+} и CNS^- окрашенным соединением, преимущественно образующимся в растворе, является роданид железа $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]^0$. По изменению интенсивности красной окраски судят о концентрации комплексов, т. е. о направлении смещения положения равновесия [26].

Порядок проведения опыта:

1) в химическом стакане на 50 мл смешайте по 10 мл 0,01 М раствора FeCl_3 и 0,02М NH_4CNS ;

2) полученный раствор разлейте поровну в четыре конических пробирки;

3) первую оставьте в качестве эталона – образца сравнения окраски; во вторую, третью и четвертую пробирки добавьте на кончике шпателя кристаллическое вещество соответственно FeCl_3 , NH_4CNS , NH_4Cl ;

4) содержимое пробирок тщательно перемешайте с помощью стеклянной палочки до полного растворения солей. Отметьте изменение интенсивности окраски растворов в каждой из пробирок в сравнении с эталоном (пробирка 1).

Обработка результатов

1. Исходные данные, наблюдения и выводы занесите в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Результаты определения опыта 1

Исходные данные		Наблюдения	Выводы			Смещение (вправо, влево) положения равновесия в системе
Но-мер пробирки	Добавляемое вещество		Изменение (ослабление, усиление) интенсивности окраски раствора	Изменение (увеличение, уменьшение) равновесной концентрации		
		FeCl_3		NH_4SCN	NH_4Cl	
1	Эталон	Красная	Первоначально установившееся равновесие в системе $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{NCS} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{NCS})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ с равновесными концентрациями компонентов			
2	FeCl_3					
3	NH_4SCN					
4	NH_4Cl					

2. Объясните причину появления интенсивной красной окраски при сливании растворов FeCl_3 и NH_4CNS ;

3. Напишите кинетические уравнения скорости прямой и обратной реакции, выражение константы равновесия ($K_{\text{равн}}$).

4. По данным наблюдений изменения интенсивности окраски раствора сделайте выводы об изменении равновесных концентраций компонентов и о смещении положения равновесия в системе при добавлении FeCl_3 , NH_4CNS , NH_4Cl .

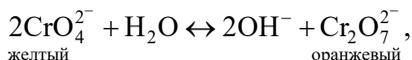
5. Сместится ли положение равновесия в рассматриваемой системе при разбавлении ее дистиллированной водой?

6. Как согласуются полученные результаты с принципом Ле Шателье и законом действующих масс?

Опыт 2. Влияние кислотности (рН среды) на смещение равновесия перехода хромата в дихромат [21, 26]

Действие кислотности среды изучается на примере протекающих в водных растворах солей и кислот реакций взаимного превращения хромат (CrO_4^{2-})- и дихромат ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)-ионов, в которых хром находится в наивысшей степени окисления +6. Эти реакции по своей природе близки к реакциям амфотерных переходов и гидролиза. Они протекают без изменения степени окисления атомов при изменении рН раствора и являются обратимыми. Равновесие в них очень подвижно и может наступать при подходе к нему с обеих сторон [26].

Водные растворы хроматов имеют щелочную (рН > 7), а дихроматов – кислотную (рН < 7) реакцию вследствие протекающих в них реакций гидролиза, которые могут быть описаны следующими ионо-молекулярными уравнениями:



Следует отметить, что и в тех и в других растворах всегда присутствуют оба иона, находящиеся в кислотно-основном равновесии друг с другом. Положение равновесия в обеих реакциях смещено влево, поэтому водные растворы хроматов имеют желтую окраску вследствие

большой концентрации в них CrO_4^{2-} ионов, а водные растворы дихроматов – оранжевую, обусловленную преимущественным содержанием в них – $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов. Хромат-ионы существуют преимущественно в нейтральных и щелочных средах, дихромат-ионы – в кислотных.

Равновесие, устанавливающееся в водных растворах хроматов и дихроматов, может быть нарушено либо действием кислот и оснований, либо введением в них катионов, образующих с хромат- или дихромат-ионами малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Так, подкисление хроматов и подщелачивание дихроматов приводит к смещению равновесия последних реакций вправо и превращению хромат-ионов в дихромат-ионы, а дихромат-ионов, наоборот, в хромат-ионы по реакциям соответственно:



Порядок проведения опыта:

1) налейте в одну пробирку (пробирка 1) 2-3 мл 0,1 М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в другую (пробирка 2) – такой же объем 0,1 М раствора K_2CrO_4 . Сравните окраску растворов;

2) в пробирку с раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавьте по каплям 1 М раствор NaOH , а в пробирку с раствором K_2CrO_4 – аналогичным образом 1 М раствор H_2SO_4 . Отметьте изменения окраски растворов в пробирках;

3) к раствору, полученному в пробирке 1, прилейте по каплям 0,5 М раствор H_2SO_4 до изменения его окраски;

4) к раствору, полученному в пробирке 2, добавьте по каплям 2 М раствор NaOH . Сравните окраску раствора с первоначальной.

Обработка результатов

1. Исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. 5.3.

2. Объясните, чем обусловлена различная окраска водных растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2CrO_4 ? Приведите в молекулярном и ионном виде уравнения реакций, обуславливающих существование ионов, придающих окраску растворам.

3. Объясните изменения окраски растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2CrO_4 при добавлении соответственно NaOH и H_2SO_4 с точки зрения смещения

положения установившегося в них равновесия. Подтвердите свои выводы уравнениями протекающих реакций. Как согласуются полученные выводы с принципом Ле Шателье?

Т а б л и ц а 5.3

Результаты определения опыта 2

№ п/п	Исходные данные		Добавляемый 1М раствор	Уравнение протекающей реакции
	Исходный раствор			
	Состав	Окраска		
1	0,1 М $K_2Cr_2O_7$		–	
2	0,1 М K_2CrO_4		NaOH	
3	0,1 М $K_2Cr_2O_7$		H_2SO_4	
№ п/п	Наблюдения		Выводы	
	Изменение окраски раствора		Смещение (вправо, влево) положения равновесия реакций	
1				
2				
3				

Опыт 3. Влияние рН раствора на смещение равновесия в водном растворе аммиака [21]

Порядок проведения опыта:

1) в две пробирки налить по 5 мл дистиллированной воды, добавить по пять капель 0,1 %-го спиртового раствора фенолфталеина и по 2-3 капли 25 %-ого раствора аммиака. Растворы тщательно перемешать стеклянной палочкой. Отметить цвет растворов;

2) одну пробирку оставить для сравнения, а в другую добавить 3...4 микрошпателя хлорида аммония и содержимое пробирки встряхнуть до растворения кристалликов соли.

Обработка результатов

1. Исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. 5.4.

2. Как и почему изменилась интенсивность окраски?

3. Написать схему равновесия в водном растворе аммиака и объяснить его смещение при добавлении кристалликов хлорида аммония.

Результаты определений опыта 3

Номер пробирки	Добавляемый реагент	Изменение окраски раствора	Смещение (вправо, влево) положения равновесия реакций
1 (контрольная)	–		
2	NH ₄ Cl		

Опыт 4. Влияние pH раствора на смещение равновесия при диссоциации слабых кислот [21]

Диссоциация всех электролитов при растворении происходит вследствие их взаимодействия с водой. Например, процесс электролитической диссоциации слабой уксусной кислоты можно представить как



в действительности он 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.

Порядок проведения опыта:

1) в две пробирки внести по шесть капель 0,1 М раствора уксусной кислоты (CH₃COOH);

2) в каждую пробирку добавить по 1-2 капли 0,1 %-го водного раствора индикатора метилового оранжевого;

3) одну пробирку с кислотой оставить в качестве контрольной, а в другую внести 3-4 микрошпателя ацетата натрия (CH₃COONa) и перемешать раствор стеклянной палочкой до полного растворения соли. Сравнить окраску полученного раствора с окраской в контрольной пробирке.

Обработка результатов

1. Исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. 5.5.

Результаты определений опыта 4

Номер пробирки	Добавляемый реагент	Изменение окраски раствора	Смещение (вправо, влево) положения равновесия реакций
1(контрольная)	–		
2	CH ₃ COONa		

2. Написать схему диссоциации уксусной кислоты в упрощенном виде (без участия воды) и выражение константы ее диссоциации (равновесия).

3. Под влиянием, каких ионов индикатор принимает розовую окраску?

4. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски индикатора при добавлении к водному раствору уксусной кислоты ацетата натрия?

5. Объяснить смещение равновесия диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия. Как изменяется при этом степень диссоциации кислоты и концентрация катионов водорода в растворе?

6. Подтвердился ли в опытах принцип Ле Шателье? Ответ аргументируйте.

Опыт 5. Смещение равновесия при образовании нерастворимых соединений [21, 26]

Порядок проведения опыта:

1) в три пробирки внести по три капли 0,1 М раствора хлорида магния (MgCl₂) и по каплям в каждую пробирку медленно добавлять 0,1 М раствор щелочи (NaOH) до образования осадка. Хорошо перемешать полученную суспензию палочкой;

2) одну пробирку (контрольную) оставить для сравнения, во вторую добавить соляную кислоту (HCl), а в третью прилить насыщенный раствор хлорида аммония (NH₄Cl) до растворения осадка.

Обработка результатов

1. Исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. 5.6.

2. Написать ионные и молекулярные уравнения реакций образования осадка Mg(OH)₂ и его растворения в результате взаимодействия с соляной кислотой и хлоридом аммония.

Результаты определений опыта 5

Номер пробирки	Исходные данные			Уравнение протекающей реакции
	Исходный раствор		Добавляемый раствор	
	Состав	Окраска		
1 (контрольная)	MgCl ₂ +NaOH			
2	MgCl ₂ +NaOH		HCl	
3	MgCl ₂ +NaOH		NH ₄ Cl	
Номер пробирки	Наблюдения		Выводы	
	Изменение окраски раствора		Образование и цвет осадка	Смещение (вправо, влево) положения равновесия реакций
1				
2				
3				

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Белик В.В.* Физическая и коллоидная химия: учебник / В.В. Белик, К.И. Киенская. – 3-е изд., стер. – М.: Издат. Центр «Академия», 2007. – 288 с.
2. *Буйновский А.С.* Скорость химических реакций и химическое равновесие: практическое руководство / А.С. Буйновский, С.А. Безрукова, В.В. Лазарчук. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2011. – 39 с.
3. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. – Изд. 2-е, перераб. и доп. / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
4. *Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.* Основные законы химии. – М.: Мир, 1982. – Т. 1, 2.
5. *Днепровский А.С.* Теоретические основы коллоидной химии: учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. / А.С. Днепровский, Т.М. Темникова. – Л.: Химия, 1991. – 165 с.
6. *Егоров А.С.* Химия: современный курс: учебник / А.С. Егоров. – Ростов н/Д: Изд-во «Феникс», 2011. – 699 с.
7. *Ершов Ю.А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков. – М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.
8. *Жуков Б.Д.* Дисперсные системы и поверхностные явления: учебное пособие. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 156 с.
9. *Жуков Б.Д.* Коллоидная химия: учебник. – 2-е изд, испр. и доп. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2008. – 380 с.
10. *Жуков Б.Д.* Физическая химия: учебное пособие. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2008. – 352 с.
11. *Журавлева Л.А.* Практикум по коллоидной химии: учебное пособие / Л.А. Журавлева, Н.В. Воронцова // Сургут. гос.ун-т ХМАО – Югра; Томск. гос. ун-т. – Сургут: ИЦ СурГУ, 2011. – 162 с.
12. *Кабанова Л.Ф.* Получение и изучение свойств коллоидных систем: метод. указ. к лабораторному практикуму для студентов, изучающих дисциплины «Химия». «Химия воды и микробиология», «Коллоидная химия». – Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2004. – 48 с.
13. *Краткий курс физической химии: учеб. пособие для вузов / С.В. Кочергин, Г.А. Добренков, В.Н. Никулин и др. / под ред. С.Н. Кондратьева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1978. – 312 с.*

14. Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии: учебное пособие / С.Л. Белопухов, Т.В. Шнее, С.Э. Старых и др. / под ред С.А. Белопухова. – М.: Изд-во РГАУ-МСХА, 2012. – 300 с.

15. *Ларичкина Н.И.* Неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие / Н.И. Ларичкина, А.В. Кадимова, Д.В. Шутилова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – 56 с.

16. *Леенсон.* Химические реакции: Тепловой эффект, равновесие, скорость. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2002.

17. *Лидин Р.А.* Справочник по общей и неорганической химии. – 2-е изд, испр. и доп. – М.: КолосС, 2008. – 350 с.

18. *Михаленко И.И.* Лабораторный практикум по коллоидной химии [Текст] / И.И. Михаленко. – М.: РУДН, 2013. – 125 с.

19. *Рабинович В.А.* Краткий химический справочник. – Изд. 2-е, испр. и доп. / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Изд-во Химия, 1978. – 392 с.

20. Сборник задач по физической и коллоидной химии: учебное пособие / С.Л. Белопухов, Т.В. Шнее, С.Э. Старых, И.Б. Немировка, Т.В. Семко, Т.А. Федотина, Т.С. Красотина. – М.: ФГБОУ ВПО РГАУ – МСХА им. К.А. Тиммерязева, 2012. – 202 с.

21. *Стась Н.Ф.* Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Е.М. Князева. – М.: Высшая школа, 2008. – 215 с.

22. *Сумм Б.Д.* Основы коллоидной химии: учебное пособие /Б.Д. Сумм. – 2-е изд., стер. – М.: Издат. Центр «Академия», 2007. – 240 с.

23. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

24. *Фролов Ю.Г.* Физическая химия: учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1993. – 464 с.

25. Химия. Избранные разделы общей, физической и коллоидной химии: учебное пособие / О.В. Андрюшкова, Т.И. Вострикова, А.В. Козлова, Е.Ю. Попова. – 2-е изд., испр. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2008. – 160 с.

26. Химия: учебник / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповая. – 3-е изд., испр. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 784 с.

27. *Чагина Н.Б.* Практикум по физической и коллоидной химии: учебное пособие / Н.Б. Чагина // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: ИПЦ САФУ, 2012. – 160 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Коллоидные системы: классификация, получение, строение мицеллы	3
1.1. Теоретическая часть	3
1.2. Примеры решения задач.....	16
1.3. Задачи для самостоятельной работы [20, 25]	18
Практическое занятие. Получение лиофобных золей и гелей методом химической конденсации [11–12, 14, 18, 27].....	20
2. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем	24
2.1. Теоретическая часть	24
2.2. Примеры решения задач [20]	34
2.3. Задачи для самостоятельной работы [11, 20, 25]	37
Практическое занятие. Синтез золя гидроксида железа(III) и изучение его коагуляции визуальным методом [14, 18]	40
3. Химическая термодинамика. Закон Гесса и его следствия	43
3.1. Теоретическая часть	43
3.2. Пример решения задачи [25].....	47
3.3. Варианты задачи для самостоятельного решения	50
Практическое занятие. Измерение тепловых эффектов химических реакций [21, 26].....	51
4. Кинетика химических реакций	60
4.1. Теоретическая часть	60
4.2. Примеры решения задач [25, 26]	70
4.3. Задачи для самостоятельного решения [20, 25–26]	71
Практическое занятие. Определение зависимости скорости гомогенной химической реакции от концентрации реагирующих веществ и температуры [26].....	73
5. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье	79
5.1. Теоретическая часть	79
5.2. Примеры решения задач.....	84
5.3. Задачи для самостоятельного решения [20, 25–26]	87
Практическое занятие. Влияние концентрации реагентов, температуры и pH среды на смещение равновесия в обратимых реакциях	90
Библиографический список	98