

Министерство образования и науки Российской Федерации
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Инженерно-физический факультет

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»
Часть 1



Благовещенск
2022

ББК 24.5я73

П 37

Рекомендовано
учебно-методическим советом университета

Рецензенты

Родина Т.А., доктор. хим. наук, профессор кафедры химии и химической технологии ФГБОУ ВО АмГУ,

Пакурина А.П., доктор хим. наук, профессор кафедры химии ФГБОУ ВО Дальневосточный ГАУ

Платонова Т.П., Митрофанова В.И. Лабораторный практикум по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» Часть 1. – Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2022. – 58 с.

Лабораторный практикум содержит описание лабораторных работ по разделам «Термохимия», «Химическое равновесие», «Кинетика», «Катализ», «Электропроводность растворов электролитов», «Адсорбция» дисциплины «Физическая и коллоидная химия»

Приведены контрольные задания для самоподготовки, а также необходимые справочные данные.

Пособие предназначено для обучающихся среднего профессионального обучения по специальности 18.02.12 Технология аналитического контроля химических соединений

ББК 24.5я73

В авторской редакции

© Амурский государственный университет, 2022
©Платонова Т. П., Митрофанова В. И., авторы

ВВЕДЕНИЕ

Лаборант химического анализа должен знать физико-химические законы, уметь применять их для решения конкретных технологических задач, поэтому в предлагаемом практикуме уделено большое внимание основным физико-химическим процессам.

Выполнение лабораторных работ позволит обучающимся самостоятельно делать выводы из полученных экспериментальных данных и тем самым более глубоко и полно усвоить теоретический материал

Предлагаемая 1 часть практикума охватывает основные разделы курса «Физическая и коллоидная химия» и содержит описание лабораторных работ по разделам «Термохимия», «Химическое равновесие», «Кинетика», «Катализ», «Электропроводность растворов электролитов», «Адсорбция».

В практикуме изложены основные требования по обработке и представлению результатов физико-химических измерений. Лабораторные работы содержат краткие теоретические сведения, позволяющие уяснить основные закономерности, лежащие в основе исследуемого явления. Для проверки усвоения теоретического материала в практикум включены вопросы и задачи для самоподготовки.

При выполнении лабораторных работ обучающиеся должны научиться безопасным приемам обращения с химическими реактивами, приборами и посудой, приобрести навыки исследования химических процессов и использования справочной и научной литературы.

В лабораторном практикуме приведены правила техники безопасности при работе в лаборатории, а также перечислен необходимый минимум лабораторного оборудования и химической посуды.

Правила техники безопасности

1. Запрещается пробовать на вкус химические вещества.
2. Щелочи, кислоты и другие ядовитые вещества необходимо набирать в пипетку только с помощью резиновой груши или шприца во избежание химических ожогов полости рта или отравления.
3. При взбалтывании растворов в колбах или пробирках необходимо закрывать их пробками.
4. При нагревании жидкостей пробирку следует держать отверстием в сторону от себя и от соседей по работе.
5. Во избежание ожогов от брызг и выбросов не наклоняться над сосудом, в котором кипит или налита какая-либо жидкость.
6. При переносе сосудов с горячими жидкостями держать их обеими руками: одной поддерживать дно, другой верхнюю часть; руки от ожогов предохраняют полотенцем, которым обертывают сосуд.
7. При работе с горячими и легко воспламеняющимися веществами (эфир, спирты, бензин) нельзя нагревать их на открытом огне или сетке.
8. При определении запаха вещества не следует делать глубокого вдоха, а лишь движением руки направлять к себе воздух.
9. Концентрированную кислоту следует приливать в воду тонкой струйкой при непрерывном помешивании.
10. Использованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие вещества, нужно освободить от остатков и тщательно мыть. Прежде чем слить их в раковину, их надо нейтрализовать.
11. Нельзя оставлять без присмотра работающие электроприборы.
12. Если разбит ртутный термометр или электрод, содержащий ртуть (о случившемся необходимо немедленно сообщить лаборанту), рекомендуют капли ртути собрать пластинками из белой жести или меди. После удаления ртути необходимо залить место ее разлива 20 %-ым раствором FeCl_3 .
13. Во избежание отравлений категорически запрещается принимать пищу в химических лабораториях.

Оказание первой помощи

1. При термических ожогах осторожно обнажить обожженный участок и закрыть сухой асептической повязкой. Обожженный участок нельзя очищать, мочить водой, этиловым спиртом, H_2O_2 или мазать мазью.
2. При химических ожогах промыть обожженное место, не обращая внимание на боль, большим количеством проточной воды (10-15 мин), в случае кислых реагентов – раствором бикарбоната натрия (2 %-ым) раствором, а в случае щелочных – разбавленным раствором борной или уксусной кислот.
3. При порезе стеклом:
 - а) промыть рану только в случае попадания в нее едких или ядовитых веществ, а в остальных случаях, даже если в рану попал песок, ржавчина, промывать её водой нельзя;
 - б) нельзя смазывать рану мазями; перед наложением повязки смазать настойкой йода участок вокруг раны;
 - в) удалять из раны мелкие осколки стекла может только врач.
4. При отравлении химическими веществами немедленно вызвать врача и одновременно приступить к оказанию первой помощи – если яд попал внутрь – вызвать рвоту, дать противоядие.

Порядок оформления работ

В процессе выполнения лабораторной работы студент должен наблюдать за ходом эксперимента, отмечая все его особенности: изменение цвета, тепловые эффекты, показания прибора. Результаты наблюдений записывают в тетрадь, придерживаясь определенной последовательности:

- 1) название лабораторной работы, дата выполнения;
- 2) ход работы (краткое описание последовательности действий, уравнения реакций);
- 3) расчетная часть (таблицы, формулы, графики);
- 4) наблюдения;
- 5) выводы.

Построение графиков

При выполнении некоторых работ требуется построить график или сделать вычисления на основании графика. Поэтому от правильности построения графиков, выбора масштаба по осям координат в значительной мере зависит правильность и точность ответа.

Обычно на осях координат откладывают не численные значения опытных данных, а определенные масштабные числа полученных значений величин. Например, в опыте получено: 0,02, 0,03, 0,05 ; в этом случае откладывают масштабные величины: 2, 3, 5 и т.д., а когда в опыте получены целые числа с некоторой дробной частью, на соответствующей оси координат следует откладывать только целые числа. Например, получены значения в тысячных или десятичных долях: $1,2 \cdot 10^{-5}$; $2,35 \cdot 10^{-5}$; $3,45 \cdot 10^{-5}$, следует брать целые числа.

В некоторых опытах данная функциональная зависимость двух величин является линейной, но опытные данные не укладываются на прямую, а имеют «разброс», что объясняется некоторыми ошибками опыта. В этом случае прямую проводят так, чтобы все полученные точки (данные эксперимента) ложились равномерно по обе стороны прямой.

Примечание. В случае если одна из полученных экспериментальных величин намного отличается от других, она отбрасывается и не учитывается при подсчете средней величины.

ТЕРМОХИМИЯ

Область науки, изучающая отношение между теплотой и работой, получила название термодинамики. Термодинамика изучает законы превращения энергии, законы перехода одного вида энергии в другой. Превращения энергии подчиняются первому, второму, третьему началам термодинамики. Причём если первый закон формирует законы взаимного перехода, то второй и третий определяют направленность превращения энергии.

Первое начало термодинамики устанавливает связь между количеством энергии, полученной или выделенной системой в каком-либо процессе в виде теплоты Q , количеством произведённой или полученной работы A и изменением внутренней энергии системы ΔU :

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

Современная формулировка первого закона термодинамики: *энергия данной системы не исчезает и не появляется вновь, а только переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах.*

Внутренняя энергия (U) является полной энергией системы и представляет собой сумму потенциальной и кинетической системы всех составляющих частей системы.

Энергия передаётся в форме теплоты (хаотичное движение молекул) и работы (упорядоченное движение молекул). Единицы энергии, работы, теплоты – Джоуль.

Если процесс изохорный, то есть совершается при постоянном объёме ($V = \text{const}$) то работа не совершается и $Q_V = \Delta U$ (теплота расходуется на приращение внутренней энергии).

В реальной жизни встречаются изобарные процессы, протекающие при постоянном давлении ($p = \text{const}$), например, химические реакции, идущие при постоянном давлении. Изменение энергии системы в этом случае будет равно: $\Delta U = U_2 - U_1 = A + Q_p$

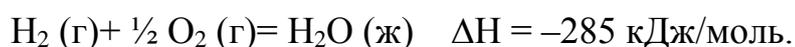
$\delta Q_p = p dV + dU = d(pV + U) = dH$ (теплота расходуется на приращение функции, которая называется энтальпией).

Энтальпия – это энергия, которой обладает система при постоянном давлении.

Физико-химический смысл функций «внутренняя энергия» и «энтальпия» одинаков. Термин «внутренняя энергия» используется для энергетических процессов, идущих при $V = \text{const}$, а «энтальпия» для процессов, идущих при $p = \text{const}$. При этом $\Delta H = \Delta U$.

При растворении соли в воде наблюдается либо поглощение, либо выделение теплоты. Изучением тепловых эффектов, происходящих с веществами, занимается наука термохимия. Тепловой эффект – это теплота, выделяющаяся или поглощающаяся при химической реакции. Основным законом термохимии является закон Гесса. Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. При расчетах тепловых эффектов химических реакций на основе закона Гесса значение имеют два вида тепловых эффектов: теплота образования (энтальпия образования) и теплота сгорания (энтальпия сгорания).

Теплота образования – это тепловой эффект реакции образования данного соединения из простых веществ, исходя из того, что они устойчивы при данных условиях.



Теплота сгорания – это количество теплоты, которое выделяется при окислении 1 моля вещества до высших оксидов.



Следствие 1 из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum_i \Delta H^\circ (\text{обр. прод.}) - \sum_i \Delta H^\circ (\text{обр. исх.})$$

Следствие 2 из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ реакции минус сумма теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{\text{р.}} = \sum_i \Delta H^\circ (\text{сг.исх.}) - \sum_i \Delta H^\circ (\text{сг.прод.})$$

Следует обращать внимание на знаки «+» и «-», которые характеризуют тепловые эффекты реакции. В термодинамике приняты следующие правила при обозначении обмена энергией между системой и внешней средой. В какой бы форме не происходил обмен энергией, количество энергии, полученное системой, обозначается знаком «+». Количество энергии, отданное системой во внешнюю среду, знаком «-». В термохимии принято обратное обозначение. Таким образом, в термодинамике и термохимии пользуются обратной системой знаков. Если система отдаёт энергию во внешнюю среду в термохимии это обозначается плюсом (экзотермическая реакция), а в термодинамике – минусом. Если система приобретает энергию из внешней среды, в термохимии будет знак минус (эндотермическая реакция), а в термодинамике – знак плюс.

При растворении вещества в воде происходит разрушение кристаллической решетки вещества (этот процесс требует затрат энергии и является эндотермическим) и гидратация образующихся ионов (экзотермический процесс). В зависимости от соотношения между величинами тепловых эффектов процесса разрушения кристаллической решетки и гидратации, тепловой эффект процесса растворения вещества может быть как эндотермическим, так и экзотермическим.

Интегральная молярная теплота растворения ΔH_m (кДж/моль) – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моль вещества в некотором количестве воды с образованием раствора определенной молярной концентрации.

Теплота растворения зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, концентрации образующегося раствора и температуры. В

справочниках приводятся значения интегральных молярных теплот растворения веществ в зависимости от молярной концентрации раствора, полученного при растворении вещества.

Для определения тепловых эффектов процессов используются специальные приборы – калориметры различных типов. Схема простейшего калориметра с изотермической оболочкой, применяемого для проведения лабораторных работ, представлена на рис. 1. Внутренний калориметрический стеклянный сосуд стакан, в который помещается определенное количество калориметрической жидкости, вставляется во внешний сосуд – калориметр. Калориметр закрывается крышкой, в отверстие которой вставлены термометр, мешалка, пробирка с исследуемым веществом и нагреватель.

Вследствие теплообмена калориметра с окружающей средой трудно добиться постоянства температуры в калориметре. Некоторое изменение температуры калориметрической жидкости происходит все время в процессе проведения опыта, поэтому при точных измерениях величину ΔT нельзя определить непосредственно по наблюдаемой разности температур в начале и конце процесса.

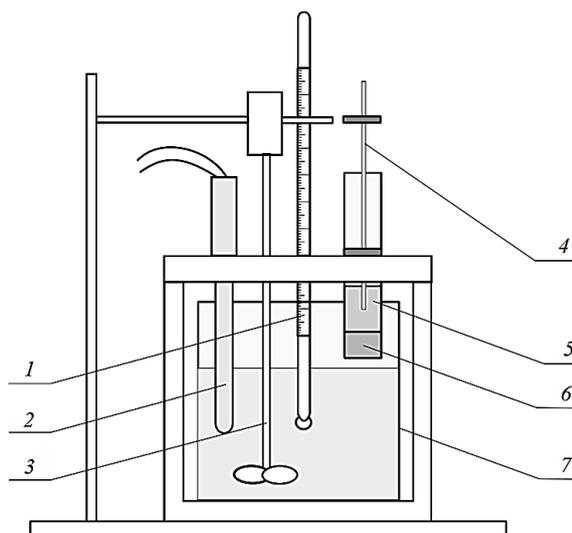


Рисунок 1 – Схема калориметра

- 1 – термометр; 2 – нагреватель; 3 – мешалка; 4 – стеклянная палочка;
5 – исследуемое вещество; 6 – пробка; 7 – стакан

В этом случае пользуются следующим приёмом: добившись равномерного изменения температуры калориметрической жидкости, делают отсчёт температуры через каждые 30 с в течение 3–5 мин «начальный период» опыта. Затем, не прекращая запись температуры, включают нагреватель или вводят в калориметр исследуемое вещество. В результате протекания процесса температура в калориметре заметно изменяется. Длительность этого процесса, который носит название «главный период», зависит от характера опыта. После окончания «главного периода» измерение температуры проводят каждые 30 с еще 3–5 мин – «конечный период».

На основании экспериментальных данных строят график зависимости температуры калориметра от времени в ходе калориметрического опыта. Примерный вид такой кривой показан на рис. 2.

Участок AB называется «начальным периодом», BC – «главным», CD – «конечным». Чтобы определить изменение температуры ΔT , не искаженное тепловым обменом между калориметром и окружающей средой, происходящим в течение «главного периода», продолжают линии AB и CD . Из точек B и C опускают перпендикуляры на ось температуры (m и n). Через середину отрезка mn проводят линию EF до пересечения с кривой BC и находят точку F . Через точку F проводят вертикальную линию GH , длина которой соответствует ΔT .

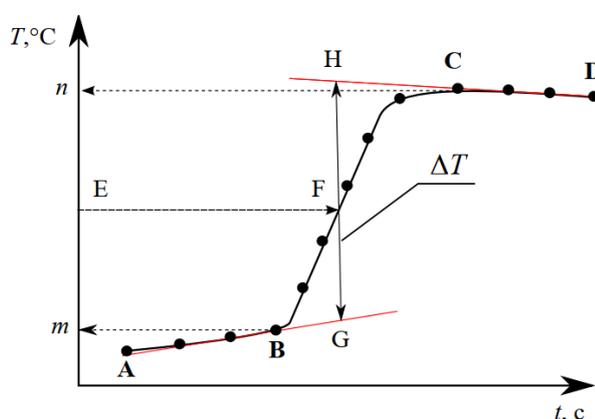


Рисунок 2 – Графическое изображение изменения температуры в ходе калориметрического опыта

Характер линии BC зависит от природы и условий протекания теплового процесса (например, от интенсивности перемешивания), наклон линий AB и CD зависит от теплообмена между калориметром и окружающей средой. Если линии AB и CD практически параллельны оси абсцисс (оси времени), то изменение температуры в результате прошедшего в калориметре процесса ΔT находят, используя значения температуры в «начальном» ($T_{нач}$) и «конечном» ($T_{кон}$) периодах: $\Delta T = T_{кон} - T_{нач}$.

Изменение температуры, вызванное процессом, происходящим в калориметре ($\Delta T = T_{кон} - T_{нач}$), связано с тепловым эффектом процесса (при $p = const$) соотношением

$$\Delta H = -(\sum m_i \cdot c_i) \cdot \Delta T, \quad (1)$$

где m_i и c_i – массы и удельные теплоемкости исследуемого вещества, калориметрической жидкости и вспомогательных устройств (мешалки, пробирки, термометра, нагревателя), участвующих в теплообмене; ΔT – изменение температуры, вызванное процессом, протекающим в калориметре. Обозначим

$$K = \sum m_i c_i. \quad (2)$$

Константа калориметра K (Дж/К) – это количество теплоты, которое необходимо для повышения температуры всех частей калориметра, участвующих в теплообмене, на 1 К. С учетом (2) выражение (1) может быть записано в виде

$$\Delta H = -K \cdot \Delta T. \quad (3)$$

Определив предварительно величину константы калориметра K , по изменению температуры ΔT можно найти тепловой эффект процесса, протекающего в калориметре, по формуле (3).

Лабораторная работа № 1

Определение теплового эффекта процесса растворения соли

Цель работы: определение интегральной теплоты растворения соли калориметрическим методом.

Оборудование и реактивы: калориметр; технические весы; термометр Бекмана; пробирка с притёртой крышкой; фарфоровая ступка; секундомер; мерный цилиндр, 250 мл; воронка; дистиллированная вода; хлорид калия KCl кристаллический, роданид калия KSCN кристаллический.

Сущность работы. Растворение соли в воде сопровождается тепловым эффектом, что приводит к изменению температуры системы – при растворении температура будет повышаться (в случае экзотермического процесса) или понижаться (при эндотермическом процессе). Проводя процесс растворения в калориметре, когда теплообмен с окружающей средой сведен к минимуму, можно определить интегральную молярную теплоту растворения соли по величине изменения температуры ΔT калориметрической жидкости.

Выполнение работы. В специальную пробирку с притертой пробкой поместить навеску исследуемой соли массой не более 5 г. В пробирку с солью опустить стеклянную палочку с кольцом ограничителем. В стеклянный стакан налить 300 мл дистиллированной воды, поместить стакан и пробирку с солью в калориметр. Собрать калориметр (рис. 1) и включить механическую мешалку.

Опыт 1. Определение константы калориметра электрическим методом

Добившись плавного изменения температуры калориметрической жидкости, записывать через каждые 30 с показания термометра (5–6 показаний, «начальный период» опыта). Затем при помощи переключателя подать ток в электрический нагреватель, находящийся в калориметрической жидкости, и продолжить производить запись температуры через каждые 30 с. Записать силу тока и напряжение в цепи нагревателя. Через 3 мин ток выключить, а запись температуры продолжать до тех пор, пока температура практически не будет изменяться («конечный период» калориметрического опыта, приблизительно 3 мин). В «конечном периоде» должно быть сделано не менее 5–6 измерений. Результаты свести в таблицу 1.

Определение постоянной калориметра (C_K)

Периоды, мин					
предварительный		главный		заключительный	
время τ , мин	температура T , °C	время τ , мин	температура T , °C	время τ , мин	температура T , °C

По полученным данным зависимости изменения температуры от времени графически определить ΔT – изменение температуры калориметрической жидкости за счет электрического нагрева (рис. 2). На основании показаний амперметра и вольтметра рассчитать по закону Джоуля – Ленца количество сообщенного системе тепла, Дж:

$$Q = I \cdot U \cdot \tau, \quad (4)$$

где I – сила тока, проходящего через нагреватель, А;

U – падение напряжения на нагревателе, В;

τ – продолжительность подачи тока в нагреватель, с (180 с).

После этого определить константу калориметра, Дж/К:

$$K = \frac{Q}{\Delta T} \quad (5)$$

Константу калориметра можно определить другим способом – растворением соли хлорида калия, теплота растворения которого известна.

Определение постоянной калориметрической установки.

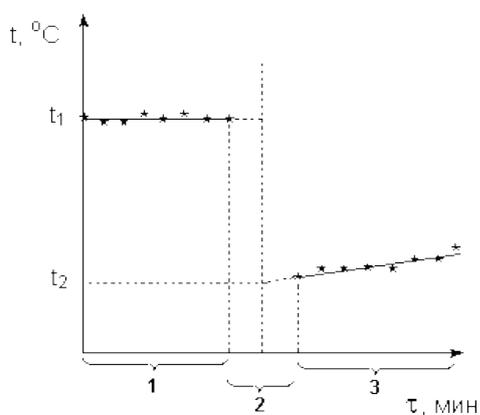
Теплота растворения хлорида калия, равная +17,577 кДж/моль при концентрации 0,278 моль/л и 25 °C, предложена в качестве *термохимического стандарта* для проверки работы калориметров.

Налить в калориметр 250 мл воды и измерить ее температуру с точностью до 0,1 °C. Если температура воды не меняется в течение 5 минут приступайте к растворению вещества.

На аналитических весах взять точную навеску сухой, тщательно измельченной соли KCl массой, необходимой для приготовления 250 мл 0,2 ÷ 0,3 М раствора. Быстро и аккуратно внести навеску вещества в калориметри-

ческий стакан через воронку. Непрерывно перемешивая раствор с помощью электрической мешалки, измеряйте температуру каждые 3 секунды до установления постоянного значения температуры. Процесс растворения хлорида калия протекает с понижением температуры. Если температура не меняется в течение 5 минут, заканчивайте опыт и вносите данные в таблицу (как таблица 1).

Для расчета изменения температуры в процессе растворения KCl строят на миллиметровой бумаге график зависимости температуры от времени (рис. 2).



- 1 - предварительный период;
- 2 - главный период;
- 3 - заключительный период.

Рисунок 3 – Графическое определение изменения температуры в калориметрическом процессе

Проведя прямые линии через экспериментальные точки, полученные для предварительного и заключительного периодов, экстраполируют их на середину главного периода ($\tau = 5$ мин). Расстояние между точками пересечения $\Delta t = t_2 - t_1$ будет равно изменению температуры в процессе растворения хлорида калия.

Найденные величины подставляются в формулу:

$$C_{\text{к}} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{298} \cdot n}{\Delta T} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{298} \cdot m}{\Delta T \cdot M}, \quad (6)$$

где m_1 — масса навески KCl (в гр); M_1 — молярная масса KCl, г/моль;
 ΔH°_{298} — стандартная энтальпия растворения хлорида калия, +17,577 кДж/моль;

$\Delta T = t_{\text{к}} - t_{\text{н}}$, изменение температуры

За начальный момент t_n смешивания считают то время, при котором наблюдали самую высокую температуру реакционной среды. За t_k считают время, при котором наблюдали самую низкую температуру реакционной среды.

Опыт 2. Определение теплового эффекта процесса растворения соли $KSCN$ или любой другой соли.

Определение теплоты растворения исследуемой соли можно начинать непосредственно после определения константы калориметра. Добившись плавного изменения температуры калориметрической жидкости, записывать показания термометра в течение 3 мин через каждые 30 с «начальный период» опыта. Затем вытолкнуть палочкой пробку, закрывающую пробирку с солью. Навеску соли берут 2,5 г, объём воды 100 мл. Происходит растворение соли «главный период», при этом температуру следует записывать через 15 с (6–8 измерений). Затем продолжить измерение температуры через каждые 30 с в течение 3 мин «конечный период». Результаты свести в таблицу, аналогичную табл. 1. По полученным данным графически найти величину ΔT – изменение температуры за счет растворения навески исследуемой соли. Рассчитать величину теплового эффекта процесса растворения соли ΔH (Дж):

$$\Delta H = -K \cdot \Delta T \quad (7)$$

Затем найти экспериментальное значение интегральной молярной теплоты растворения соли:

$$\Delta H_m^{\text{эксп}} = \frac{-\Delta H}{n}, \quad (8)$$

где n – количество соли, моль

На основании справочного значения $\Delta H_m^{\text{теор}}$ исследуемой соли оценить абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности экспериментального определения интегральной молярной теплоты растворения соли:

$$\Delta = \left| \Delta H_m^{\text{теор}} - \Delta H_m^{\text{эксп}} \right| \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_m^{\text{теор}} - \Delta H_m^{\text{эксп}}}{\Delta H_m^{\text{теор}}} \cdot 100 \% \quad (10)$$

Интегральные молярные теплоты растворения солей в воде $\Delta H_m^{теор}$ в зависимости от молярной концентрации раствора m

m , моль/кг H_2O	$\Delta H_m^{теор}$, кДж/моль					
	KBr	NaCl	KCl	NH_4NO_3	KNO_3	NH_4Cl
0,05	20,29	4,18	17,51	25,82	34,94	15,02
0,1	20,33	4,25	17,55	25,75	34,77	15,10
0,2	20,29	4,27	17,57	25,56	–	15,19
0,3	20,25	4,25	17,55	25,38	–	15,23

Постройте график зависимости $T = f(\tau)$, отметив на оси ординат температуру, а на оси абсцисс – время. В результате проведения данного опыта необходимо определить ΔT – изменение температуры реакционной смеси при растворении исследуемой соли (как на рис. 3).

Лабораторная работа № 2

Тепловые явления при растворении

Цель работы: знакомство с тепловыми явлениями при растворении.

Оборудование и реактивы: химические стаканы на 50-100 мл, термометр, технические весы, мерные цилиндры, 0,1 М уксусная кислота, 0,1 М этанол, кристаллические: хлорид натрия, нитрат аммония, гидроксид калия.

Сущность работы

Растворение – это сложный физико-химический процесс. При физическом процессе происходит разрушение структуры растворяемого вещества и распределение его частиц между молекулами растворителя. Химический процесс – это взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества. В результате этого взаимодействия образуются *сольваты*. Если растворителем является вода, то образующиеся сольваты называются *гидратами*. Процесс образования сольватов называется *сольватацией*, процесс образования гидратов – *гидратацией*. При упаривании водных растворов образуются *кристаллогидраты* – это кристаллические вещества, в состав которых входит определенное число молекул воды (кристаллизационная вода).

Примеры кристаллогидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – пентагидрат сульфата меди (II); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – гептагидрат сульфата железа (II).

Физический процесс растворения идёт с *поглощением* энергии, химический – с *выделением*.

Если в результате гидратации (сольватации) выделяется больше энергии, чем ее поглощается при разрушении структуры вещества, то растворение – *экзотермический* процесс. Выделение энергии происходит при растворении NaOH , H_2SO_4 , Na_2CO_3 , ZnSO_4 и других веществ.

Если для разрушения структуры вещества надо больше энергии, чем её выделяется при гидратации, то растворение – *эндотермический* процесс. Поглощение энергии происходит при растворении в воде NaNO_3 , KCl , NH_4NO_3 , K_2SO_4 , NH_4Cl и некоторых других веществ.

Количество энергии, которое выделяется или поглощается при растворении, называется тепловым эффектом растворения. Образование раствора является сложным физико-химическим процессом. Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы; при образовании растворов часто имеет место выделение либо поглощение теплоты.

Выполнение работы

1) В 6 стаканов наливают по 25 мл воды и измеряют ее начальную температуру.

2) В стаканы добавляют последовательно указанные количества твердых и жидких веществ, тщательно перемешивая содержимое до образования раствора.

3) Измеряют максимальную или минимальную температуру растворов, записывая значения температуры каждые 15 с.

Объясните причину появления теплового эффекта в каждом конкретном случае.

Контрольные вопросы

1. Принцип калориметрического определения тепловых эффектов процессов, протекающих при растворении веществ.
2. Почему растворение называют физико - химическим процессом?
3. Каким с точки зрения теплового эффекта реакции является физический процесс?
4. В чем суть химического процесса при растворении, и каков его тепловой эффект?
5. Что такое константа калориметра? Как экспериментально определяется константа калориметра?
6. Что такое интегральная молярная теплота растворения соли? От чего она зависит?
7. Как формулируется первое начало термодинамики? Его математическая запись.
8. Дайте определения теплоты, работы, внутренней энергии, энтальпии, теплового эффекта реакции.
9. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него. Что называется стандартными теплотами образования и сгорания?
10. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В общем виде химическую реакцию между веществами А и В можно изобразить следующим образом: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$. где a, b, c, d - стехиометрические коэффициенты. При протекании прямой реакции концентрации веществ А и В уменьшаются, а концентрации веществ С и D увеличиваются. Если одновременно с прямой реакцией протекает и обратная реакция справа налево, то мы имеем дело с обратимой реакцией. Когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции, наступает химическое равновесие. Если система находится в состоянии равновесия, то она будет пребывать в нем до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. Концентрации веществ при равновесии называется равновесными.

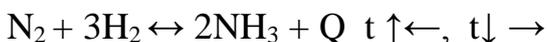
Концентрационной константой химического равновесия называется отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Если же внешние условия будут изменяться, то система выйдет из состояния равновесия, что скажется на изменении концентраций реагирующих веществ. Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле-Шателье:

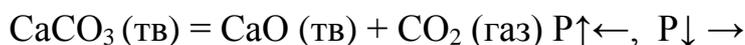
Если на систему, находящуюся в равновесии оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону той, которая ослабляет это воздействие.

Факторы, влияющие на химическое равновесие:

1. температура: при увеличении температуры химическое равновесие смещается в сторону эндотермической (поглощение) реакции, а при понижении – в сторону экзотермической (выделение) реакции.



2. давление: при увеличении давления химическое равновесие смещается в сторону меньшего объёма веществ, а при понижении - в сторону большего объёма. Этот принцип действует только на газы, т.е. если в реакции участвуют твердые вещества, то они не учитываются.



3. концентрация исходных веществ и продуктов реакции: при увеличении концентрации одного из исходных веществ химическое равновесие смещается в сторону продуктов реакции, а при повышении концентрации продуктов реакции - в сторону исходных веществ.



Катализаторы не влияют на смещение химического равновесия.

Лабораторная работа № 3

Смещение химического равновесия

Цель работы: изучение влияния некоторых факторов на смещение химического равновесия, подтверждение принципа Ле-Шателье.

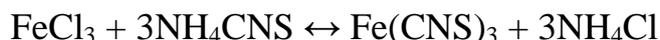
Оборудование и реактивы: 0,1 М раствор FeCl₃, 0,1М раствор NH₄CNS, кристаллический NH₄Cl, CH₃COONa; концентрированные растворы FeCl₃ и NH₄CNS; концентрированный раствор NH₄OH; фенолфталеин; водный раствор лакмуса; раствор крахмала, спиртовой раствор йода, вода горячая; 0,2 М раствор CH₃COOH; 0,2 М раствор NH₄OH; пробирки химические; пробирки; стаканы химические 250 мл; держатели для пробирок; спиртовки

Выполнение работы

Опыт 1. Влияние концентрации на смещение химического равновесия

Работа заключается в исследовании реакции между хлоридом железа и роданидом аммония. Реакция взаимодействия между хлоридом железа FeCl₃

и роданидом аммония (или калия) NH_4CNS является примером обратимой реакции:



Образующийся в результате реакции к моменту равновесия раствор роданида железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ имеет красный цвет. О смещении химического равновесия этой реакции можно судить по изменению интенсивности окраски роданида железа. Интенсивность окраски раствора усиливается при смещении реакции вправо.

В колбу на 100 мл вливают по 20 мл 0,1 М FeCl_3 и 0,1 М NH_4CNS . Полученный раствор красного цвета разливают в четыре пронумерованные пробирки. В первую пробирку вносят 1 мл концентрированного раствора FeCl_3 , во вторую – 1 мл концентрированного раствора NH_4CNS , в третью – немного кристаллической соли NH_4Cl . Раствор в четвертой пробирке оставляют для сравнения. Пробирки тщательно встряхивают и наблюдают за изменением окраски растворов, сравнивая с окраской раствора в контрольной пробирке. Как изменяется окраска растворов? Используя принцип Ле-Шателье, объясните наблюдаемые изменения в исследуемой системе. Напишите выражение константы равновесия для данной системы.

Составить уравнение реакции. Написать выражение для константы равновесия. Результаты наблюдений занесите в таблицу 3.

Таблица 3

Влияние концентрации веществ на смещение равновесия

№ пробирки	Добавляемое вещество	Изменение интенсивности окраски (усиление, ослабление)	Направление смещения равновесия (влево, вправо)
1	FeCl_3 конц		
2	NH_4CNS конц		
3	NH_4Cl кристал		

Опыт 2. Влияние температуры на химическое равновесие

2.1 Исследование зависимости растворимости аммиака от температуры

Гидроксид аммония NH_4OH - слабое основание, которое в водном растворе диссоциирует:



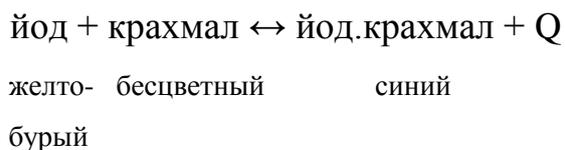
Количество гидроксид-ионов OH^- в растворе зависит от температуры. С повышением температуры равновесие смещается в сторону обратной реакции, образования NH_4OH и уменьшения концентрации гидроксид-ионов OH^- .

В пробирку налить 1 каплю концентрированного раствора NH_4OH , 30 капель воды и 1 каплю фенолфталеина. Обратит внимание на изменение окраски раствора при его нагревании на спиртовке и последующем охлаждении под струей водопроводной воды.

Дать объяснение наблюдаемым явлениям, исходя из принципа Ле-Шателье.

2.2 Исследование реакции между раствором йода и крахмала

В результате взаимодействия йода с крахмалом образуется комплекс синего цвета. Данная реакция является качественной реакцией на крахмал. При этом выделяется тепло, т.е. реакция является экзотермической,



В колбу на 100 мл вливают 25 мл раствора крахмала и добавляют 2-3 капли раствора йода. Полученный раствор синего цвета разливают в 3 пробирки. 1-ю пробирку помещают в стакан с горячей водой, 2-ю пробирку охлаждают под струей холодной воды. Пробирки перемешивают и наблюдают за изменением окраски, сравнивая ее с окраской раствора в 3-й контрольной пробирке. Как изменяется окраска раствора при нагревании и охлаждении? Объясните изменение окраски согласно принципу Ле-Шателье.

Опыт 3. Смещения равновесия диссоциации

3.1 Исследование процесса диссоциации уксусной кислоты

В 2 пробирки помещают по 2 мл 0,2 М раствора CH_3COOH и добавляют 1-2 капли раствора лакмуса. В 1-ю пробирку прибавляют 2-3 кристаллика CH_3COONa и наблюдают за изменением окраски по сравнению с окраской раствора во 2-й контрольной пробирке. Напишите уравнение диссоциации CH_3COOH . Объясните изменение окраски с точки зрения принципа Ле-Шателье.

3.2 Исследование процесса диссоциации раствора аммиака

В 2 пробирки наливают по 2 мл 0,2 М раствора NH_4OH и добавляют 1-2 капли раствора фенолфталеина. В 1 -ю пробирку прибавляют по 2-3 кристаллика NH_4Cl и наблюдают за изменением окраски по сравнению с окраской контрольного раствора во 2 -й пробирке. Напишите уравнение диссоциации NH_4OH . Сделайте вывод, как влияет введение одноименного иона на смещение равновесия диссоциации.

Контрольные вопросы:

1. Что такое константа химического равновесия? От чего она зависит?
2. Назовите признаки химического равновесия.
3. Связь констант равновесия K_p и K_c .
4. Как зависит константа равновесия K_p от температуры?
5. Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Способы смещения химического равновесия.
6. Для реакции, приведенной в табл. 3, запишите константу равновесия K_p . Реакция является гомогенной или гетерогенной? Укажите, как будет влиять на равновесный выход продукта:
 - а) увеличение общего давления в системе;
 - б) повышение температуры (знак стандартного теплового эффекта реакции ΔH° указан в табл. 4);
 - в) увеличение парциального давления участника реакции А при $V = const$;

г) введение в систему газообразных инертных примесей при постоянном общем давлении.

Таблица 4

Исходные данные для задачи 6

Вариант	Реакция	ΔH^0	A
1	$C_{\text{ТВ}} + O_{2\Gamma} \rightleftharpoons CO_{2\Gamma}$	$\Delta H^0 < 0$	CO_2
2	$2 Fe_{\text{ТВ}} + 3/2 O_{2\Gamma} \rightleftharpoons Fe_2O_{3\text{ТВ}}$	$\Delta H^0 < 0$	O_2
3	$H_{2\Gamma} + F_{2\Gamma} \rightleftharpoons 2 HF_{\Gamma}$	$\Delta H^0 < 0$	HF
4	$CH_{4\Gamma} + 4 F_{2\Gamma} \rightleftharpoons CF_{4\Gamma} + 4 HF_{\Gamma}$	$\Delta H^0 < 0$	F_2
5	$As_2O_{3\text{ТВ}} + O_{2\Gamma} \rightleftharpoons As_2O_{5\text{ТВ}}$	$\Delta H^0 < 0$	O_2
6	$3 O_{2\Gamma} \rightleftharpoons 2 O_{3\Gamma}$	$\Delta H^0 > 0$	O_3
7	$H_{2\Gamma} + Cl_{2\Gamma} \rightleftharpoons 2 HCl_{\Gamma}$	$\Delta H^0 < 0$	Cl_2
8	$CH_{4\Gamma} + 2 O_{2\Gamma} \rightleftharpoons CO_{2\Gamma} + 2 H_2O_{\text{Ж}}$	$\Delta H^0 < 0$	CH_4
9	$C_2H_5OH_{\Gamma} \rightleftharpoons C_2H_{4\Gamma} + H_2O_{\Gamma}$	$\Delta H^0 > 0$	H_2O
10	$2Al_{\text{ТВ}} + 3/2 O_{2\Gamma} \rightleftharpoons Al_2O_{3\text{ТВ}}$	$\Delta H^0 < 0$	O_2
11	$2Cl_{2\Gamma} + 2H_2O_{\Gamma} \rightleftharpoons 4HCl_{\Gamma} + O_{2\Gamma}$	$\Delta H^0 > 0$	HCl
12	$2CO_{\Gamma} + 2H_{2\Gamma} \rightleftharpoons CH_3COOH_{\Gamma}$	$\Delta H^0 < 0$	H_2
13	$C_{\text{Графит}} + 2H_{2\Gamma} \rightleftharpoons CH_{4\Gamma}$	$\Delta H^0 < 0$	CH_4
14	$2Fe_{\text{ТВ}} + 3CO_{2\Gamma} \rightleftharpoons 3CO_{\Gamma} + Fe_2O_{3\text{ТВ}}$	$\Delta H^0 > 0$	CO
15	$4H_{2\Gamma} + Fe_3O_{4\text{ТВ}} \rightleftharpoons 3Fe_{\text{ТВ}} + 4H_2O_{\Gamma}$	$\Delta H^0 < 0$	H_2
16	$2NO_{2\Gamma} \rightleftharpoons 2NO_{\Gamma} + O_{2\Gamma}$	$\Delta H^0 > 0$	NO
17	$MgCl_{2\text{ТВ}} + H_2O_{\Gamma} \rightleftharpoons MgO_{\text{ТВ}} + 2HCl_{\Gamma}$	$\Delta H^0 > 0$	H_2O
18	$N_{2\Gamma} + 3H_{2\Gamma} \rightleftharpoons 3 NH_{3\Gamma}$	$\Delta H^0 < 0$	NH_3
19	$NH_4Cl_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons NH_{3\Gamma} + HCl_{\Gamma}$	$\Delta H^0 > 0$	HCl
20	$2H_{2\Gamma} + O_{2\Gamma} \rightleftharpoons 2 H_2O_{\text{Ж}}$	$\Delta H^0 < 0$	O_2

КИНЕТИКА

Химической кинетикой называется учение о скорости химических реакций и ее зависимости от различных факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, катализаторов.

Скоростью химической реакции в гомогенной системе называется изменение концентрации вещества, вступающего в реакцию или образующегося в реакции, за единицу времени.

Факторами, влияющими на скорость химических реакций, являются: концентрация и природа реагирующих веществ, влияние катализаторов, природа растворителей, температура.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ:

Закон действующих масс (Гульдберг, Вааге, 1867)

$$-dC / dt = kC_A^a C_B^b \qquad -dP / dt = kP_A^a P_B^b$$

Правило Вант-Гоффа: При повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается в 2-4 раза. Величина отношения констант скоростей реакции при температуре (T+10°C) и T° называется температурным коэффициентом:

$$\gamma = k_{T+10} / k_T = v_{T+10} / v_T, \qquad (11)$$

где γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа, значение которого носит приближенный характер.

При высоких температурах температурный коэффициент уменьшается, приближаясь к единице, и правило Вант-Гоффа не выполняется. Точнее зависимость скорости химической реакции от температуры передает соотношение $\ln k = -a/T + b$, опытно полученное Аррениусом (1889), a, b – эмпирические константы, зависящие от природы реагентов.

Молекулы, обладающие высокой кинетической энергией для того, чтобы их столкновение с другими молекулами привело бы к элементарному акту реакции, называют *активными*.

Избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих веществ, который необходим для того, чтобы соударения были результативными, называется *энергией активации*. Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ, но не зависит от температуры.

Чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции. Количество активных молекул может быть вычислено по закону Максвелла-Больцмана:

$$N_a = N \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (12)$$

N_a – число активных молекул,

N – общее число молекул,

e – основание натурального логарифма,

T – термодинамическая температура,

R – универсальная газовая постоянная.

Константа скорости реакции связана с энергией активации зависимостью, описанной уравнением Аррениуса: $k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$,

k – константа скорости,

k_0 – постоянный множитель (предэкспоненциальный множитель),

e – основание натурального логарифма,

T – термодинамическая температура,

R – универсальная газовая постоянная.

E_a – энергия активации.

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln(k_1 - k_2) \quad (13)$$

Лабораторная работа № 4

Скорость химической реакции

Цель работы: изучение влияния некоторых факторов на скорость химической реакции.

Оборудование и реактивы: 1 н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ тиосульфата натрия, 2 н раствор H_2SO_4 серной кислоты, пробирки, химический стакан, термометр,

технохимические весы, секундомер, CaCO_3 карбонат кальция, 2 М раствор HCl соляной кислоты, KI (кр.) иодид калия, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (кр.) нитрат свинца.

Выполнение работы

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции

Прежде чем приступить к работе, необходимо ознакомиться с действием серной кислоты на тиосульфат натрия. Для этого к пяти каплям тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавить такое же количество 2 %-го раствора серной кислоты и обратить внимание на появляющееся через несколько секунд помутнение. С течением времени оно усиливается, так как возрастает концентрация выделяющейся серы.

Реакция протекает по следующему уравнению:



Полного помутнения при проведении реакции ждать не следует, поэтому необходимо определить, через сколько секунд появится чёткая муть.

Приготовить три раствора тиосульфата натрия различной концентрации. Для этого в три сухие пробирки внести: в первую – 5 капель 1н раствора тиосульфата натрия и 10 капель воды, во вторую – 10 капель 1н раствора тиосульфата натрия и 5 капель воды, в третью - 15 капель 1н раствора тиосульфата натрия без воды.

Таким образом, начальная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ будет: в пробирке № 1 – 1С в пробирке № 2 – 2С, в пробирке № 3 – 3С.

Включить секундомер. В пробирку № 1 добавить одну каплю 2 Н раствора серной кислоты. По секундомеру измерить время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Также добавить по одной капле 2Н серной кислоты в пробирки № 2 и № 3, отмечая время до появления в растворе опалесценции.

Таблица 5

Влияние концентрации на скорость химической реакции

№ пробирки (наблюдения)	Число капель раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Число капель H_2O	Общий объем раствора (число капель)	Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (условная)	Время течения реакции по секундомеру, t (с)	Скорость реакции $V=1/t$, (усл. ед)
1	5	10	15	1С		
2	10	5	15	2С		
3	15	0	15	3С		

Данные опыта занести в таблицу 5. Рассчитать относительную скорость реакции $V = 1/t$ и вписать ее значения в таблицу. Оформить результаты наблюдений в виде графика, откладывая на оси абсцисс концентрацию тиосульфата натрия в виде равномерно стоящих от начала координат трех точек, на оси ординат – относительную скорость. Сделать вывод о характере этой зависимости, а также о том, почему зависимость должна выражаться прямой линией и почему в качестве первой точки этой прямой правомерно использовать точку начала координат.

Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры

Поместить в пробирку 5 капель раствора тиосульфата натрия. Опустить её в химический стакан с водой, предварительно измерив температуру воды, а затем быстро, не вынимая пробирку с раствором гипосульфита натрия из стакана, добавить к нему 2 капли раствора серной кислоты и отметить через сколько секунд появится муть.

Эту же операцию повторить с тремя другими пробирками, повышая температуру воды в стакане каждый раз на 5 °С. Полученные результаты занести в таблицу 5.

Таблица 6

Результаты опыта

Номер пробирки	Объем тиосульфата натрия, капли	Объем серной кислоты, капли	Температура опыта, °С	Время появления мути, с	Скорость реакции $1/t$

Исходя из полученных данных, начертить график зависимости скорости химической реакции от температуры, отложив на оси абсцисс температуру опыта, а на оси ординат – величину, обратную времени появления мути. Сделать вывод о влиянии температуры на скорость реакции. Используя экспериментальные данные и правило Вант-Гоффа, рассчитать температурный коэффициент скорости для данной реакции.

Опыт 3. *Влияние поверхности раздела реагирующих веществ на скорость гетерогенной химической реакции*

3.1 На теххимических весах взвешивают две навески по 0,5 г карбоната кальция (кусочки мрамора). Одну навеску тщательно измельчают в ступке, переносят в сухую пробирку; вторую опускают в другую пробирку.

В обе пробирки одновременно вливают по 10 мл 2М HCl и включают секундомер. Отмечают время растворения мрамора в каждом случае. Из-за вспенивания смеси кислоту надо приливать порциями.

3.2 Несколько кристаллов иодида калия KI и нитрата свинца Pb(NO₃)₂ поместите отдельно в две сухие чистые ступки не растирая. Происходит ли изменение окраски? Энергично разотрите пестиком кристаллы. Что происходит? Из пипетки добавьте несколько капель воды; обратите внимание на изменение окраски. Объясните опыт. Напишите уравнения реакций.

Лабораторная работа № 5

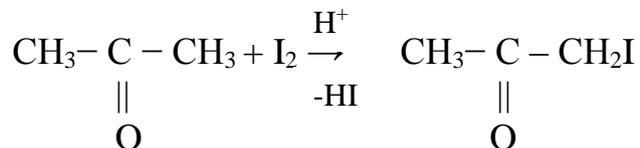
Изучение скорости реакции йодирования ацетона

Цель работы: определение константы скорости и энергии активации реакции йодирования ацетона.

Реактивы и оборудование: ацетон, 1н раствор соляной кислоты, тиосульфат натрия, бикарбонат натрия (калия), раствор крахмала, раствор йода в 4 % растворе йодида калия, дистиллированная вода, водяная баня, мерная колба на 250 мл – 2 шт., пипетка Мора на 25 мл – 4 шт., микропипетка на 5 мл – 1 шт., мерный цилиндр – 1 шт., коническая колба – 4 шт., бюретка для титрования – 1 шт.

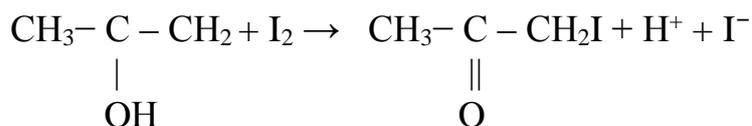
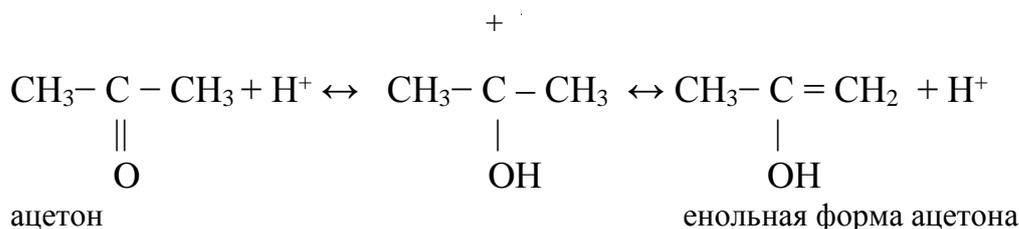
Сущность метода

Реакция йодирования ацетона протекает в соответствии с уравнением:



Йодирование ацетона – сложная реакция, протекает в две стадии:

1) Реакция енолизации ацетона



Первая стадия протекает медленно, вторая быстро и до конца. Кинетику сложных последовательных реакций определяет наиболее медленная стадия. Поэтому скорость йодирования лимитируется скоростью енолизации, которая пропорциональна концентрации ацетона и водородных ионов, являющихся катализатором.

Как видно из уравнения второй стадии реакции, водородные ионы являются одним из продуктов реакции, и их концентрация в ходе реакции возрастает. Реакции, в которых катализатором является один из продуктов реакции, называются автокаталитическими.

Так как йод не участвует в первой стадии, то скорость реакции не зависит от его концентрации.

Реакция идёт по второму порядку, её кинетическим уравнением является уравнение

$$\frac{-dC}{d\tau} = K C_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} \cdot C_{\text{H}^+} \quad (14)$$

Введём в уравнения обозначения:

a – начальная концентрация ацетона, моль/л,

b – начальная концентрация водорода, моль/л,

x – убыль концентрации ацетона, моль/л.

Тогда концентрации в момент времени будут равны:

$$C_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = \frac{a-x}{V}; C_{\text{H}^+} = \frac{b+x}{V} \quad (15)$$

Концентрация ионов H^+ растёт в ходе реакции в той мере, в какой убывает концентрация ацетона. Найдём производную концентрации ацетона по

времени $\frac{dC}{d\tau} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{d\tau};$ (16)

Подставив (1) и (2) в (3), получим выражение

$$\frac{dC}{d\tau} = K (a - x) (b+x) \quad (17)$$

интегрирование, которого даёт формулу для расчёта константы скорости

$$K = \frac{1}{\tau(a+b)} \cdot \ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)} \quad (18)$$

Выполнение работы

Работа выполняется двумя студентами. Один студент проводит реакцию при комнатной температуре, а другой – при температуре + 35 + 40 °С. Для создания и поддержания повышенной температуры служит термостат.

Каждый из студентов наливает пипеткой Мора 25 мл раствора йода в 4 % растворе KI в мерную колбу на 250 мл, добавляет 25 мл 1 н раствора HCl и доливают дистиллированной водой до уровня примерно на 5 мл ниже метки. Одну из колб помещают на 15-20 мин в водяную баню.

В каждую колбу пипеткой вливают 1,9 мл ацетона.

Момент вливания ацетона отмечается по часам как начало реакции. Объём в колбах быстро доводят водой до метки. Растворы тщательно перемешивают и пипетками Мора отбирают по 25 мл раствора для титрования. Отбор проб из второй колбы производят, не вынимая из термостата.

Пробу переносят в коническую колбу для титрования, содержащую 25 мл 0,1 н раствора NaHCO_3 , (чтобы затормозить реакцию) и добавляют 2-3 капли раствора крахмала (индикатора), затем титруют 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до полного обесцвечивания. При этом протекает реакция тиосульфата натрия с непрореагировавшим йодом с образованием тетрасульфата натрия:



Рекомендуется отобрать три пробы через каждые 10 минут, две пробы – через 15 минут и три пробы через 20 минут, при этом отмечается время от начала опыта.

Результаты измерений занести в таблицу.

Обработка экспериментальных данных:

Рассчитайте концентрацию растворов ацетона и соляной кислоты. Масса (m) такого объёма ацетона равна 1,5 г. По массе ацетона рассчитывается его начальная концентрация a (моль/л) из формулы: $a = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V_{\text{колбы}}}$,

где M – молярная масса ацетона г/моль, $V_{\text{колбы}}$ – объём колбы, мл

Начальная концентрация соляной кислоты (b) рассчитывается, исходя из кратности её разведения (1 : 10) при приготовлении реакционной смеси. Убыль концентрации ацетона (x) рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{V_0 \cdot V_{\tau}}{25} \cdot \frac{N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2},$$

где V_{τ} – количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование данной пробы, мл;

V_0 - количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование первой пробы,

$N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – нормальность раствора.

По уравнению (18) рассчитайте константу скорости йодирования ацетона, вначале для комнатной температуры, затем для повышенной.

Результаты расчётов занесите в таблицу 7.

Результаты измерений

Номер измерения	Температура опыта T, К	Время от начала опыта, мин.	V, мл р-ра Na ₂ S ₂ O ₃	a	b	x	K

Определите среднее значение константы скорости реакции при каждой из температур.

Определите энергию активации аналитическим методом по формуле

$$E_A = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (19)$$

Постройте график в координатах $\ln K = f(1/T)$ и определите по нему энергию активации графическим методом.

Контрольные вопросы

1. Что такое порядок и молекулярность химических реакций? В каких случаях они не совпадают?
2. Напишите уравнение для константы скорости химической реакции разных порядков. Каков физический смысл константы скорости реакции?
3. Сформулируйте закон действующих масс.
4. Как зависит скорость реакции от температуры и природы реагирующих веществ?
5. Что такое энергия активации? Как зависит скорость реакции от энергии активации?
6. Как можно определить энергию активации?
7. Почему скорость реакции йодирования ацетона не зависит от концентрации йода?
8. Почему реакция йодирования ацетона относится к автокаталитическим?

КАТАЛИЗ

Катализ – явление изменения скорости реакции или возбуждения ее под действием веществ, называемых *катализаторами*, которые, участвуя в процессе, к концу реакции остаются химически неизменными. Катализ принято называть положительным, когда катализатор увеличивает скорость реакции и отрицательным, когда катализатор уменьшает скорость реакции. Реакции, которые каталитически ускоряются продуктами, получаемыми в этой реакции, называются *автокаталитическими (самоускоряющимися)*. Скорость этих реакций возрастает во времени:



Ингибиторы замедляют реакцию. Если ингибитор тормозит окисление, то его называют *антиоксидантом*. Например, прогорканию жиров препятствуют лимонная и аскорбиновые кислоты. Добавление витамина Е в жиры повышает их стойкость к прогорканию. Антиокислители широко применяют для стабилизации крекинг-бензинов и смазочных масел, предохранения от старения полимерных материалов и эластомеров (каучуков).

Участие катализатора не отражается на ее стехиометрическом уравнении, но скорость реакции прямо пропорциональна количеству катализатора.

Действие катализатора заключается в том, что он образует с реагирующими веществами промежуточный комплекс, который затем разрушается с образованием продуктов реакции, а сам катализатор освобождается и переходит в исходное состояние. Для реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ в присутствии катализатора К:



Основной причиной увеличения скорости в результате катализа является значительное уменьшение энергии активации реакции E_A .

Катализаторы могут возбуждать реакцию или изменять ее скорость, но не предел ее протекания в данных условиях, то есть они не изменяют состояния равновесия, а лишь облегчают или затрудняют его достижение. Катали-

заторы всегда изменяют значение энергии активации реакции (уменьшают при положительном катализе).

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

При *гомогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе.

Например, реакция термического разложения ацетальдегида



Ферментативный катализ. Ферменты – это биологические катализаторы, являющиеся продуктами жизнедеятельности живых организмов и ускоряющие биохимические процессы.

При *гетерогенном катализе* катализатор образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества. Например, при синтезе винилацетата используется катализатор Pd+Au или при неполном окислении олефинов катализаторами являются Cu+Au. При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Площадь поверхностного слоя и строение катализатора определяют его активность.

Для некоторых реакций можно подобрать смеси из двух и более веществ, которые могут оказаться более активными, чем каждое из этих веществ. Вещества сами не активные, но при добавлении в небольших количествах к катализаторам значительно увеличивающие активность последних, называют промоторами.

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

Лабораторная работа № 6

Катализ

Цель работы: изучение влияния катализаторов на скорость химической реакции.

Оборудование и реактивы: 3 % раствор H_2O_2 , (перекись водорода); 0,3 М раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (дихромат калия); 0,3 М раствор FeCl_3 , (хлорид железа (III)); кристаллические MnO_2 или PbO_2 , (оксид марганца (IV) или оксид свинца (IV)); 0,1 М раствор FeCl_3 , (хлорид железа (III)); 0,1 М раствор NH_4NCS , (роданид аммония или роданид калия); 0,1 М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (тиосульфат натрия); 0,05 М раствор CuSO_4 , (сульфат меди); 0,02 М раствора KMnO_4 (перманганат калия); 0,1 М раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (щавелевая кислота); пипетки на 5 мл; пробирки; колбы на 100 мл или стаканы.

Выполнение работы

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

Разложение пероксида водорода проходит по уравнению реакции:



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

1. В две мерные конические пробирки налейте по 1 мл 3 % водного раствора пероксида водорода.
2. В одну пробирку добавьте две капли 0,3 М раствора дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), а в другую пробирку – четыре капли. С помощью секундомера из-

мерьте время протекания реакции (от начала и до окончания выделения пузырьков газа) в обеих пробирках, а также окраску раствора.

3. Повторяя операции п. 1-2, проведите аналогичные эксперименты с 0,3 М раствором FeCl_3 в качестве катализатора.

Результаты наблюдений оформите в виде таблицы.

Таблица 8

Эффективность действия катализаторов на разложение перекиси

Катализатор	Количество, капли	Время протекания реакции τ , с	Условная скорость реакции $r = \frac{100}{\tau}$, с ⁻¹	Наблюдения и выводы
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2			
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4			
FeCl_3	2			
FeCl_3	4			

Отметьте цвета растворов в начале реакции и после её завершения.

Вычислите условную скорость реакции по формуле: $r = \frac{100}{\tau}$

где r – условная скорость реакции, с⁻¹; τ – время протекания реакции.

Сделайте вывод об эффективности действия различных катализаторов.

Как влияет на скорость разложения H_2O_2 концентрация катализатора?

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

В данном опыте в качестве примера гомогенного катализа рассматривается реакция восстановления ионов Fe^{3+} ионами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:



Которая протекает в присутствии ионов Cu^{2+} .

Водные растворы роданида железа (III) имеют кроваво-красную окраску. По времени исчезновения окраски судят о скорости протекания реакции.

Приготовьте раствор роданида железа (III) $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, смешав в колбе 5 мл 0,1 М раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и 1 мл 0,1 М раствора роданида аммония NH_4NCS .

Пипеткой отберите 1 мл приготовленного раствора в другую коническую пробирку.

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

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

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

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

Повторите опыт с тремя каплями 0,05 М раствора CuSO_4 . Результаты измерений, расчётов и выводы занесите в таблицу 9.

Таблица 9

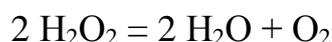
Результаты наблюдений и расчётов

Количество катализатора (число капель)	Время протекания реакции τ , с	Условная скорость реакции r , с^{-1}	Наблюдения и выводы
0			
1			
3			

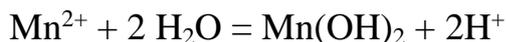
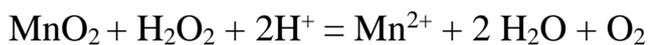
Приведите уравнения, описывающие появление и исчезновение кроваво-красной окраски у растворов. На основании полученных данных сделайте выводы о влиянии присутствия ионов Cu^{2+} на скорость реакции восстановления Fe^{3+} . Укажите, как количество катализатора влияет на скорость протекания реакции.

Опыт 3. Гетерогенная каталитическая реакция разложения пероксида водорода

Разложение пероксида водорода проходит по уравнению реакции:



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



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

Результаты измерений, расчётов и выводы занесите в таблицу 10.

Таблица 10

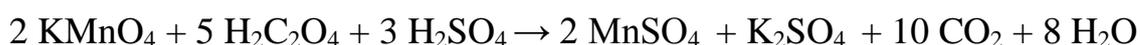
Результаты наблюдений и расчётов

Катализатор	Количество условных массовых частей	Время протекания реакции t , с	Условная скорость реакции r , с^{-1}	Наблюдения и выводы
MnO_2	1			
MnO_2	2			
PbO_2	1			
PbO_2	2			

Сравните каталитическую активность диоксида марганца MnO_2 и диоксида свинца PbO_2 . За меру активности принимается скорость реакции с данным катализатором при одинаковом их количестве. Укажите, как количество катализатора влияет на скорость протекания реакции.

Опыт 4. *Автокаталитическая реакция перманганата калия с щавелевой кислотой*

Уравнение реакции:



Катализатором является продукт реакции – MnSO_4 , то есть продукт реакции.

Проведение опыта

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

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

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

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

Результаты измерений, расчётов и выводы занесите в таблицу 11.

Таблица 11

Результаты наблюдений и расчётов

Катализатор	Время протекания реакции τ , с	Условная скорость реакции r , с^{-1}	Наблюдения и выводы
Без катализатора			
С катализатором			

Отметьте эффективность действия ионов Mn^{2+} . Предположите, как будет изменяться скорость реакции при накоплении продукта реакции MnSO_4 .

Контрольные вопросы

1. Какие виды катализа вы знаете?
2. Какие реакции являются автокаталитическими?
3. Каковы основные положения теорий гетерогенного катализа?
4. Что такое ингибиторы, промоторы, каталитические яды?
5. В чем особенность гомогенно-каталитических реакций, катализируемых комплексными соединениями?
6. В чем заключается ферментативный катализ?

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты – это вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. Различают сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты – это вещества, которые при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы (HCl, H₂SO₄, KCl, NaOH и др.). Слабые электролиты – это вещества, которые при растворении в воде диссоциируют на ионы частично (CH₃COOH, NH₄OH и др.).

Удельная электропроводность κ – это проводимость столбика раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными друг от друга на расстоянии 1 м и имеющими площадь 1 м².

Эквивалентная электропроводность λ – это электропроводность раствора, помещенного между двумя одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга и имеющими такую площадь, чтобы в объеме раствора между ними содержался 1 моль-экв растворенного вещества.

Удельная и эквивалентная электропроводности связаны соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{1000 \cdot C_{\text{H}}}. \quad (20)$$

Размерность величин в формуле: λ – См·м²/моль-экв; κ – См/м; C_{H} – моль-экв/л.

Удельная и эквивалентная электропроводность зависит от природы и концентрации электролита, природы растворителя и температуры. Для сильных и слабых электролитов выполняется *закон Кольрауша*:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}, \quad (21)$$

где λ_0 – предельная эквивалентная электропроводность электролита; $\lambda_{0,+}$ и $\lambda_{0,-}$ – предельная эквивалентная электрическая проводимость катиона и аниона соответственно. Значения $\lambda_{0,+}$ и $\lambda_{0,-}$ приводятся в справочниках (табл. 14).

Измерение электропроводности растворов (кондуктометрия) позволяет осуществлять определение констант диссоциации слабых электролитов, а также может быть использовано при рассмотрении любого равновесия в растворе между ионами и незаряженными частицами, например, для определения произведения растворимости малорастворимых соединений. Измерение электропроводности также применяется в химическом анализе для установления конечной точки титрования (кондуктометрическое титрование), для оценки качества дистиллированной воды и др.

Для разбавленных растворов сильных электролитов выполняется уравнение Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - B \sqrt{C_H}, \quad (22)$$

где λ – эквивалентная электропроводность раствора электролита, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{моль экв})^{-1}$;

B – коэффициент уравнения Кольрауша, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{л}^{0,5} (\text{моль экв})^{-1,5}$;

C_H – молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация), моль-экв/л.

Как следует из уравнения Кольрауша, на графике зависимости $\lambda = f(\sqrt{C_H})$ для разбавленных растворов сильных электролитов должна наблюдаться прямая линия (рис. 4). Наличие линейной зависимости позволяет определить λ_0 и B для растворов сильных электролитов графически или аналитически. Построив график зависимости $\lambda = f(\sqrt{C_H})$, B определяют по тангенсу угла наклона линейного участка ($B = \text{tg } \beta = |AB| / |BC|$), а λ_0 находят, экстраполируя линейный участок до пересечения с осью λ при $\sqrt{C_H} = 0$.

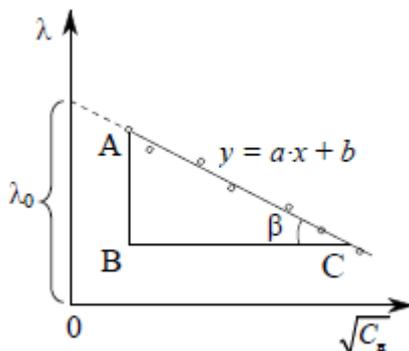


Рисунок 4 – Зависимость $\lambda = f(\sqrt{C_H})$

При построении графической зависимости на компьютере численное значение коэффициента b регрессионного уравнения, полученного методом наименьших квадратов, соответствует значению λ_0 , а коэффициент a представляет собой коэффициент B уравнения Кольрауша по абсолютной величине.

Лабораторная работа № 7

Определение константы и степени диссоциации слабого электролита

Цель: экспериментальная проверка применимости закона действия масс к химическому равновесию реакции электролитической диссоциации слабого электролита в водном растворе и закона разбавления Оствальда.

Оборудование и реактивы: 0,1 н уксусной кислоты CH_3COOH ; мерные пипетки; кондуктометр; бюретка; мерные колбы на 100 мл, 5 шт

Сущность метода

Измерение электропроводности растворов (кондуктометрия) позволяет осуществлять определение констант диссоциации слабых электролитов, а также может быть использовано при рассмотрении любого равновесия в растворе между ионами и незаряженными частицами, например, для определения произведения растворимости малорастворимых соединений. Измерение электропроводности также применяется в химическом анализе для установления конечной точки титрования (кондуктометрическое титрование), для оценки качества дистиллированной воды и др.

Важнейшими характеристиками слабых электролитов являются степень и константа диссоциации. Степень диссоциации представляет собой отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к исходному числу молекул. Степень диссоциации слабого электролита можно определить экспериментально путем измерения электропроводности:

$$\alpha = \lambda/\lambda_0, \quad (23)$$

где λ и λ_0 – эквивалентная и предельная эквивалентная электропроводности раствора слабого электролита соответственно.

Константа диссоциации связана со степенью диссоциации законом разведения Оствальда:

$$K_d = \alpha^2 \cdot C / 1 - \alpha \quad (24)$$

Выполнение работы

Из раствора слабого электролита 0,1 н уксусной кислоты путём разбавления готовят 0,05 н; 0,02 н; 0,01 н; 0,005 н; 0,001 н в колбах на 100 мл. При расчёте использовать закон эквивалентов $C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$. Включить кондуктометр. Измерить проводимость всех растворов.

При всех измерениях объём раствора должен быть одним и тем же. Электрод должен быть погружен в раствор полностью. Измерения начинают с самого разбавленного раствора. После каждого измерения электрод необходимо промыть дистиллированной водой и промокнуть фильтровальной бумагой.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитать молярную электрическую проводимость исследуемых растворов, предельную молярную проводимость электролита, степень диссоциации электролита и рН в каждом исследуемом растворе.

Рассчитать константу диссоциации, сравнить найденное значение K_d с табличным.

Построить график зависимости α от концентрации раствора.

Сделать выводы о влиянии концентрации раствора на величины α и K_d .

Измеренные и рассчитанные величины внести в табл.12.

Таблица 12

С, моль/л	α , См · см ⁻¹	λ , См · см ² · моль ⁻¹	λ_0 , См · см ² · моль ⁻¹	α	рН	K_d	K_d сред

Рассчитать абсолютную (Δ) и относительную (ϵ) погрешности определения константы диссоциации:

$$\Delta = \left| K_{d \text{ сред}} - K_{d \text{ теор}} \right| ; \quad (25)$$

$$\varepsilon = \Delta \cdot 100\% / K_{\text{д теор.}} \quad (\text{справочно: } K_{\text{д теор.}} = 1,75 \cdot 10^{-5}) \quad (26)$$

Основные расчетные формулы:

κ – удельная электрическая проводимость, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$;

λ – молярная электрическая проводимость, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

λ_0 – молярная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

α – степень диссоциации,

$K_{\text{д}}$ – константа диссоциации;

C – нормальная концентрация, моль/л.

Молярная электрическая проводимость рассчитывается по формуле:

$$\lambda = \kappa \cdot 1000 / C$$

Предельная молярная проводимость электролита:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Степень диссоциации:

$$\alpha = \lambda / \lambda_0,$$

Константа диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 \cdot C / (1 - \alpha)$$

pH растворов:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{+H}} = -\lg (\alpha \cdot C)$$

Лабораторная работа № 8

Определение электропроводности растворов сильных электролитов

Цель работы: экспериментальное определение предельной эквивалентной электропроводности и коэффициентов электропроводности сильного электролита.

Оборудование и реактивы: кондуктометр; мерные колбы (100 мл); стаканчики (100 мл); калибровочный раствор KCl; исходные растворы исследуемых сильных электролитов (H_2SO_4 , HCl, NaOH и др.) концентрации 0,1 моль-экв/л.

Выполнение работы

Рассчитать объемы растворов сильного электролита HCl с концентрацией 0,1 моль экв/л, необходимые для приготовления 100 мл растворов концентрациями 0,05; 0,02; 0,01; 0,005 моль-экв/л, используя закон эквивалентов

$$C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$$

С помощью мерной пипетки перенести рассчитанные объемы электролита в мерные колбы на 100 мл и довести дистиллированной водой до метки. Выполнить калибровку кондуктометра в соответствии с инструкцией к прибору.

Приготовленные растворы перелить в стаканчики и измерить их удельную электропроводность κ , переходя от меньшей концентрации к большей. Результаты измерений свести в табл. 13.

Таблица 13

Результаты измерений

C моль экв/л	κ , См · м ⁻¹	λ , См · м ² · (моль экв) ⁻¹	$\sqrt{C_H}$, (моль экв · л ⁻¹) ^{1/2}	f

Для всех растворов вычислить эквивалентную электропроводность по формуле (20).

По полученным данным построить зависимость $\lambda = f(\sqrt{C_H})$, из которой графически определить экспериментальное значение $\lambda_{0, \text{эксп}}$ и коэффициент B в уравнении Кольрауша. Используя справочные данные, при помощи закона Кольрауша (21) рассчитать теоретическое значение предельной эквивалентной электропроводности $\lambda_{0, \text{теор}}$ исследуемого сильного электролита.

Рассчитать коэффициент электропроводности электролита для всех концентраций по формуле:

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

и занести полученные значения в табл. 13.

Рассчитать абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности определения λ_0 :

$$\Delta = |\lambda_{0,\text{теор}} - \lambda_{0,\text{эксп}}|;$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{\lambda_{0,\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Построить графики зависимостей $\alpha = f(C)$, $f = f(C)$

Таблица 14

Предельная эквивалентная электропроводность ионов λ_0 , См·м²/моль экв, при температуре 298 К

ионы	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
λ_0	$349,8 \cdot 10^{-4}$	$50,1 \cdot 10^{-4}$	$73,5 \cdot 10^{-4}$	$198,3 \cdot 10^{-4}$	$76,35 \cdot 10^{-4}$	$80,0 \cdot 10^{-4}$

Лабораторная работа № 9

Определение температурного коэффициента электропроводности раствора электролита

Цель работы: определение температурного коэффициента электропроводности раствора сильного электролита в различных температурных интервалах.

Оборудование и реактивы: кондуктометр; термостат; стаканчики (50 мл); калибровочный раствор KCl; 0,5–1,0 М растворы исследуемых электролитов (KCl, ZnSO₄, CuSO₄ и др.).

Сущность работы. В узком интервале температур электропроводность растворов электролитов изменяется по зависимости:

$$\alpha_T = \alpha_{298}[1 + \alpha(T - 298)],$$

где α_T – удельная электропроводность раствора, См/м, при температуре T , К;

α_{298} – удельная электропроводность раствора электролита при 298 К;

α – температурный коэффициент электропроводности, К⁻¹.

Осуществив измерение α при различных температурах, графически

или аналитически можно найти величину α в исследуемом температурном диапазоне.

Выполнение работы. Выполнить калибровку кондуктометра в соответствии с инструкцией к прибору.

Исследуемый раствор электролита налить в стаканчик вместимостью 50 мл, стаканчик поместить в термостат и выдержать при температуре 25 °С в течение 10–15 мин. Измерить электропроводность исследуемого раствора.

По указанию преподавателя повысить температуру на 5–10 °С, выдержать раствор при новом значении температуры 10–15 мин и измерить его удельную электропроводность κ_T . Измерения проводят в диапазоне 20–60 °С.

На основании полученных данных по формуле

$$\alpha = \frac{\kappa_T - \kappa_{298}}{T - 298}$$

вычислить средний температурный коэффициент электропроводности для каждого температурного интервала.

Рассчитать эквивалентную электропроводность λ_T исследуемого электролита при различных температурах по формуле

$$\lambda = \frac{\kappa}{1000 \cdot C_{\text{н}}}$$

Полученные экспериментальные и расчетные данные занести в табл. 15.

Таблица 15

Экспериментальные и расчётные данные

T, К	κ_T , См · м ⁻¹	λ_T , См · м ² · (моль экв) ⁻¹	α , К ⁻¹

Построить графики зависимостей $\kappa = f(T)$ и $\lambda = f(T)$. По зависимости $\kappa = f(T)$ графически определите средний температурный коэффициент электропроводности в изученном интервале температур.

Величина температурного коэффициента электропроводности α для кислот изменяется в интервале 0,010 – 0,015, для щелочей 0,016 – 0,020, для солей 0,020 – 0,025.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называются электролитами? Привести примеры сильных и слабых электролитов.
2. Закон разведения Оствальда. От чего зависит величина константы диссоциации слабого электролита?
3. Что такое степень диссоциации слабого электролита? От чего зависит эта величина и как она определяется экспериментально?
4. Что такое удельная электрическая проводимость раствора электролита, в чем измеряется и от чего зависит эта величина?
5. Что такое эквивалентная и молярная электрические проводимости раствора электролита, в чем измеряются и от чего зависят эти величины?
6. Изобразите и объясните зависимость удельной и эквивалентной электропроводности раствора электролита от его концентрации и природы.
7. Как и почему электропроводность растворов электролитов зависит от температуры?
8. Что такое предельная эквивалентная электрическая проводимость? Закон Кольрауша.
9. Как при помощи измерений электропроводности определить степень и константу диссоциации слабого электролита, рН его раствора?
10. Как экспериментально определить предельную электрическую проводимость сильного электролита? Уравнение Кольрауша.

АДСОРБЦИЯ

Состояние, в котором находятся молекулы в поверхностном слое твердого или жидкого тела, существенно отличается от состояния молекул в объеме тела. Из-за нескомпенсированности межмолекулярных сил молекулы поверхностного слоя имеют избыток свободной энергии Гиббса. Поэтому новые слои по многим физико-химическим свойствам (удельная энергия, плотность, вязкость, электрическая проводимость) резко отличаются от свойств фазы в глубине объема. Кроме того, состав поверхностных слоев в многокомпонентных системах отличается от состава объема фазы.

Особенности состояния поверхностных слоев определяют и такой физико-химический процесс, как *сорбция* – поглощение газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями.

Вещества-поглотители называют *сорбентами*, поглощаемые газы или растворимые вещества – *сорбатами* или *сорбтивами*.

Абсорбцией называют процесс поглощения газа или растворимого вещества всем объемом твердого тела или жидкости. Проникновение поглощаемого вещества осуществляется путем диффузии.

Адсорбция – самопроизвольное концентрирование вещества на твердой или жидкой поверхности раздела фаз.

Адсорбируемое вещество называют адсорбатом, адсорбирующее – адсорбентом. Адсорбция – поверхностный процесс, который осуществляется за счет межмолекулярных сил взаимодействия Ван-дер-Ваальса, водородных связей и электростатического взаимодействия.

Адсорбция зависит не только от природы поглотителя, но и от природы поглощаемого вещества. Когда в растворе содержится не одно, а несколько веществ, то они будут адсорбироваться поглотителем в соответствии с их адсорбционной способностью. Однако если сначала адсорбируется одно адсорбционно-активное вещество, а затем в раствор добавляют другое, более адсорбционно-активное, то происходит вытеснение первого вещества вто-

рым. При этом соотношение количества адсорбированных поглотителем веществ будет соответствовать их адсорбционной активности. Например, катионы тяжелых металлов адсорбируются лучше, чем катионы такой же валентности легких металлов.

Типичным примером адсорбентов, проявляющих обменную адсорбцию, могут служить природные цеолиты (водные алюмосиликаты натрия и кальция) или искусственные пермутиты того же состава. Они хорошо поглощают ионы кальция и магния, выделяя в раствор эквивалентное количество ионов натрия. Это свойство цеолитов и пермутитов широко используют для уменьшения так называемой жесткости воды.

Адсорбция зависит от природы поглотителя и поглощаемого вещества, от температуры и давления газа или концентрации растворов. Зависимость адсорбции от давления газа (его концентрации) или содержания адсорбируемого вещества в растворе при данной температуре выражается уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{K+c}, \quad (27)$$

где Γ и Γ_{∞} - концентрация адсорбированного вещества на 1 см поверхности адсорбента (Γ – в момент равновесия, Γ_{∞} - максимально возможная); c – молярная концентрация адсорбируемого вещества в момент адсорбционного равновесия.

При адсорбции из газовой среды величина c заменяется пропорциональной ей величиной давления:

$$P = Kc,$$

где K – константа, зависящая от химической природы и физического состояния адсорбента и адсорбированного вещества.

В широких пределах концентраций зависимость адсорбции от концентрации (или давления) выражается довольно простым эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = ac^n, \quad (28)$$

где x – общее количество растворённого вещества, адсорбированное массой m поглотителя и находящееся в равновесии с раствором концентрации c ; a и n – константы, характерные для данного процесса адсорбции в определённых пределах.

Лабораторная работа № 10

Адсорбция и десорбция. Избирательность адсорбции

Цель работы: качественно проследить адсорбцию и возможность обратного процесса десорбции; избирательность адсорбции.

Оборудование и реактивы: пробирки, воронки, фарфоровые ступки с пестиком, фильтры, активированный уголь, разбавленные растворы (0,05 %) фуксина, метиленового синего, дихромата калия, нитрата свинца, эозина (или флуоресцеина), ацетон; 0,1 М CH_3COOH ; 0,1 М и 2М растворы NaOH ; 2 М раствор соляной кислоты, этанол, каолин, белые шерстяные нитки, 0,02 н раствор нитрата кальция, 0,1 н оксалат аммония; 2 % спиртовой раствор фенолфталеина, этиловый спирт, бензин, дистиллированная вода.

Выполнение работы

Опыт 1. Адсорбция из истинных и коллоидных растворов. Десорбция

В пробирку наливают по 5 мл окрашенных растворов фуксина, метиленового синего, сульфата меди, дихромата калия, гидроксида железа (III), эозина (или флуоресцеина). В каждую пробирку вносят по 0,25 г активированного угля. После взбалтывания в течение 5 мин смеси фильтруют через фильтры. Получают бесцветные фильтраты, если растворы были не концентрированными.

Часть угля с фильтра, через который отфильтровывалась смесь угля с фуксином, переносят в пробирку с водой, а другую часть – в пробирку со спиртом и взбалтывают. Вода в первой пробирке остаётся бесцветной, а во второй спирт окрасился. Таким образом, фуксин окрасился на поверхности угля, откуда был извлечён спиртом, произошла десорбция фуксина.

Опыт 2. Избирательность адсорбции кислых и основных веществ

Избирательность адсорбции можно проследить на адсорбции кислых и основных красок каолином. Для этого в пробирки соответственно наливают по 5 мл разбавленных растворов эозина (или флуоресцеина) и метиленового синего. В каждую пробирку вносят по 0,5 г каолина, взбалтывают и фильтруют. Эозин не адсорбируется каолином, а метиленовый синий адсорбируется.

Опыт 3. Зависимость адсорбции от pH среды

Окрашивание шерсти в разных средах может служить примером избирательной адсорбции. В три пробирки наливают соответственно по 10 мл 0,05 % раствора метиленового синего, только во вторую прибавляют 10 капель 2 М раствора соляной кислоты, а в третью – 10 капель 2 М раствора гидроксида натрия. В каждую пробирку вносят по несколько белых шерстяных ниток, оставляют их на 20-30 минут при комнатной температуре, а затем нити тщательно отполаскивают в воде. Шерсть окрашивается в щелочном растворе, слабо – в нейтральном и не окрашивается в кислом. Какой электрический заряд имеет шерсть (белок) в кислом и щелочном растворах? Окрасится ли шерсть в кислом и щелочном растворе кислой краской, например, эозином? Проверьте.

Опыт 4. Адсорбция углем различных веществ из растворов

В две пробирки наливают по 10 мл 0,05 % раствора нитрата свинца. В первой пробирке при действии раствором $K_2Cr_2O_7$ образуется объемистый осадок $PbCrO_4$. Во вторую пробирку вносят 0,5 г активированного угля, взбалтывают 5 мин, фильтруют в чистую пробирку; при действии на фильтрат бихромата калия осадок не образуется. Следовательно, вследствие адсорбции, ионов свинца в растворе практически нет.

В две другие пробирки наливают до половины 0,02 н раствор нитрата кальция. В отсутствие активированного угля ионы кальция обнаруживают реакцией с оксалатом аммония; после обработки раствора активированным углем ионов кальция не окажется.

Лабораторная работа № 11

Разделение пигментов зеленого листа крапивы методом колоночной хроматографии

Цель работы: наблюдение адсорбции на границе жидкой и твердой фаз и освоение метода колоночной хроматографии.

Оборудование и реактивы: ступки, пробирки, колонка – стеклянная трубка длиной 8-9 см и диаметром 1 см, сухие листья крапивы, этанол, бензин, вата, прокаленный оксид алюминия, крахмал

Выполнение работы

Извлечение пигментов зеленого листа. Растереть со стеклом в ступке высушенные зеленые листья крапивы. Поместить их в пробирку (слой не более 1 см) и смочить 5-6 каплями этилового спирта, слегка встряхнуть в течение 3-4 мин. Затем в пробирку добавить бензин, покрыв листья. Спирт хорошо экстрагирует хлорофилл из листьев, но извлеченный хлорофилл лучше растворим в бензине. После встряхивания бензиновый раствор принимает темно-зеленую окраску. Осторожно, по стенке, прилить в пробирку 15 мл дистиллированной воды. Всплывший бензиновый слой слить в чистую пробирку, можно слой отсосать пипеткой с тонко оттянутым концом, и снова промыть водой от спирта, слегка встряхивая пробирку, повторив операцию выделения бензинового слоя т.к. спирт мешает разделению компонентов на колонке.

Подготовка хроматографической колонки. Колонка представляет собой стеклянную трубку длиной 8-9 см и диаметром 1 см. На дно её поместить ватный тампон 0,5 см и заполнить прокаленным оксидом алюминия (1 см), а затем заполнять сухим крахмалом, внося его небольшими порциями и уплотняя легким постукиванием колонки о стол. Колонка должна быть равномерно заполнена без пустот на 2/3 и закреплена в вертикальном положении. Далее на подготовленный слой адсорбента верхней части колонки, нанести тонким капилляром несколько капель (8 - 10) бензинового экстракта, стараясь, чтобы

туда не попала вода. При перемещении экстракта вдоль колонки идет разделение на адсорбционные слои (первичная хроматография). Хроматограмму проявить, добавляя постепенно в колонку бензин до прохождения им всего слоя адсорбента. Он увлекает с собой разделяемые вещества по степени их адсорбируемости. Основные пигменты зеленого листа располагаются сверху вниз следующим образом:

I – желтая – ксантофил

II – желто-зеленая – хлорофеллин

III – сине-зеленая – хлорофеллин

IV – желтая – ксантофил

V – желтая – ксантофил

VI – желтая – ксантофил

VII – красная – каротин

Зона каротина располагается на прокаленном оксиде алюминия. Полученную хроматограмму зарисовать в тетради, определить возможные фракции.

Проведённая работа повторяет классическую работу основоположника хроматографического анализа – русского учёного Михаила Семёновича Цвета.

В выводе отметьте, из каких этапов состоит данный вид хроматографического анализа, и какой принцип лежит в основе разделения на фракции пигментов зелёного листа.

Контрольные вопросы

1. Что называется сорбцией, адсорбцией, абсорбцией?
2. Какие вещества называют адсорбентами, адсорбатами?
3. От каких факторов зависит адсорбция?
4. Возможна ли адсорбция в гомогенной (однородной) системе?
5. Как аналитически можно определить адсорбцию вещества из раствора на твердом адсорбенте?

6. Где находит практическое применение адсорбция?
7. Объяснение, почему фуксин адсорбируется из водного раствора и не адсорбируется из спиртового?
8. Объяснение окрашивания шерсти в щелочном и нейтральном растворах и отсутствие окрашивания в кислых растворах.
9. В чём отличие физической адсорбции от хемосорбции? Приведите примеры.
10. В чем заключается особенность адсорбции твердыми адсорбентами различных веществ из растворов?
11. Сформулируйте основное положение теории адсорбции И. Ленгмюра.
12. В чем заключаются особенности адсорбции сильных электролитов? Какому правилу подчиняется избирательная адсорбция?
13. Какие хроматографические методы исследования Вы знаете?

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	2
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ.....	3
ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ.....	4
ПОРЯДОК ОФОРМЛЕНИЯ РАБОТ.....	4
ПОСТРОЕНИЕ ГРАФИКОВ.....	5
ТЕРМОХИМИЯ.....	6
Лабораторная работа № 1 Определение теплового эффекта процесса растворения соли.....	11
Лабораторная работа № 2 Тепловые явления при растворении.....	16
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	19
Лабораторная работа № 3 Смещение химического равновесия.....	20
КИНЕТИКА.....	25
Лабораторная работа № 4 Скорость химической реакции.....	26
Лабораторная работа № 5 Изучение скорости реакции йодирования ацетона	29
КАТАЛИЗ.....	34
Лабораторная работа № 6 Катализ.....	36
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	41
Лабораторная работа № 7 Определение константы и степени диссоциации слабого электролита.....	43
Лабораторная работа № 8 Определение электропроводности растворов сильных электролитов.....	45
Лабораторная работа № 9 Определение температурного коэффициента электропроводности раствора электролита.....	47
АДСОРБЦИЯ.....	50
Лабораторная работа № 10 Адсорбция и десорбция. Избирательность адсорбции.....	52
Лабораторная работа № 11 Разделение пигментов зеленого листа крапивы методом колоночной хроматографии.....	54