

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Романчук Иван Сергеевич

Должность: Ректор

Дата подписания: 22.11.2022 09:02:37

Уникальный программный ключ:

6319edc2b582ffda6ea443ff01d5779368d0957ac34f5cd074d81181530452479

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ХИМИИ

КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Н.А. Хритохин, Г.М. Можеев, А.В. Кертман, Т.Г. Шиблева*

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ЧАСТЬ I

Учебно-методический комплекс.

Методические указания по выполнению лабораторных работ

для студентов 1 курса

направления 04.03.01 «Химия»

Тюмень

Издательство

Тюменского государственного университета

2019

**УДК 546**

**ББК**

**Н.А. Хритохин, Г.М. Можаяев, А.В. Кертман, Т.Г. Шиблева. Неорганическая химия. Часть I.** Учебно-методический комплекс. Методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов 1 курса направления 04.03.01 «Химия». Тюмень: Издательство Тюменского государственного университета, 2019. 40 с.

Учебно-методический комплекс написан в соответствии с рабочей программой курса «Неорганическая химия», читаемого студентам 1 курса Института химии направления 04.03.01 «Химия». Данный выпуск содержит описание занятий, предназначенных для знакомства с методами определения тепловых эффектов и изучения кинетических закономерностей протекания химических реакций. Приведены краткие теоретические сведения по разделам курса, даны контрольные вопросы.

Рабочая учебная программа дисциплины опубликована на сайте ТюмГУ: Неорганическая химия [электронный ресурс] / Режим доступа: <https://op.utmn.ru/> свободный.

Рекомендовано к изданию кафедрой неорганической и физической химии. Утверждено первым проректором по учебной работе Тюменского государственного университета.

ОТВЕТСТВЕННЫЙ ЗА ВЫПУСК: О. В. Андреев, зав. кафедрой неорганической и физической химии, д-р хим. наук, проф.

РЕЦЕНЗЕНТЫ: Л. А. Пимнева, зав. кафедрой общей и специальной химии, д-р хим. наук, проф.

Г. Н. Шигабаева, доцент кафедры органической и экологической химии ТюмГУ, канд. хим. наук

© Тюменский государственный университет, 2019

© Н.А. Хритохин, Г.М. Можаяев, А.В. Кертман, Т.Г. Шиблева, 2019

## **ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ**

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

Сложность работы химика заключается в чрезвычайном разнообразии используемого оборудования и материалов, а также методов работы и выполняемых операций. Подавляющее большинство работ в лаборатории неизбежно связано с потенциально опасными и вредными факторами, поэтому организации безопасного труда химиков должно быть уделено особое внимание. Надежной гарантией безаварийной работы может служить лишь полное понимание работником смысла каждой операции, каждого действия, сознательное соблюдение требований техники безопасности. Эти требования не являются пустой формальностью, они выработаны огромным опытом многих поколений химиков и в основе своей глубоко рациональны. Приведенные ниже правила дают лишь самое общее, первоначальное представление о технике безопасности.

#### **Общие положения**

За состоянием охраны труда и техники безопасности в лаборатории отвечает руководитель лаборатории.

1. К любой работе можно приступать только в том случае, если все ее этапы приняты и не вызывают никаких сомнений. При возникновении каких-либо неясностей следует немедленно обратиться к руководителю. Перед выполнением незнакомых операций, а так же перед работой с новыми веществами каждый, начинающий работник должен получить подробный индивидуальный инструктаж.

2. Каждый работник должен иметь спецодежду - халат.

3. Любые работы в химической лаборатории надо выполнять точно, аккуратно, не допуская поспешности и беспорядочности. Все необходимые расчеты следует делать заранее и только в рабочих

журналах. Производить записи и расчеты на черновиках или случайных бумажках не разрешается.

4. На рабочем месте могут находиться только необходимые в данный момент приборы и оборудование.

5. В каждой лаборатории на видном месте должна находиться полностью укомплектованная аптечка первой помощи.

6. Нельзя хранить вместе рабочие халаты и личную одежду.

7. Яды, выделяясь из пор загрязненной одежды в течение длительного времени, могут оказать вредное воздействие на организм. Поэтому спецодежду следует регулярно отдавать в стирку.

В лабораторных помещениях **запрещается**:

- работать при неисправной вентиляции;
- производить какие-либо работы, не связанные непосредственно с выполнением порученных заданий;
- курить, принимать пищу;
- работать без спецодежды;
- шуметь, громко разговаривать, производить резкие движения;
- хранить личную одежду;
- работать в лаборатории одному;
- оставлять без присмотра работающие установки, нестационарные нагревательные приборы, открытое пламя.

Перед уходом из лаборатории следует убедиться, что на своем рабочем столе и в вытяжных шкафах отключена вода и электрические приборы.

### **Работа с реактивами**

При работе с химическими реактивами следует исходить из того, что любые химические вещества, даже самые «безобидные», в большей или меньшей степени **ядовиты**.

Особенно опасно систематическое попадание в организм в течение длительного времени даже ничтожных количеств соединений, вызывающих хронические отравления.

Для предотвращения попадания химических соединений на кожу, в рот, в дыхательные пути необходимо соблюдать следующие меры предосторожности.

1. Необходимые для текущей работы реактивы следует держать плотно закупоренными, а наиболее летучие (например, соляная кислота, раствор аммиака, бром) - на специальных полках в вытяжном шкафу.

2. Все работы с пылящими и летучими реактивами следует проводить только в вытяжном шкафу. Шкафы, в которых сушат вещества, также обязательно устанавливать под тягой.

3. При работе с ядовитыми химическими веществами необходимо быть особенно аккуратными. Рассыпанные или пролитые случайно реактивы следует немедленно и тщательно убрать.

4. Категорически запрещается выбрасывать в канализацию не смешивающиеся с водой, плохо растворимые жидкости и твердые вещества, а также сильные яды. Отходы подобного рода в конце занятия следует выносить в специально отведенные места для сливов. Химические реактивы также нельзя выбрасывать вместе с мусором на помойку.

5. Важным требованием техники безопасности является сохранение чистоты реактивов. Ни в коем случае нельзя путать пробки от банок с реактивами, доставать продукт грязным шпателем, собирать рассыпанное вещество и сыпать его обратно в банку с реактивом, сливать взятый избыток раствора обратно в банку с раствором.

6. Все емкости с химическими веществами, хранящиеся в лаборатории, должны быть снабжены разборчивыми этикетками, с указанием названия соединения и его формулы. **Запрещается** исправлять надписи на этикетках, наклеивать новые этикетки, не сняв

старых. Ошибочное использование не того реактива, который необходим для работы, - частая причина несчастных случаев.

Пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными этикетками категорически запрещается.

### **Работа с едкими веществами**

При работе с едкими веществами (кислоты, щелочи), во избежание ожогов, следует придерживаться следующих правил.

1. Для приготовления растворов кислот их необходимо приливать в воду тонкой струйкой при непрерывном перемешивании. Приливать воду в концентрированную серную кислоту категорически запрещается.

2. Отработанные кислоты и щелочи собирают в специальную посуду и после нейтрализации сливают в канализацию или специально предназначенное место.

3. Растворять щелочи следует путем прибавления к воде небольших кусочков вещества при непрерывном перемешивании, кусочки щелочи брать только щипцами.

4. Разлитые кислоты, щелочи засыпают песком, нейтрализуют и лишь после этого проводят уборку.

5. Хромовая смесь вызывает сильные ожоги, а также может вызвать тяжелые хронические заболевания с омертвением тканей почти до костей. При мойке посуды с помощью хромовой смеси, необходимо остерегаться попадания ее на кожу, одежду и обувь.

### **Правила безопасной работы с металлическим калием и натрием**

1. Металлический калий и натрий энергично взаимодействуют с водой, выделяя при этом большое количество тепла, образующийся водород воспламеняется и взрывается. Поэтому при работе с металлическим калием и натрием необходимо соблюдать особую осторожность.

2. Работа с щелочными металлами должна проводиться обязательно в вытяжном шкафу.

3. Хранят щелочные металлы под слоем сухого керосина, парафина в стеклянной банке с притертой крышкой.

4. Резать металлический калий и натрий необходимо на фильтровальной бумаге сухим и острым скальпелем.

### **Работа с огнеопасными веществами**

Хотя гореть или поддерживать горение может большинство веществ и материалов, наибольшую опасность в пожарном отношении представляют легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) и твердые вещества, горючие жидкости (ГЖ), горючие газы, вещества, способные в определенных условиях самовоспламеняться, а также сильные окислители.

Безопасная работа с ЛВЖ может быть обеспечена лишь при соблюдении следующих правил.

1. Нельзя допускать попадания горючих паров в атмосферу. Запрещается производить какие-либо работы с ЛВЖ вне вытяжного шкафа.

2. Запрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок или электрических приборов.

3. При возникновении вспышки очень важно ликвидировать ее в самом начале.

4. При переливании ЛВЖ из одной емкости в другую или перед разъединением прибора с ЛВЖ, работающий обязан выключить все нагревательные приборы, стоящие в вытяжном шкафу.

5. ЛВЖ должны храниться в толстостенных склянках с притертыми пробками, за исключением веществ, имеющих низкую температуру кипения.

6. Во избежание образования взрывоопасных смесей в канализационных сетях, колодцах, запрещается выливать ЛВЖ в канализацию.

7. При случайных проливах огнеопасных жидкостей необходимо выключить все источники нагрева. Место пролива жидкости засыпать песком для снижения испарения. Комната должна быть проветрена.

### **Работа с ртутью**

Металлическая ртуть и ее соединения весьма токсичны. Особую опасность представляют пары металлической ртути, поскольку они бесцветны, и не имеют запаха, и, в то же время, поступая в организм в течение длительного периода даже в ничтожных концентрациях, приводят к тяжелым хроническим отравлениям. Поэтому работы, связанные с наличием открытых поверхностей ртути необходимо проводить в специально оборудованных комнатах.

При работе с ртутью запрещается работать с посудой из тонкого стекла.

Категорически запрещается выливать ртуть в канализацию. Случайно пролитая ртуть должна быть немедленно собрана при помощи стеклянной ловушки с резиновой грушей.

Кроме механической очистки обязательно проводят демеркуризацию химическими способами. Для демеркуризации рекомендуется 3%-ный раствор марганцовокислого калия, подкисленный соляной кислотой, или 20%-ный раствор хлорного железа (водный).

### **Работа со стеклом**

Причиной большинства травм в химической лаборатории является неправильное обращение со стеклянной посудой. Стекло - хрупкий материал и выдерживает лишь незначительные механические нагрузки. Применение физической силы при работе со стеклянными приборами не



допускается. Большую осторожность следует проявлять при монтаже или разборке приборов из стекла.

Использовать посуду, имеющую трещины, категорически запрещается. Осколки разбитой посуды убираются только с помощью щетки и совка, но, ни в коем случае, не руками.

Разламывать трубки или вскрывать ампулы, не обернув их при этом полотенцем, категорически запрещается.

Стеклянные приборы и посуду больших размеров следует переносить только двумя руками.

При надевании резиновых шлангов на стеклянные трубки необходимо предварительно смачивать стеклянную трубку и внутренние края резинового шланга или отверстие в пробке водой, глицерином или вазелиновым маслом.

Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится.

Нагревая жидкость в пробирке, необходимо держать последнюю так, чтобы отверстие было направлено в сторону от себя и от соседей по работе.

### **Правила безопасной работы с электрооборудованием и электроприборами**

Электрический ток может вызвать пожар, взрыв, причиной которого могут быть искры, нагретые токопроводящие части, короткое замыкание. При работе с электрооборудованием возможны случаи поражения людей электрическим током, причиной чего могут быть:

- работа при неисправном оборудовании;
- прикосновение руками или металлическими предметами к оголенным токонесущим проводам;
- нарушение правил пользования электроприборами.

Поэтому работы в лаборатории должны проводиться только при исправном оборудовании.

Запрещается переносить включенные приборы и ремонтировать оборудование, находящееся под током.

Запрещается работать вблизи открытых токопроводящих частей оборудования, загромождать проходы к электрическим устройствам, вешать на штепсельные розетки, выключатели, электропровода различные предметы, укреплять провода веревкой или проволокой. В случае отключения электроэнергии все электроприборы должны быть немедленно выключены. В случае загорания проводов или электроприборов немедленно обесточить их и гасить углекислым огнетушителем, асбестовым одеялом или сухим песком.

### **Лабораторная работа № 1**

#### **ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

В химических реакциях происходит не только изменение химического состава, но и одновременно изменение запаса химической энергии системы. Если вещества, образующиеся при реакции, обладают меньшим запасом энергии, чем вещества, вступившие в реакцию, то в результате выделяется энергия (наиболее часто в виде тепловой энергии). Такие реакции называются экзотермическими. Если вещества, образующиеся при реакции, обладают большим запасом химической энергии, чем исходные вещества, то для протекания этой реакции необходимо затратить энергию. Такие реакции называются эндотермическими.

Принято считать тепловым эффектом реакции ту теплоту, которая поглощается или выделяется при условиях, когда:

- объем или давление постоянны;
- постоянна температура;
- не совершается никакой работы, кроме работы против сил внешнего давления (работа расширения-сжатия).

Тепловой эффект, измеренный при постоянном объеме, называется изохорным ( $Q_v$ ), а при постоянном давлении – изобарным ( $Q_p$ ):

$$Q_p = Q_v + A,$$

где  $A$  - работа расширения, равная произведению давления на изменение объема:

$$A = p \cdot \Delta V.$$

Уравнение химической реакции, записанное с указанием агрегатного состояния веществ и величины теплового эффекта, называется термохимическим.

Например:  $\text{CaCO}_3 (\text{к}) = \text{CaO} (\text{к}) + \text{CO}_2 (\text{г}); Q_v = 144,5 \text{ кДж/моль}$ ,  
где к - кристаллическое вещество; г - газ.

Эта запись показывает, что при разложении 1 моль карбоната кальция поглощается 144,5 кДж теплоты.

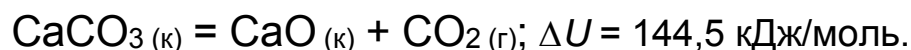
При выделении теплоты в изохорных условиях происходит уменьшение внутренней энергии системы  $\Delta U < 0$ .

Изохорный тепловой эффект равен изменению  $\Delta U$ . Иначе можно записать:  $Q_v = \Delta U$ . Изобарный тепловой эффект можно выразить следующим образом:  $Q_p = \Delta U + A$ .

Сумму  $\Delta U + A$  называют изменением энтальпии и обозначают  $\Delta H$ ; т.е.:  $Q_p = \Delta H$ .

В настоящее время принята запись термохимических уравнений, в которых указывается изменение энергетического состояния системы ( $\Delta U$  или  $\Delta H$ ).

Для приведенного выше примера следует записать:



Чаще всего химические эксперименты, химические превращения в природе и технологические процессы идут при постоянном давлении, поэтому наиболее широко используются значения изменения энтальпии,

которые приводятся в термодинамических таблицах и справочниках. Обычно справочные данные относят к стандартным условиям,  $P = 1$  атм (или  $1,013 \cdot 10^5$  Па) и  $T = 298$  К. Изменение энтальпии системы, или энтальпия процесса, для таких условий записывается как  $\Delta H_{298}^0$ .

В соответствии с основным законом термохимии (закон Гесса, 1840 г.) изменение энтальпии системы зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути превращения. Из закона Гесса следует, что энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и энтальпий образования исходных веществ, с учетом стехиометрических коэффициентов:

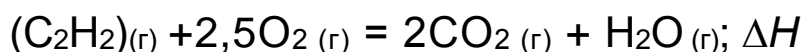
$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta_f H_{\text{прод}}^o - \sum \Delta_f H_{\text{исх.в-в}}^o.$$

Энтальпией образования называется изменение энтальпии в реакции образования 1 моль химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях. Для стандартных условий энтальпии образования приводятся в справочниках.

#### Пример расчета

Вычислить изменение энтальпии системы в реакции горения ацетилена, если известно, что компоненты системы имеют следующие значения теплот (энтальпий) образования:  $\Delta_f H^o(\text{C}_2\text{H}_2) = 226,80$  кДж/моль;  $\Delta_f H^o(\text{CO}_2) = -393,62$  кДж/моль;  $\Delta_f H^o(\text{H}_2\text{O})_{(г)} = -241,88$  кДж/моль.

Составим уравнение реакции:



$$\Delta H = 2\Delta_f H^o(\text{CO}_2) + \Delta_f H^o(\text{H}_2\text{O})_{(г)} - \Delta_f H^o(\text{C}_2\text{H}_2).$$

$$\Delta H = 2 \cdot (-393,62) + (-241,88) - 226,80 = -1255,92 \text{ кДж/моль.}$$

Экспериментально энтальпии процессов определяют в специальных приборах – калориметрах, простейший из которых

иллюстрируется в данном лабораторном практикуме (рис. 1). Он состоит из двух сосудов, вставленных один в другой. Воздушная прослойка между сосудами обеспечивает теплоизоляцию внутреннего сосуда, в котором протекает процесс.

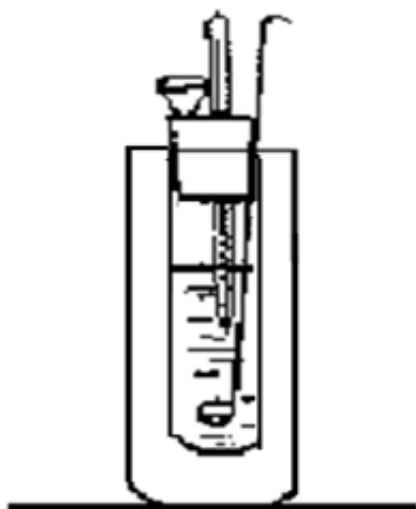


Рис. 1. Калориметр

протекает процесс.

Внутренний сосуд закрывается пробкой с тремя отверстиями: в первое из них вставлен термометр с ценой деления не более  $0,1^\circ$ ; во второе – проволочная мешалка, третье предназначено для внесения веществ. Основной величиной, от которой зависит точность термохимических измерений, является изменение температуры калориметра,

поэтому определение этой величины должно быть произведено с максимальной точностью. Обычно, это делается следующим образом.

Во внутренний сосуд калориметра наливается определенное количество калориметрической жидкости (например, воды) и за 8-10 мин. до начала исследуемого процесса (например, растворения) начинают наблюдать за температурой жидкости, непрерывно ее перемешивая. Отсчеты производят через каждую минуту и записывают в виде таблицы:

Время от начала опыта $\tau$ , мин.	1	2	3	и т. д.
Температура $T$ , $^\circ\text{C}$				

Время в таблице сквозное, без обнуления, вплоть до завершения эксперимента. Перемешивание периодическое, в течение всего эксперимента.

Затем в калориметр вводят второй компонент (например, соль). При этом температура резко изменяется (это главный период исследования), а затем происходит более медленное изменение, которое также

фиксируют в течение 10 мин. Результаты измерений изображают в виде графика (рис. 2, экзотермический процесс).

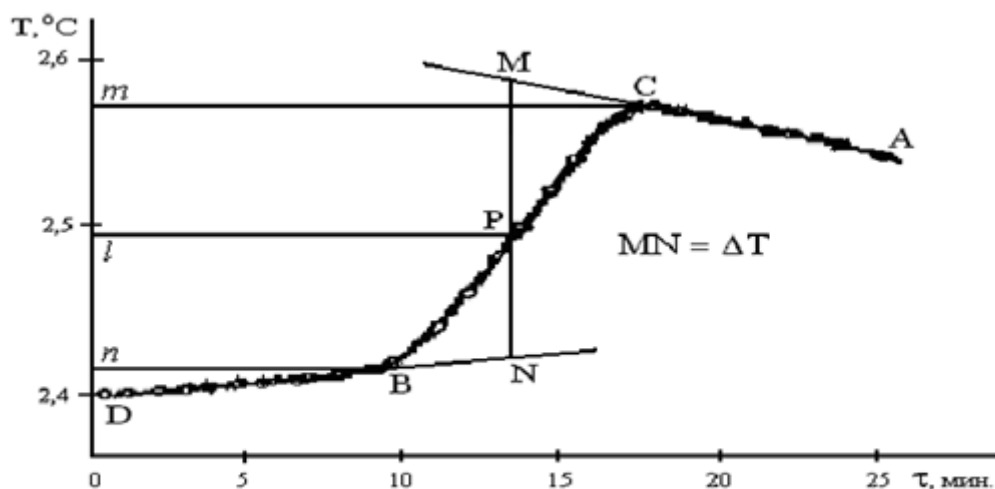


Рис. 2. Изменение температуры во времени

Для определения изменения температуры  $\Delta T$  точки B и C проецируют на ось ординат ( $m$ ,  $n$ ), находят середину отрезка  $mn$  и проводят линию  $lp$ . Через точку  $p$  проводят вертикаль и экстраполируют линейные участки AC и BD (тонкие линии) до пересечения с вертикалью MN в точках M и N. Отрезок соответствует изменению температуры в калориметрическом опыте  $\Delta T$  с учетом поправки на теплообмен. Для эндотермического процесса положение кривой на графике меняется, т.к. температура в процессе уменьшается.

Количество теплоты, выделившееся или поглощенное в калориметре, определяется по формуле:

$$Q = \Delta T \cdot \sum m_i C_j,$$

где  $\sum m_i C_i$  - тепловое значение калориметра – сумма произведений удельных теплоемкостей на массы веществ, составляющих калориметр.

Для простейшего калориметра

$$\sum m_i C_j = C_1 \cdot m_1 + C_2 \cdot m_2,$$

где  $C_1$  и  $m_1$  - удельная теплоемкость и масса сосуда;

$C_2$  и  $m_2$  - то же для раствора в сосуде.

Теплоемкость раствора принять равной теплоемкости воды 4,184 Дж/г·К, плотность раствора  $\approx 1$  г/см<sup>3</sup>.

Пересчет на мольную энтальпию производится по формуле

$$\Delta H = -\frac{Q}{n}, \text{ Дж / моль,}$$

где  $n$  – мольное количество исследуемого вещества.

### Экспериментальная часть

#### **Опыт 1. Определение тепловых эффектов процессов растворения безводной соли и ее кристаллогидрата, вычисление энтальпии гидратации**

Приготовьте калориметр к работе. Во внутренний сосуд налейте мерным цилиндром 40 мл дистиллированной воды. На технических весах взвесьте 2-2,5 г вещества ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ). Проведите термохимические исследования и расчет  $\Delta T$  и  $\Delta H$  так, как описано выше.

Проделайте то же с эквимольным количеством соответствующего кристаллогидрата. Рассчитайте по закону Гесса энтальпию гидратации соли. Сопоставьте найденную величину с рассчитанной из табличных данных по интегральным теплотам растворения, а также по стандартным энтальпиям образования веществ.

Вычислите абсолютную и относительную ошибку опыта.

#### **Опыт 2. Определение теплоты реакции нейтрализации**

В сухой внутренний сосуд калориметра налейте 25 мл 1 М раствора гидроксида калия или натрия. Опустите в раствор щелочи термометр (не касаясь дна сосуда) и измеряйте температуру с точностью до 0,1° в течение нескольких минут (начальный период).

К щелочи через воронку прилейте 25 мл 1 М раствора соляной кислоты (начинается главный период) и измеряйте температуру каждые 15-30 секунд до начала ее снижения (начинается конечный период).

Эксперимент проводится по схеме, изложенной выше. В конечном периоде температуру измеряйте несколько минут. Время в таблице и на графике сквозное, без обнуления.

Определив  $\Delta T$  по графику (рис. 2), сделайте следующие расчеты.

Определите количество теплоты, выделившееся при нейтрализации 25 мл 1 М соляной кислоты щелочью, приняв плотности растворов равными единице, а теплоемкость – равной теплоемкости воды, т.е. 4,184 Дж/г·К.

Вычисленная таким образом теплота относится к реакции нейтрализации 0,025 моль кислоты. Сделайте пересчет на 1 моль кислоты и щелочи и сравните полученное значение с мольной теплотой нейтрализации, рассчитанной из табличных данных по стандартным энтальпиям образования. Учтите, что  $Q$  и  $\Delta H$  имеют противоположные знаки.

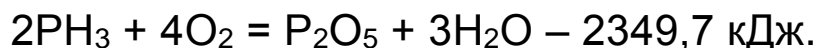
Определите относительную ошибку опыта.

### Контрольные вопросы

1. Что такое тепловой эффект реакции?
2. Что такое энтальпия процесса? Какова взаимосвязь энтальпии и теплового эффекта?
3. Сформулируйте закон Гесса.
4. Что называется теплотой образования химического соединения? Как вычисляется тепловой эффект реакции по теплотам образования веществ, участвующих в реакции?

5. Вычислить энтальпию реакции  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ , если известны энтальпии образования  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PCl}_5$ , которые соответственно равны  $-317,6$  и  $-454,8$  кДж/моль.

6. Реакция горения фосфина выражается уравнением:





Вычислить энтальпию образования  $\text{PH}_3$ , если известно, что

$$\Delta H_{298}^0 (\text{P}_2\text{O}_5) = -1506,2 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}) = -285,9 \text{ кДж/моль}.$$

7. Что такое теплота гидратации?

8. Теплота растворения какой соли больше:  $\text{CuSO}_4$  или  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ?

Ответ мотивируйте.

## Лабораторная работа № 2 **ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ**

### Скорость химической реакции

Любой процесс, любой переход системы из одного состояния в другое протекает во времени. Раздел химии, рассматривающий скорость и механизмы реакций, называется *химической кинетикой*.

*Скорость химической реакции* показывает число актов химического взаимодействия, приводящих к образованию продукта реакции в единицу времени в единице реакционного пространства. Измеряется скорость изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Пусть за промежуток времени от  $\tau_1$  до  $\tau_2$  концентрация некоторого реагирующего вещества уменьшилась с  $C_1$  до  $C_2$ . Тогда скорость реакции за данный измеримый промежуток времени называется *средней скоростью* реакции и выражается уравнением:

$$\omega = \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1} \tag{1}$$

Поскольку концентрация исходного вещества во времени убывает, т.е.  $C_2 < C_1$  и  $(C_2 - C_1) < 0$ , а скорость не может быть отрицательной величиной, в выражении для скорости ставится знак минус. Если же скорость измеряется по увеличению концентрации продукта реакций, то в выражении (1) ставится знак плюс. В общем случае

$$\omega = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (2)$$

Чем меньше промежуток времени  $\Delta\tau$ , тем ближе средняя скорость к истинной. За бесконечно малый промежуток времени  $\Delta\tau$  концентрация изменяется на бесконечно малое значение  $\Delta C$ .

Следовательно, для истинной скорости реакций справедливо уравнение:

$$\omega = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (3)$$

Таким образом, *истинная скорость реакции* выражается производной концентрации данного вещества во времени.

Отметим, что определение *скорости реакции как изменения концентраций веществ в единицу времени* справедливо при условии *постоянства реакционного пространства*, т.к. в противном случае (например, в газофазных реакциях с  $\sum_i \nu_i \neq 0$ ) изменение концентраций будет происходить не только за счет реакции, но и вследствие изменения реакционного пространства. Так, в реакции синтеза аммиака:  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  уменьшение концентраций простых газов будет значительно ниже, а увеличение концентрации аммиака – значительно выше, чем это обусловлено собственно химическим превращением. Поэтому надежнее считать *скоростью реакции изменение количества веществ в единицу времени в единице реакционного пространства*:

$$w = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (4)$$

Если  $V = \text{const}$ , то его можно ввести под знак дифференциала:

$$w = \pm \frac{d\left(\frac{n}{V}\right)}{dt} = \pm \frac{dC}{dt} \quad (5)$$

Следует также отметить, что в определении скорости реакции необходим учет стехиометрии. Так, в реакции синтеза аммиака водород расходуется втрое быстрее, а аммиак образуется вдвое быстрее, чем расходуется азот. Поэтому для унифицирования полезно все выражения относить *на единицу мольного количества вещества*:

$$w = -\frac{1}{V} \frac{dn(N_2)}{dt} = -\frac{1}{3V} \frac{dn(H_2)}{dt} = \frac{1}{2V} \frac{dn(NH_3)}{dt} \quad (6)$$

Скорость процесса можно контролировать не только по изменению концентрации реагентов, но и по какому-либо свойству системы, изменяющемуся пропорционально концентрации (показатель преломления, электропроводность и т.п.). Если процесс протекает достаточно медленно, то через определенные промежутки времени отбирают пробы и определяют в них содержание вещества, по которому ведут определение скорости. Реакции, протекающие с большой скоростью, останавливают резким охлаждением (замораживают). Учитывая, что скорость реакции очень чувствительна к изменению температуры, реагирующую смесь обычно помещают в термостат.

Скорость различных реакций колеблется в огромных пределах. Самые медленные процессы – геохимические: они растягиваются на тысячелетия; самые быстрые – взрывные, протекающие за ничтожные доли секунды. Длительность обычных процессов измеряется часами, минутами, секундами.

Основными факторами, влияющими на скорость, являются: концентрация реагентов (давление – для реакций с участием газов), температура и наличие катализаторов.

Взаимодействие между молекулами реагентов может происходить только при их контакте, поэтому, чем чаще столкновения между молекулами, тем быстрее идет процесс. Поскольку число столкновений зависит от концентрации, то с ее ростом скорость реакции тоже должна возрастать.

Так для реакции  $A_2 + B_2 = 2AB$

$$\omega = k \cdot C_{A_2}^{n_1} \cdot C_{B_2}^{n_2} \quad (7)$$

Скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, взятых в определенных степенях.

Коэффициент пропорциональности  $k$  называется *константой скорости*.  $k = \omega$ , когда концентрации каждого вещества равны 1, поэтому константу скорости еще называют «удельной скоростью».

Обычно кинетику реакций характеризуют именно величиной константы скорости. Она не зависит от времени реакции, а определяется лишь природой реагентов, температурой и катализатором. Скорость реакции по мере уменьшения концентрации исходных веществ убывает.

Показатели степени  $n_1$  и  $n_2$  называются *порядками реакции по компонентам*. Сумма показателей степени в уравнении основного закона кинетики (*основное кинетическое уравнение*) (7) называется *общим порядком реакции*. Это может быть любое число, положительное и отрицательное, целое и дробное. Существуют специальные методы определения порядка реакции.

В простейшем случае, когда реакция идет в одну стадию (элементарная реакция, почти никогда не встречается), порядки по компонентам совпадают со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции. Например, для реакции  $2A + B = A_2B$

$$\omega = k \cdot C_A^2 \cdot C_B \quad (8)$$

Эту зависимость, получившую название закона действующих масс, впервые установили скандинавские ученые Гульдберг и Вааге (1867 г.).

При повышении температуры скорость реакции увеличивается. Это объясняется тем, что возрастает доля так называемых «активных молекул», т.е. молекул с повышенным запасом энергии по сравнению со средней величиной энергии молекул. При столкновении активных молекул происходит химическое взаимодействие.

Считается, что для большинства реакций повышение температуры на 10°C вызывает увеличение скорости в 2-4 раза (правило Вант-Гоффа):

$$\gamma = \frac{\omega_{t+10}}{\omega_t} = 2 \div 4 \quad (9)$$

Величина  $\gamma$  называется *температурным коэффициентом* реакции.

При повышении температуры на любое число градусов:

$$\frac{\omega_{t_2}}{\omega_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} \quad (10)$$

*Температурный коэффициент  $\gamma$*  может быть найден из коэффициента регрессии, по методу наименьших квадратов (*линейная регрессия*; можно порекомендовать программу *Линия* в оболочке *Excel*, автор Г.М. Можаяев); обрабатываемую зависимость линеаризуют; после линеаризации уравнения Вант-Гоффа получается линейная зависимость  $\ln \frac{w_2}{w_1} = f\left(\frac{\Delta T}{10}\right)$ :

$$\frac{w_2}{w_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}; \quad \ln \frac{w_2}{w_1} = \frac{\Delta T}{10} \ln \gamma \quad (11)$$

Диапазон температур – любой, желательно – не очень широкий. Достаточно получить результаты для четырех температур, чтобы иметь для обработки 6 точек. Разница температур – произвольная (и не обязательно кратная 10).

Следует заметить, что оценка температурной зависимости скорости реакции по правилу Вант-Гоффа весьма приближенна, и температурный коэффициент укладывается в интервал от 2 до 4 лишь для реакций с аррениусовой *энергией активации*  $E_A$  порядка 50-100 кДж/моль. Так, скорость изомеризации циклопропана в пропилен ( $E_A=272,8$  кДж/моль) при повышении температуры на 10° увеличивается более чем в 40 раз, а для получения нитрозилбромида из брома и окиси

азота ( $E_A=5,44$  кДж/моль) – не в разы, а всего на несколько процентов. Соответственно, вычисленный температурный коэффициент позволяет оценить аррениусову энергию активации.

Более точно и надежно температурная зависимость константы скорости ( $a$ , следовательно – и самой скорости реакции, при неизменности концентрационного фактора) оценивается по *уравнению Аррениуса*:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (12)$$

Уравнение также легко линеаризуется:

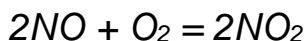
$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (13)$$

При обработке (регрессионный анализ) этой линейной зависимости  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , можно найти аррениусовы параметры – энергию активации  $E_A$  (из коэффициента регрессии) и *предэкспоненциальный множитель  $A$*  (из свободного члена).

В сущности, главной причиной увеличения скорости реакции с повышением температуры является увеличение доли реакционноспособных частиц. И по своему физическому содержанию предэкспоненциальный множитель  $A$  представляет собой константу скорости при достаточно высокой температуре, когда энергетический активационный барьер отсутствует или незначим, все реагирующие частицы реакционноспособны, и любое их столкновение химически активно.

Что касается энергии активации, то в теоретическом смысле – это минимальная энергия реакционноспособных частиц. Следует, однако, иметь в виду, что теоретический смысл энергии активации как высоты энергетического активационного барьера для реагирующих частиц совершенно исчезает, если скорость реакции с повышением

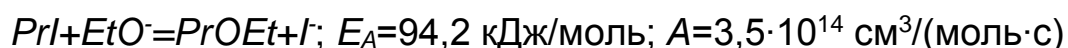
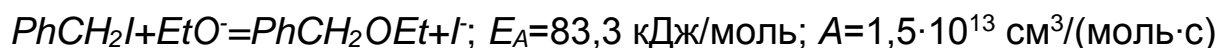
температуры не увеличивается, а уменьшается. Такая ситуация довольно редко, но, тем не менее, встречается. Достаточно привести пример практически очень важной реакции окисления окиси азота кислородом:



Скорость этой реакции с повышением температуры уменьшается (этому есть вполне разумное теоретическое толкование), и экспериментальная оценка аррениусовой энергии активации дает отрицательное значение:  $E_A = -4,7$  кДж/моль. Поэтому достаточно определить аррениусову энергию активации просто как численный параметр, отражающий меру температурной зависимости константы скорости.

Не следует однозначно утверждать, что более высокое значение аррениусовой энергии активации всегда соответствует более низкое значение константы скорости. Здесь надо учитывать рассматриваемую область температур. Две сравниваемые реакции с разными аррениусовыми энергиями активации будут характеризоваться разным наклоном линий  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  и при некоторой температуре эти линии пересекутся. Легко видеть, что ниже этой температуры действительно быстрее протекает реакция с более низкой аррениусовой энергией активации. Но выше этой температуры – ситуация обратная: быстрее будет протекать реакция с более высокой аррениусовой энергией активации. Напрашивается косвенная аналогия с движущими силами в химической термодинамике. Здесь при невысоких температурах определяющим будет энергетический фактор, выделение энергии и снижение энтропии, за счет образования связей, структурирования и упорядочения, тогда как при высоких – энтропийный. В теоретической кинетике, наряду с понятием энергия активации, существует понятие *энтропия активации*, которая также входит в уравнение Аррениуса в

экспоненциальной форме в составе предэкспоненциального множителя. Для ряда одноподобных реакций отмечен *компенсационный эффект*: большее значение энергии активации, более высокий энергетический активационный барьер компенсируется более высоким значением предэкспоненциального множителя, большей энтропией активации:



Процессы, в которых реагирующие вещества находятся в различных агрегатных состояниях, называются *гетерогенными*.

В общем случае скорость реакции в гетерогенных процессах пропорциональна площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ. По этой причине порошки значительно быстрее окисляются кислородом, чем массивные куски вещества; мелко раздробленный мрамор быстрее реагирует с соляной кислотой, чем его крупные куски.

### Экспериментальная часть

#### **Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость гомогенной химической реакции**

В четыре стакана емкостью 100 мл налить по 20 мл раствора сульфата натрия, подкисленного серной кислотой и содержащего небольшое количество крахмала (1 г соли, 0,95 мл концентрированной серной кислоты и 0,1 г крахмала в 1 л раствора).

В четыре других стаканчика налейте 2,5, 5, 10 и 20 мл раствора иодата калия  $KIO_3$  (3,9 г соли в 1 л раствора). В первые три стаканчика с раствором иодата калия добавьте соответственно 17,5, 15 и 10 мл дистиллированной воды, чтобы общий объем раствора составил 20 мл. В четвертый стаканчик воду не добавляйте (см. таблицу). Сливая попарно растворы сульфата натрия и иодата калия, отметьте по секундомеру время появления окраски. Результаты запишите в таблицу:



Номер стакана	V(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ), мл	V(KJO <sub>3</sub> ), мл	V(H <sub>2</sub> O), мл	C(KJO <sub>3</sub> ) <sup>отн.</sup>	Время τ, с.	W <sub>реакции</sub> , с <sup>-1</sup>
1	20	2.5	17.5	1		
2	20	5	15	2		
3	20	10	10	4		
4	20	20	0	8		

Построить график зависимости относительной скорости реакции  $\bar{w}_{\text{реакции}}$ , равной  $\tau^{-1}$ , от относительной концентрации иодата калия  $C_{\text{KIO}_3}$ . Написать уравнение реакции в молекулярной и сокращенно-ионной формах. Отвечает ли это уравнение механизму протекания реакции? Ответ обосновать.

Вообще исследование кинетики химической реакции начинается с *обработки массива преобразованных кинетических данных ( $w=f(C)$ ) в плане вычисления формально-кинетических параметров (порядок реакции и константа скорости)*, на основе чего можно строить предположения о теоретическом механизме реакции.

Для нахождения формально-кинетических параметров удобно организовать исследование так, чтобы можно было фиксировать время достижения какого-либо признака прохождения реакции до определенного состояния в химической системе (например, до появления окраски) в серии (рекомендуется не менее 6-7 точек; чем больше – тем лучше) одинаковых экспериментов (можно принять, что относительная скорость реакции обратна времени появления окраски) при варьировании концентрации только одного из реагентов и постоянстве остальных факторов, включая температуру.

Обработка сводится к оценке параметров ( $n$  и  $k$ ) функциональной зависимости  $\omega = k \cdot C^n$ . Поскольку зависимость, в общем случае, нелинейная, а сглаживание по методу наименьших квадратов наиболее

удобно проводить для линейной зависимости (программа *Линия*), то обрабатываемую зависимость линеаризуют:

$$\ln \omega = \ln k + n \ln C$$

Константа скорости обычно получается с высокой погрешностью (это обычное дело: погрешность вычисления свободного члена, как правило, существенно выше погрешности вычисления регрессионных коэффициентов). Поэтому имеет смысл уточнить константу скорости, после интегрирования (в соответствующих пределах) уравнения:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

для найденного на предыдущем этапе работы порядка реакции  $n$ . Для первого порядка ( $n=1$ ) (это самый распространенный случай) интегрирование дает:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

Обрабатывается линейная зависимость  $\ln C = f(t)$  и константа скорости получается равной коэффициенту регрессии с обратным знаком.

## **Опыт 2. Влияние температуры на скорость гомогенной химической реакции**

В четыре стакана емкостью 100 мл налить по 20 мл раствора сульфита натрия, а в четыре других – по 2,5 мл раствора иодата калия и по 17,5 мл дистиллированной воды (см. опыт 1).

Одну пару разных стаканчиков термостатировать в течение нескольких минут в кристаллизаторе с водой (температуру контролировать термометрами). После этого растворы слить друг с другом и отметить по секундомеру время появления окраски. Аналогично провести опыты еще при трех температурах. Вычислить для каждой температуры относительную среднюю скорость реакции (см.

опыт 1) и построить график ее зависимости от температуры. По программе *Линия* вычислить температурный коэффициент скорости реакции. Сопоставится ли результат с правилом Вант-Гоффа? По той же программе оценить аррениусовы параметры температурной зависимости скорости реакции. Сделать общий вывод.

### Опыт 3. Влияние величины поверхности на скорость гомогенной химической реакции

В две пробирки поместить равные по массе (не более 0,3 г) образцы мела: в одну пробирку порошок, в другую – кусочек. В обе пробирки одновременно влить по 1-2 мл 2 н соляной кислоты. Сравнить скорость растворения мела в обеих пробирках. Написать уравнение реакции.

### Опыт 4. Гомогенный катализ

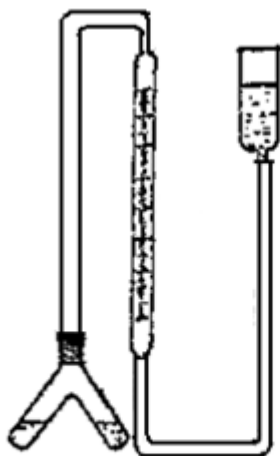


Рис. 3. Установка для проведения катализа

Собрать прибор (рис. 3). Бюретку заполнить водой. В одно колено двухколенной пробирки через воронку налить точно отмеренные пипеткой 5 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода (субстрат), в другое – 1,5 мл 0,1 М раствора дихромата калия (катализатор) и 3 мл дистиллированной воды.

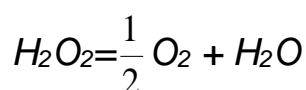
Пробирку присоединить к прибору, проверить его герметичность, совместить уровни воды в бюретке и уравнительной трубке и зафиксировать исходный уровень воды.

Смешать растворы субстрата и катализатора. Уравнительную трубку постоянно перемещать вниз, поддерживая в приборе давление,

близкое к атмосферному и через каждые 0,5 мин. отмечать объем выделившегося кислорода. Эксперимент заканчивается, когда разница в отсчетах не превысит цены деления бюретки.

Проделать тот же опыт с 3 и 4,5 мл раствора дихромата калия (в первом случае к 3 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  добавить 1,5 мл дистиллированной воды). Как зависит скорость выделения кислорода от концентрации катализатора?

Для реакции



мера средней скорости  $w$  на середине данного временного отрезка пропорциональна приросту объема выделившегося кислорода за данный промежуток времени:

$$w = 2 \frac{\Delta V(O_2)}{\Delta t}$$

Можно показать, что текущая концентрация субстрата  $C(H_2O_2, t)$  пропорциональна разности предельного и текущего объемов выделившегося кислорода ( $V(O_2, \max) - V(O_2, t)$ ). Поэтому кинетическое уравнение  $\omega = kC(H_2O_2, t)^n$  может быть преобразовано к виду:

$$\omega = k(V(O_2, \max) - V(O_2, t))^n$$

Уравнение линеаризуют:

$$\ln \omega = \ln k + n \ln(V(O_2, \max) - V(O_2, t))$$

и в результате обработки массива  $\ln \omega = f(\ln(V(O_2, \max) - V(O_2, t)))$  находят формально-кинетические параметры. Константа скорости по существу является мерой активности катализатора. С целью ее уточнения дифференциальное кинетическое уравнение (ДКУ) интегрируют для найденного порядка реакции. Разложение пероксида водорода – реакция первого порядка (а какой порядок реакции получился у Вас?), и интегрирование дает:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

Или:

$$\ln(V(O_2, \max) - V(O_2, t)) = \ln V(O_2, \max) - kt$$

Обработка массива  $\ln(V(O_2, \max) - V(O_2, t)) = f(t)$  дает из коэффициента регрессии уточненную константу скорости.

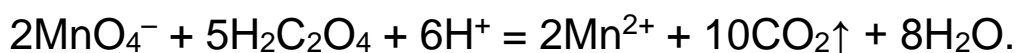
Применение метода линейной регрессии позволяет из полученных опытных данных рассчитать не только константу скорости  $k$ , но и погрешность ее определения и коэффициент корреляции  $r$ , дающий возможность оценить правомерность описания процесса кинетическим уравнением первого порядка.

### Опыт 5. Гетерогенный катализ

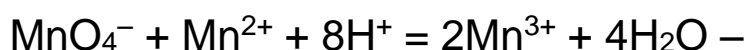
Проделать опыт 4, взяв в качестве катализатора оксид ванадия (V), не более 0,1 г. Уровень воды в бюретке отмечать каждую минуту, пока объем кислорода, выделяющегося за минуту, будет не более 0,1 мл.

### Опыт 6. Автокатализ

Автокаталитическими называют реакции, катализатором в которых служит один из продуктов реакции. Примером является окисление щавелевой кислоты перманганатом в кислой среде:



Катализатором этой реакции служат ионы  $\text{Mn}^{2+}$ . Скорость наиболее медленной реакции – процесса образования ионов  $\text{Mn}^{3+}$



является определяющей скоростью всего процесса.

Щавелевая кислота окисляется ионами  $\text{Mn}^{3+}$ :



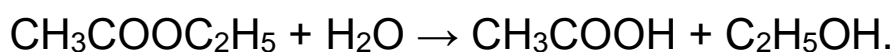
В две пробирки налить по 1-2 мл разбавленного раствора перманганата калия, подкислить раствором серной кислоты и прилить равные объемы 1 М раствора щавелевой кислоты. В одну из пробирок бросить кристаллик соли марганца (II). Сравнить скорость окисления щавелевой кислоты в обеих пробирках.

### **Опыт 7. Ингибирование коррозии**

В два стаканчика поместить по железному гвоздю и прилить по несколько миллилитров соляной кислоты. В один из стаканов добавить 1-2 мл 40 %-ного раствора формалина. Сравнить скорость коррозии металла в обоих стаканчиках. Написать уравнение реакции.

### **Опыт 8. Изучение скорости гидролиза сложного эфира в кислой среде**

В качестве примера реакции гидролиза сложного эфира рассмотрим реакцию:



В разбавленных растворах эфира вследствие большого избытка воды гидролиз протекает практически полностью, но крайне медленно. Поскольку процесс катализируется ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ , то реакцию проводят в кислой среде. Т.к. в результате самой реакции образуется кислота (уксусная), то гидролиз можно считать автокаталитическим процессом, что усложняет течение реакции. Однако, если начальная концентрация ионов водорода велика, то увеличение ее в ходе реакции будет относительно небольшим. Поэтому реакцию проводят в присутствии значительного количества сильной кислоты (например,  $\text{HCl}$ ). Мерой скорости реакции является скорость расхода эфира, или, что то же, скорость образования уксусной кислоты. Концентрация последней определяется титрованием одинаковых аликвот (5-10 мл) реакционной смеси, отобранных через определенные промежутки времени от начала

реакции, раствором щелочи. В ходе реакции количество щелочи, идущее на титрование, будет увеличиваться, что связано с увеличением количества уксусной кислоты по мере протекания реакции. Мерой средней скорости  $w$  на середине данного временного отрезка является прирост объема затраченной щелочи за данный промежуток времени:

$$w = \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

Введем обозначения:

$C_0$  - начальная концентрация эфира;

$C$  - концентрация эфира в данный момент времени;

$C_x$  - концентрация прореагировавшего эфира (равна концентрации образовавшейся уксусной кислоты);

$V_0$ ,  $V_t$ , и  $V_\infty$  - объемы щелочи (в мл), идущие на титрование отобранной аликвоты в начале реакции, в момент времени  $t$  и после окончания реакции, соответственно.

Так как начальная концентрация эфира  $C_0$  пропорциональна разности  $V_\infty - V_0$ , а концентрация эфира в данный момент времени  $(C_0 - C_x) = C$ , пропорциональна  $V_\infty - V_t$ , то кинетическое уравнение

$$w = k \cdot C^n$$

преобразуется к виду:  $w = k \cdot (V_\infty - V_t)^n$

Его линеаризуют:  $\ln w = \ln k + n \ln(V_\infty - V_t)$

и в результате обработки массива  $\ln w = f(\ln(V_\infty - V_t))$  находят формально-кинетические параметры.

С целью уточнения найденной константы скорости ДКУ

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

интегрируют для найденного порядка реакции. При большом избытке воды скорость гидролиза зависит только от концентрации эфира, т.е.

организованная таким путем реакция (вообще говоря, реакция второго порядка) в этих условиях протекает как реакция первого порядка (т. наз. реакция псевдопервого порядка). (А какой порядок реакции получился у Вас?) Интегрирование дает:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

$$\text{Или: } \ln(V_\infty - V_t) = \ln(V_\infty - V_0) - kt$$

Обработка массива  $\ln(V_\infty - V_t) = f(t)$  дает из коэффициента регрессии уточненную константу скорости.

Применение метода линейной регрессии позволяет из полученных опытных данных рассчитать не только константу скорости  $k$ , но и погрешность ее определения и коэффициент корреляции  $r$ , дающий возможность оценить правомерность описания процесса кинетическим уравнением первого порядка.

#### Последовательность выполнения работы

В колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой наливают 100 мл раствора 0,5 М HCl. В колбу вводят 5 мл эфира, смесь перемешивают и тотчас отбирают сухой пипеткой пробу 5-10 мл. Момент вливания считается за начало реакции. Колбу с оставшейся смесью закрывают, а взятую пробу незамедлительно вливают в колбу для титрования с 40-50 мл дистиллированной воды («замораживание» состояния пробы) и титруют 0,5 М раствором щелочи по фенолфталеину. Титрование считается оконченным, если розовая окраска держится в течение 20 с. В ходе реакции отбирают 6 проб объемом 5-10 мл через определенные промежутки времени от начала реакции: 10, 20, 30, 60, 90, 120 мин. Каждую пробу титруют 0,5 М раствором щелочи, как описано выше.

Оставшуюся смесь нагревают в течение 30 мин. в колбе с обратным холодильником на водяной бане при  $t = 70-80^\circ\text{C}$  для



доведения реакции до конца и определения  $V_{\infty}$ . Результаты измерений занести в таблицу:

Результаты изучения скорости гидролиза эфира в кислой среде

№	t, мин.	$V_t$ , мл	$w = \frac{\Delta V}{\Delta t}$	$\ln w$	$(V_{\infty} - V_t)$ , мл	$\ln (V_{\infty} - V_t)$
1	0					
2	5					
3	10					
4	15					
5	20					
6	25					
7	30					
8	45					
9	60					
10	75					
11	90					
12	105					
13	120					

Обработку проводят по программе *Линия*, как описано выше.

Контрольные вопросы

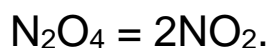
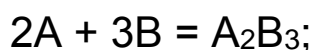
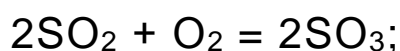
1. Что такое скорость химической реакции? Запишите выражения для истинной и средней скорости реакции, поясните их.
2. От каких основных факторов зависит скорость реакции?
3. Сформулируйте и запишите закон действующих масс для гомогенных и гетерогенных процессов. Приведите примеры.
4. В чем сущность основного закона (постулат) химической кинетики? Запишите его.
5. Что такое порядок реакции? Каким он может быть и от чего зависит его значение?

6. Что такое константа скорости, в чем ее физический смысл? Почему константу скорости используют как основную кинетическую характеристику?

7. Как влияет температура на скорость процесса и почему? Дайте определение температурного коэффициента.

8. Дайте определение катализатора и каталитического процесса. В чем основная причина ускоряющего действия катализатора?

9. Напишите математические выражения закона действующих масс для следующих реакций:



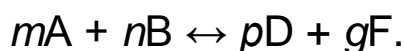
10. Во сколько раз изменится скорость реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  при увеличении концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  соответственно в 2 и 3 раза?

11. Во сколько раз изменится скорость реакции, температурный коэффициент которой равен 2, при повышении температуры на  $120^\circ\text{C}$ ?

### **Лабораторная работа № 3** **ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

Реакции, которые протекают одновременно в прямом и обратном направлениях, называются *обратимыми*.

Например:



По мере протекания реакции, в соответствии с законом действующих масс, скорость прямой реакции убывает, а скорость обратной увеличивается. В какой-то момент времени они выравниваются, т.е.

$$k_{\text{пр.}} \cdot C_{\text{A}}^m \cdot C_{\text{B}}^n = k_{\text{обр.}} \cdot C_{\text{D}}^p \cdot C_{\text{F}}^g. \quad (1)$$

Такое состояние системы называется *состоянием равновесия*. При равновесии концентрации всех участников реакции постоянны и не изменяются со временем, хотя процесс не прекращается, и одновременно протекают как прямая, так и обратная реакции.

Из выражения (1) получается, что

$$\frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{C_D^p \cdot C_F^g}{C_A^m \cdot C_B^n}. \quad (2)$$

Отношение постоянных  $k_{\text{пр.}}$  и  $k_{\text{обр.}}$  – есть величина постоянная. Ее обозначают  $K$  и называют *концентрационной константой химического равновесия*:

$$K = \frac{C_D^p \cdot C_F^g}{C_A^m \cdot C_B^n}. \quad (3)$$

Смысл этого уравнения можно выразить так: для одной и той же температуры отношение произведений равновесных концентраций продуктов и исходных веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, представляет постоянную величину, называемую *константой равновесия*.

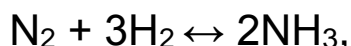
Это вторая формулировка закона действующих масс (для обратимых процессов).

Большое значение константы равновесия указывает на то, что равновесие наступило, когда образовалось большое количество конечных продуктов.

Изменение условий (концентраций реагирующих веществ, температуры, давления) приводит к нарушению равновесия. Скорости прямой и обратной реакции приобретают различные значения. Но через некоторое время устанавливается новое состояние равновесия. Переход системы из одного состояния в другое называется *смещением химического равновесия*.

Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье–Брауна: если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии равновесия (концентрацию, температуру, давление), то равновесие сдвигается в сторону, ослабляющую произведенное воздействие. Так, увеличение давления способствует реакции, идущей с уменьшением объема.

В реакции синтеза аммиака:



увеличение давления вызывает смещение равновесия вправо, так как прямая реакция идет с уменьшением числа молей газа.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а охлаждение системы – в сторону экзотермической.

### Экспериментальная часть

#### **Опыт 1. Смещение химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ**

Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие исследуется на примере реакции между хлоридом железа (III) и роданидом калия или аммония. Интенсивность кроваво-красной окраски роданокомплекса железа (III) позволяет следить за сдвигом равновесия при изменении концентрации реагентов.

Для выполнения опыта налейте в стакан 10 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  и добавьте к нему 10 мл 0,1 н раствора  $\text{KSCN}$ . Разлейте растворы в 4 пробирки. Одна из них является контрольной. В первую пробирку введите несколько капель концентрированного раствора роданида калия или аммония, во вторую – несколько капель концентрированного раствора хлорида железа, а в третью насыпьте немного твердого хлорида калия или хлорида аммония. Пробирки хорошо встряхните.

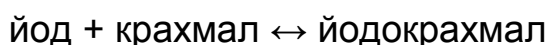
Сравните окраску растворов в трех пробирках с окраской в контрольной пробирке. Напишите уравнение реакции. Результаты наблюдения внесите в таблицу:

№ п.п.	Что добавили	Изменение интенсивности окраски	Скорость какой реакции увеличивается	Направление смещения равновесия

Объясните прошедшие изменения, исходя из принципа Ле-Шателье–Брауна. Напишите выражение для константы равновесия исследованного химического процесса.

### **Опыт 2. Влияние температуры на состояние химического равновесия на примере взаимодействия йода с крахмалом**

При взаимодействии йода с крахмалом образуется вещество сложного состава – йодокрахмал. Равновесие можно условно представить схемой:



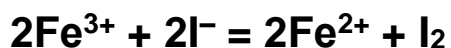
В две пробирки налить по 5 мл свежеприготовленного раствора крахмала и добавить 1-4 капли раствора йода, содержащего небольшое количество иодида калия. Что наблюдается? Одну из пробирок нагреть и сравнить с контрольной пробиркой. Охладить нагретую пробирку и сравнить с контрольной пробиркой.

Результаты опыта записать в таблицу:

№ п.п.	Изменение температуры	Изменение интенсивности окраски	Скорость какой реакции увеличилась	Направление смещения равновесия

Сделать вывод о знаке теплового эффекта рассматриваемого процесса.

### Опыт 3. Изучение химического равновесия реакции



Налить в колбу с притертой пробкой 50 мл 0,03 М раствора  $\text{FeCl}_3$  и добавить к нему такой же объем 0,03 М раствора  $\text{KI}$ , колбу закрыть пробкой. Момент сливания растворов отметить по часам. Приготовить 4 конические колбы для титрования на 100 мл, в каждую влить около 50 мл дистиллированной воды.

Через 20 минут от момента смешивания из колбы отобрать 10 мл раствора и влить в колбу для титрования. Выделившийся иод оттитровать 0,015 М раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Раствор тиосульфата прибавлять до образования бледно-желтой окраски. Затем добавить несколько капель раствора крахмала и титровать раствором тиосульфата до исчезновения синего окрашивания. Пипетку перед отбором пробы сполоснуть дистиллированной водой и исследуемым раствором.

Через 20 минут после отбора пробы из колбы взять снова 10 мл раствора и оттитровать тиосульфатом. Затем еще через 20 минут отобрать 3-ю пробу и т.д.

Одинаковое количество миллилитров раствора тиосульфата, израсходованное на титрование иода в 2-х последних пробах, указывает на достижение равновесия.

#### Расчет равновесных концентраций

1. Концентрация иода в состоянии равновесия равна:

$$C_{\text{I}_2} = \frac{V_1}{V_2} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3},$$

где  $V_1$  - количество тиосульфата, израсходованного на титрование иода, мл;  $V_2$  - объем взятой пробы, мл.

2. Концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  равна  $2C_{\text{I}_2}$ .

Концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  равна разности начальной концентрации  $\text{FeCl}_3$  и равновесной концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ :

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3}^0 - C_{\text{Fe}^{2+}},$$

где  $C_{\text{FeCl}_3}^0 = 0,015 \text{ M}$ .

4. Концентрация иодид-ионов равна:

$$C_{\text{I}^-} = C_{\text{KI}}^0 - C_{\text{Fe}^{2+}},$$

где  $C_{\text{KI}}^0 = 0,015 \text{ M}$ .

#### Результаты изучения химического равновесия реакции

№ пробы	Время отбора пробы, мин.	Количество израсходованного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Реагирующее вещество	Равновесная концентрация

Рассчитать концентрационную константу равновесия.

#### Контрольные вопросы

1. Что такое химическое равновесие? Сформулируйте основные условия химического равновесия.

2. Что такое константа равновесия? Как она определяется?

3. Сформулируйте принцип смещения химического равновесия.

Приведите примеры.

4. Как сместить равновесие вправо для следующих реакций:

