

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
БССР

БРЕСТСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
КАФЕДРА ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО КУРСУ " ОБЩАЯ ХИМИЯ " ДЛЯ
СТУДЕНТОВ СПЕЦ. 1202,1205,1206,1209,1511.

БРЕСТ, 1985.

УДК 541.4 + 543.32.

В методических указаниях рассматриваются вопросы взаимодействия между различными классами неорганических веществ, определение эквивалентной массы кислоты по закону эквивалентов в реакции нейтрализации, расчет энергетических эффектов химических реакций, кинетику химических реакций и химическое равновесие, приготовление растворов различной концентрации и характеристика их свойств.

Составители : Э.К.Зинович, Л.И.Соболева, Л.А.Подolec, В.П.Романюк,
Л.Ф.Щановская.

Рецензенты : кафедра химии Брестского педагогического института им. А.С.Пушкина / зав. кафедрой, к.х.н., доцент Б.С.Шевченко), кафедра химии Брестского педагогического института им. А.С.Пушкина, к.б.н., доцент П.А.Машук.

Брестский инженерно-строительный институт

1985 г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1.

" ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ КЛАССАМИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ".

Цель работы: Получение водных растворов кислот, щелочей, солей и определение характера среды с помощью индикаторов.

Общие требования:

а) Студент должен знать: Какие соединения относятся к оксидам (основным и кислотным), гидроксидам (щелочам), солям и как можно получить соединение соответствующего класса; какая соль относится к нормальной (средней), кислой, основной, получение солей, свойства соединений. Должен знать значения pH , соответствующие нейтральной, кислой и щелочной среде; применяемые в работе индикаторы и диапазон pH , в котором они "работают". Что называется декантацией, как она осуществляется. Принцип работы аппарата Киппа, название применяемой посуды и реактивов, технику безопасности при работе с ними. Знать свойства применяемых в работе веществ.

б) Студент должен уметь: Написать химическую формулу любого класса веществ, уравнения реакций получения кислот, оснований, солей различных типов; уметь работать с аппаратом Киппа, химической посудой, реактивами, соблюдая технику безопасности, правильно работать с пипеткой, не допуская попадания капель на стенки пробирки. Определить по цвету окраски индикатора в растворе характер (pH) среды. Выполнить домашнее задание № 1 (смотри "Методические указания к лабораторным работам по курсу "Общая химия" для студентов спец. I202 и I205, Брест 1983).

Теоретическая часть.

Свойства и получение веществ различных классов описаны в методическом пособии № 1 (смотри "Методические указания к лабораторным работам по курсу "Общая химия" для студентов спец. I202 и I205, Брест 1983, стр.2-II). В соответствии с поставленной в данной работе целью студентам необходимо знать, что водный раствор кислоты имеет кислую реакцию ($pH < 7$), щёлочи - щелочную ($pH > 7$) и химически чистая вода нейтральную ($pH = 7$).

Величина pH называемая водородным показателем, характеризует кислотность среды. Чем меньше водородный показатель, тем более кислую реакцию имеет водный раствор.

Индикаторы - это вещества, окраска которых зависит от значения водородного показателя. Применяемые в работе индикаторы меняют окраску в следующих диапазонах pH .

Таблица I.

И н д и к а т о р :	pH	: О к р а с к а
Метиловый красный (метилрот)	4,4 (кислая) 6,2 (близкая к ней- тральной)	Красная (малиновая) Жёлтая
Фенолфталеин	I - 8 8 - I4 (щелочная)	Бесцветная Малиновая
Бромкрезоловый пурпур- ный (бромкрезолпурпур)	5,2 (слабокислая) 6,8 (нейтральная и щелочная)	Жёлтая Пурпурная (фиолетово- синяя)

В работе изучаются свойства оксида углерода CO_2 , оксида кальция CaO и продуктов их взаимодействия с водой. Образующаяся H_2CO_3 и Ca(OH)_2 при взаимодействии могут дать нормальную соль CaCO_3 - карбонат кальция и кислую соль $\text{Ca(HCO}_3)_2$ - гидрокарбонат кальция. Кислая соль получается при избыточном количестве кислоты, когда металла щёлочи не хватает на полное вытеснение водорода из кислоты. Основную соль кальция практически получить нельзя, т.к. Ca(OH)_2 сильное основание. Однотипная основная соль меди имеет формулу $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. CaCO_3 - нормальная соль; $\text{Ca(HCO}_3)_2$ - кислая соль; $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ - гидрокарбонат меди II или основной карбонат меди II.

Аппарат Киппа состоит из 2-х частей: нижней, имеющей два соединенных резервуара 3,2 и верхней - резервуар I, вставляющейся в нижнюю часть. В аппарате происходит реакция между мрамором и соляной кислотой. Выделяющийся CO_2 выходит через газоотводную трубку, вставленную в тубус резервуара 2. Используя кран, ток CO_2 можно прекратить. При закрытом кране CO_2 давит на кислоту в резервуаре 3 и она вытесняется в резервуар I. При открытом кране раствор HCl стекает в резервуар I на мрамор. Работа с аппаратом Киппа требует осторожности, т.к. в резервуарах может создаться высокое давление газа, способное разорвать стеклянные резервуары.

Задание: Необходимо получить CO_2 , H_2CO_3 , Ca(OH)_2 ; соответствующие соли, проверить реакцию среды, написать уравнения реакций, сделать выводы, представить отчёт.

ХОД РАБОТЫ :

Для приготовления растворов используйте только дистиллированную воду. Перед началом работы убедитесь в чистоте посуды и промойте её небольшим количеством дистиллированной воды.

Опыт 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТА ИНДИКАТОРА В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ.

Налейте в 3 пронумерованные пробирки по 2 мл дистиллированной воды. Добавьте в первую пробирку 1 каплю индикатора фенолфталеина, во вторую - бромкрезолпурпура, в третью - метилового красного. Зафиксируйте окраску каждого индикатора в воде ($\text{pH} \approx 7$). Пробы сохраните.

Опыт 2. ПОЛУЧЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ.

В пробирку объёмом 50 мл введите 1-2 микрошпателя гидроксида кальция CaO и 20-30 мл дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешайте стеклянной палочкой и поставьте отстаиваться на 15-20 минут. Слейте прозрачную жидкость в другую пробирку (операция называется декантацией) и отфильтруйте.

Отберите 2 мл фильтрата и добавьте соответствующий индикатор, чтобы убедиться, что среда щелочная (и используйте таблицу I). Раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нас. сохраните для опыта 4. Как называется насыщенный раствор гидроксида кальция ?

Опыт 3. ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРА УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ.

В пробирку с дистиллированной водой объёмом 10-15 мл пропустите углекислый газ CO_2 из аппарата Киппа (1-2 мин.). В пробе на 2 мл определите по индикатору бромкрезолпурпуру кислотность (щелочность) среды. Сравните полученную окраску с окраской в пробирке № 2. Почему изменился цвет раствора ? Напишите уравнение реакций, протекающих в растворе и в аппарате Киппа.

Опыт 4. КАРБОНИЗАЦИЯ ИЗВЕСТКОВОЙ ВОДЫ.

а) Добавьте к 5 мл раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 мл раствора H_2CO_3 . Что наблюдается ? Какая среда должна получиться, исходя из уравнения реакции ? Подтвердите это экспериментально. (В отдельную пробирку - 2 мл введите соответствующий индикатор).

б) Полученную суспензию карбоната кальция разделите на 2 пробирки. Одну оставьте для сравнения, во вторую пропустите углекислый

газ. Почему раствор становится прозрачным? Определите характер среды. Напишите уравнение реакции образования гидрокарбоната кальция.

Опыт 5. ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНОЙ СОЛИ ВИСМУТА.

Налейте в 2 пробирки по 2 мл 0,1 н. раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. В одну пробирку добавьте 6 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия, во вторую - 3 мл. Смесь перемешайте и дайте отстояться. Слейте прозрачную жидкость (2 пробы) и по характеру среды (индикатор бромкрезолпурпур и фенолфталеин) определите в какой пробирке получилась основная соль висмута. Напишите уравнения реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.

" ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ КИСЛОТЫ ПО ЗАКОНУ ЭКВИВАЛЕНТОВ В РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ "

Цель работ: Усвоение понятий - моль, эквивалент, эквивалентная масса, эквивалентная концентрация; расчёт эквивалентных масс по формулам и закону эквивалентов; определение точки эквивалентности в реакции нейтрализации.

Общие требования:

- а) Студент должен знать: Что называется молем, мольной массой; эквивалентом, эквивалентной массой, эквивалентной концентрацией, что такое точка эквивалентности; какую окраску имеет фенолфталеин в щелочной среде.
- б) Студент должен уметь: Определить эквиваленты и эквивалентные массы соединений по формулам; рассчитывать эквивалентные массы, используя закон эквивалентов и соотношение между нормальностями и объёмами реагирующих веществ; уметь пользоваться бюреткой, колбой, воронкой, мерным цилиндром, пипеткой.

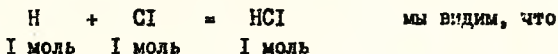
Теоретическая часть.

Эквивалентом элемента и сложного вещества называется количество его, которое соединяется с одним молем атомов водорода или замещает такое же количество его в химических реакциях.

Моль любого вещества - это количество вещества, содержащее $6,02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро) структурных единиц (молекул, атомов, ионов и т.д.). 1 моль элемента водорода (H) - это такое его количество, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов водорода.

Примеры расчёта эквивалента элемента.

1. Определим эквивалент хлора в реакции его взаимодействия с атомарным водородом. Написав эту реакцию в виде:



с 1 молекул атомов водорода вступает в реакцию 1 моль атомов хлора. Следовательно, эквивалент элемента хлора равен 1 моль атомов хлора.

Один моль молекулярного водорода, т.е. вещества H_2 , содержит два моля атомов H. Следовательно, эквивалент водорода - вещества равен $1/2$ моля молекул H_2 .

$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ - из данного уравнения реакции мы видим, что два эквивалента водорода (один моль молекул) соединяются с одним молем молекул хлора (с двумя эквивалентами хлора). Отсюда вытекает, что эквивалент хлора равен $1/2$ моля молекул Cl_2 .

2. Определим эквивалент кислорода по реакции образования воды: Написав эту реакцию в виде: $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ мы видим,



что с двумя молями атомов водорода вступает в реакцию 1 моль атомов кислорода. Следовательно, с одним молем атомов водорода вступит $1/2$ моля атомов кислорода, т.е. эквивалент элемента кислорода равен $1/2$ моля атомов кислорода. Из уравнения:

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ мы видим, что с двумя молями молекул водорода, т.е. с 4-мя эквивалентами водорода) вступает в реакцию один моль молекул кислорода. Составив пропорцию:

4 эквивалента водорода соединяются с 1 молем молекул O_2

1 эквивалент водорода соединяется с X молем молекул O_2

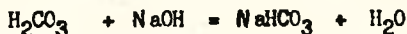
Мы получим $X = 1/4$ моля молекул O_2 , следовательно, эквивалент вещества кислорода равен $1/4$ моля молекул O_2 .

Эквивалент элемента и с. жного вещества можно рассчитать по формуле: $(1) \frac{1}{n}$, где n для элемента - валентность. Например, эквивалент трёхвалентного элемента алюминия равен $1/3$ моля атомов; эквивалент двухвалентного элемента кальция равен $1/2$ моля атомов. Элементы с переменной валентностью имеют несколько

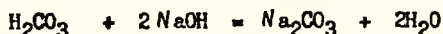
эквивалентов, например, углерод в CO равен 1/2 моля атомов; в CO₂ - 1/4 моля атомов.

Для оксида n - произведение числа атомов одного из элементов на его валентность. Например, эквивалент оксида натрия (Na₂O) равен 1/2 моля; эквивалент оксида алюминия (Al₂O₃) равен 1/6 моля.

Для кислоты n - число атомов водорода, замещённых на металл. Например, эквивалент угольной кислоты (H₂CO₃) в реакции:



равен 1 молю, так как видно, что натрием в угольной кислоте замещается только 1 атом водорода. В реакции:



эквивалент кислоты равен 1/2 моля, так как в ней замещаются два атома водорода на металл.

Для основания n - число групп OH⁻ вступивших в реакцию. Например,



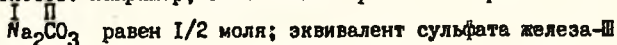
эквивалент гидроксида алюминия равен 1 молю, так как в нём одна группа OH⁻ вступает в реакцию, т.е. замещается кислотным остатком. В реакции



эквивалент гидроксида равен 1/2 моля, так как в нём две гидроксо-группы заместились на кислотный остаток.

В реакции: $\text{Al(OH)}_3 + 3 \text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ эквивалент гидроксида алюминия равен 1/3 моля.

Для соли n - произведение числа атомов металла соли на его валентность. Например, эквивалент карбоната натрия



Масса одного моля, выраженная в граммах называется молярной массой (M), а масса одного эквивалента, выраженная в граммах - эквивалентной массой (Э_м).

Эквивалентная масса численно равна эквиваленту умноженному на молярную массу.

$$(2) \quad \text{Э}_m = \text{Э} \cdot M \quad (\text{г})$$

Подставив в формулу (1) вместо единицы в числителе молярную массу

(M) можно рассчитать по формулам эквивалентные массы элемента, оксида, кислоты, основания и соли, т.е.

$$\mathcal{E}_m = \frac{I}{n} \cdot M \quad (3)$$

Все химические реакции протекают так, что с одним эквивалентом данного вещества соединяется один эквивалент другого вещества. Это положение отражено в законе эквивалентов, который можно сформулировать так: массы реагирующих веществ прямо пропорциональны их эквивалентным массам. Например, для реакции



Математически закон эквивалентов запишется

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{NaOH}}} = \frac{\mathcal{E}_{m\text{H}_2\text{SO}_4}}{\mathcal{E}_{m\text{NaOH}}} \quad \text{или} \quad \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} = \frac{\mathcal{E}_{m\text{H}_2\text{SO}_4}}{\mathcal{E}_{m\text{Na}_2\text{SO}_4}}$$

или

$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\mathcal{E}_{m\text{Na}_2\text{SO}_4}}{\mathcal{E}_{m\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{и т.д.}$$

Пример решения задачи на закон эквивалентов: на нейтрализацию 1 г кислоты израсходовано 1,247 г KOH. Вычислить эквивалентную массу кислоты.

1). Запишем математическое выражение закона эквивалентов для данного взаимодействия:

$$\frac{m_{\text{кислоты}}}{m_{\text{KOH}}} = \frac{\mathcal{E}_{m\text{кислоты}}}{\mathcal{E}_{m\text{KOH}}} \quad \text{откуда} \quad \mathcal{E}_{m\text{к-ты}} = \frac{m_{\text{к-ты}} \cdot \mathcal{E}_{m\text{KOH}}}{m_{\text{KOH}}}$$

2). Эквивалентную массу KOH найдем по формуле $\mathcal{E}_{m\text{KOH}} = \frac{M}{n} = 56\text{г}$

3). Находим эквивалентную массу кислоты $\mathcal{E}_{m\text{к-ты}} = \frac{1.56}{1.247} = 45 \text{ (г)}$

При протекании реакции в жидкой фазе необходимо учитывать концентрацию веществ. Одним из способов выражения концентрации является эквивалентная концентрация (нормальность).

Эквивалентной (нормальной) концентрацией называется число эквивалентов или число эквивалентных масс растворенного вещества в 1 л раствора.

Нормальности (N) и объемы (V) реагирующих веществ находятся в зависимости, выражаемой формулой:

$$(4) \quad V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

число эквивалентов 1-го реагирующего вещества число эквивалентов 2-го реагирующего вещества

Равенство (4) достигается при титровании в точке эквивалентности.

Точка эквивалентности - момент титрования, когда число эквивалентов реагирующих веществ равно между собой.

Титрование - приём количественного анализа, заключающийся в постепенном прибавлении раствора реактива известной концентрации из бюретки к анализируемому раствору до достижения эквивалентности.

Используя равенство (4) можно рассчитывать эквивалентные массы. Например, для нейтрализации 20 мл раствора, содержащего 2,4 г щелочи израсходовано 24 мл 0,25 н. раствора кислоты. Определить эквивалентную массу щелочи.

1). Находим нормальность щелочи из уравнения: $V_{к-ты} \cdot N_{к-ты} = V_{щ} \cdot N_{щ}$ откуда $N_{щ} = \frac{V_{к-ты} \cdot N_{к-ты}}{V_{щ}} = \frac{24 \cdot 0,25}{20} = 0,3 \text{ (эkv)}$

2). Находим число эквивалентов щелочи в 20 мл взятого раствора.

1000 мл р-ра содержит 0,3 экв. щелочи
20 мл "- х экв. щелочи

$$x = \frac{20 \cdot 0,3}{1000} = 0,06 \text{ (эkv.)}$$

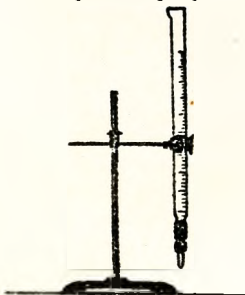
3). Находим эквивалентную массу щелочи:

0,06 экв. щелочи составляет 2,4 г
1 экв. "- х г

$$x = \frac{2,4}{0,06} = 40 \text{ (г)}$$

ХОД РАБОТЫ

Определять эквивалентную массу кислоты в реакции нейтрализации мы будем методом титрования, используя бюретку, изображенную на рисунке I.



1. Через воронку наливаем в бюретку 0,2 н. раствора щелочи (NaOH) несколько выше нулевого деления. Затем сжимая резиновую трубку бюретки возле вставленного в неё шарика, устанавливаем нижний край мениска жидкости точно на нулевое деление.

2. Мерным цилиндром отмеряем 20 мл раствора исследуемой кислоты, в кото-

ром содержится 0,196 г кислоты и выливаем раствор в коническую колбу, добавив туда же 5 капель фенолфталеина.

3. Перемешивая движением правой руки содержимое колбы, левой рукой по каплям добавляем щелочь из бюретки к кислоте до появления малинового окрашивания.

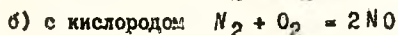
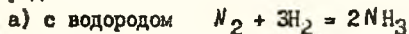
4. Отмечаем объём раствора щелочи, израсходованного на достижение точки эквивалентности и производим расчёт эквивалентной массы кислоты аналогично вышеприведенному примеру.

ОБРАЗЦЫ ОТЧЕТА.

Что изучали?: Экспериментальные данные						Вывод
V_k	N_k	$V_{щ}$	$N_{щ}$	$m_{к-ты}$	$\Delta m_{к.}$	(Какая кислота была взята для нейтрализации?)
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:
РАСЧЕТЫ						

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

I. Определить эквивалент азота по его взаимодействию:



II. Вычислить: I) эквивалент диоксида углерода-IV в реакциях образования:

а) гидрокарбоната натрия;

б) карбоната натрия – при действии на CO_2 гидроксидом натрия.

2) эквивалент фосфорной кислоты в реакциях образования:

а) дигидрофосфата калия;

б) гидрофосфата калия;

в) фосфата калия – с раствором гидроксида калия.

3) эквивалентную массу гидроксида железа-III в реакциях образования:

а) дигидроксоксида железа-III;

б) гидроксоксида железа-III;

в) хлорида железа-III с раствором соляной кислоты.

III. Эквивалентная масса элемента составляет 24,99 г.

Вычислить: а) Сколько процентов водорода содержится в гидриде этого элемента;

- б) Сколько грамм водорода потребуется для восстановления 4,95 г его оксида.

Л И Т Е Р А Т У Р А :

1. Н.Л.Глинка. Общая химия. М., 1978- 84, с. 31-33; с. 214-215.
2. Н.Л.Глинка. Задачи и упражнения по общей химии. Л., "Химия", 1980-1984, с. 9-13.
3. А.Г.Бесчастнов. Общая химия. Минск, 1977.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

"РАСЧЁТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ"

Цель работы: Определение возможности протекания реакций по изменению изобарно-изотермического потенциала и экспериментально. Расчёт ΔH и ΔS реакции.

Общие требования:

- а) Студент должен знать: Что изучает химическая термодинамика; что такое внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, эндотермические и экзотермические реакции, тепловой эффект реакции, теплота (энтальпия) образования вещества, энергия Гиббса; закон Гесса и следствия из закона Гесса; что является критерием возможности самопроизвольного протекания реакций.
- б) Студент должен уметь: Производить расчёт энергетических эффектов химических реакций на основании следствия из закона Гесса; написать уравнение Гиббса для изменения изобарного потенциала и проанализировать его; определять направление химических реакций на основании термодинамических критериев ΔS и ΔG . Знать в каких случаях $\Delta H < 0$ может определять направление протекания химических реакций; по числу микросоотношений химической системы определять знак ΔS .

Теоретическая часть.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота.

Теплоты химических процессов, протекающих при $P, T = const$ и $\rho, T = const$, называют тепловыми эффектами.

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.

Реакции, которые сопровождаются выделением энергии в окружающую среду, называются экзотермическими, а те, которые сопровождаются поглощением энергии, эндотермическими.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы - закона сохранения материи. Теплота (Q), поглощённая системой, идёт на изменение её внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A): $Q = \Delta U + A$

I. Основные понятия термодинамики.

Внутренняя энергия системы U - это общий её запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергии внутримолекулярных колебаний атомов, атомных групп, энергии движения электронов, внутриядерную энергию и т.д. Внутренняя энергия - это полная энергия системы без потенциальной и кинетической энергии. Абсолютное значение U веществ неизвестно, т.к. нельзя привести систему в состояние, лишённое энергии. Внутренняя энергия является функцией состояния, т.е. её изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс $\Delta U = U_2 - U_1$, где ΔU - изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния (U_1) в конечное (U_2) $\Delta U = Q - A$.

При химических реакциях A - это работа против внешнего давления, т.е. $A = p \Delta V$, где ΔV - изменение объёма системы ($V_2 - V_1$). Большинство химических реакций проводят при постоянном давлении, для изобарно-изотермического процесса ($p = const$, $T = const$) теплота Q_p будет равна:

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 - pV_2) - (U_1 - pV_1)$$

сумму $U + pV$ обозначим чрез H , тогда $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$. Величину H называют энтальпией. Таким образом, теплота при $p = const$ и $T = const$ приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда, теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p ^{по величине} равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа рас-

ширения).

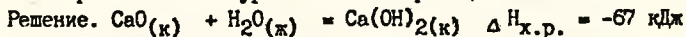
$$-Q_p = \Delta H.$$

При протекании экзотермических реакций энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических - энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$).

Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численное значение тепловых эффектов, называются термохимическими. В термохимических уравнениях указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении. Q_p , равное изменению системы ΔH . Значение ΔH приводят обычно в правой части уравнения со знаком плюс или минус, отделяя его запятой.

Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ: г-газообразное, ж-жидкое, к-кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно.

Пример I. Если облить жженую известь (оксид кальция) водой, то вода впитывается пористыми кусками извести и реагирует с ней с выделением 67 кДж. При этом часть воды превращается в пар, а куски извести рассыпаются в рыхлую массу гидроксида кальция. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.



В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса (1840) "Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса".

Для расчетов применяют следствие из закона Гесса: "Тепловой эффект химической реакции ($\Delta H_{х.р.}$) равен сумме теплот образования ($\Delta H_{обр.}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции".

$$\Delta H_{х.р.} = \sum \Delta H_{обр.}^{прод.} - \sum \Delta H_{обр.}^{исх.} \quad \text{или}$$

$$\Delta H_{х.р.} = \Delta H_{обр.}^{\text{Ca(OH)}_2} - (\Delta H_{обр.}^{\text{CaO}} + \Delta H_{обр.}^{\text{H}_2\text{O}})$$

Энтальпией образования данного соединения называют ΔH реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно энтальпии образования относят к стандартному состоянию, т.е. 25°C (298 К) и 101,325 кПа и обозначают через ΔH_{298}° или ΔH° . Эту величину

обычно выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль).

ЭНТРОПИЯ S

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением, но и поглощением теплоты.

Стремление системы к более вероятному состоянию (к увеличению беспорядка) характеризует величина, которую называют энтропией (S). Энтропия - величина пропорциональная логарифму числа равновероятных микросостояний, которыми может реализовано данное макросостояние:

$$S = K \cdot \lg W$$

где K - коэффициент пропорциональности, константа Больцмана

$$K = \frac{R}{N_A};$$

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру; обычно её относят к одному моль вещества (молярная энтропия) и выражают в Дж/(моль.К).

Энтропия является функцией состояния, т.е. её изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса.

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum S^{\circ}_{\text{прод.}} - \sum S^{\circ}_{\text{исх.}}$$

При абсолютном нуле энтропия правильно образованного кристалла равна нулю. Поэтому в уравнении фигурирует S , а не ΔS . Все самопроизвольные процессы идут в сторону увеличения энтропии, т.е. для них $\Delta S > 0$, т.к. энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка $\approx S$. Энтропия выражается в Дж/(моль.К). Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух сил: стремления к мин. энергии системы (ΔH) и стремления к беспорядку ($T\Delta S$).

При $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ общую движущую силу процесса, которую обозначают ΔG , можно найти из соотношения

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{уравнение Гиббса}).$$

Величина называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. ΔG зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{прод.}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{обр.}}$$

Энергия образования Гиббса относят к одному моль вещества и обычно

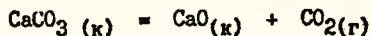
выражают в кДж/моль; при этом ΔG образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равным нулю.

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения

ΔG . Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим, если $\Delta G > 0$ - процесс самопроизвольно происходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T \Delta S$. Из соотношения $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ видно, что самопроизвольно могут протекать и процессы, для которых $\Delta H > 0$ (эндотермические). Это возможно, когда $\Delta S > 0$, $\Delta H / T \Delta S < \Delta H / \Delta H$, с другой стороны, экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $\Delta S < 0$ окажется, что $\Delta H / T \Delta S > \Delta H / \Delta H$.

Расчёты ΔG .

а). В основе производства оксида кальция, широко используемого в строительном деле, лежит процесс:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? при 500 и 1500°C?

При какой температуре начнется процесс разложения известняка?

Зависимость ΔH° и ΔS° от температуры пренебречь.

Решение. Для ответа на вопрос вначале вычислим изменение изобарно-изотермического потенциала при стандартных условиях. (Значения термодинамических величин взяты из табл. I).

$$I. \Delta G_{\text{х.р.}}^\circ = \Delta G_{\text{обр. CaO}}^\circ + \Delta G_{\text{обр. CO}_2}^\circ - \Delta G_{\text{обр. CaCO}_3}^\circ$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^\circ = -604,2 + (-394,4) - (-1127,7) = 129,1 \text{ кДж}$$

Получили $\Delta G_{298}^\circ > 0$, что указывает на невозможность самопроизвольного процесса протекания прямой реакции при стандартных условиях.

Вычисляем ΔG° реакции при $t = 500^\circ\text{C}$ или $T = 773 \text{ K}$, используя уравнение Гиббса $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$;

ΔH и ΔS - функции состояния, поэтому $\Delta H_{\text{х.р.}}^\circ = \sum \Delta H_{\text{прод.}}^\circ - \sum \Delta H_{\text{исх.}}^\circ$.

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^\circ = \sum S_{\text{прод.}}^\circ - \sum S_{\text{исх.}}^\circ$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^\circ = \Delta H_{\text{CaO}}^\circ + \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta H_{\text{CaCO}_3}^\circ$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^\circ = -635,5 + (-393,5) - (-1207,0) = +178 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}_{\text{CaO}} + S^{\circ}_{\text{CO}_2} - S^{\circ}_{\text{CaCO}_3} = 39,7 + 213,7 - 88,7 = 164,7 \text{ (Дж/)} \\ \text{(моль.К)} = 0,1647 \text{ кДж/(моль.К)}$$

$$\Delta G^{\circ} = 178 - 773 \cdot 0,1647 = 178 - 127,3 = 50,7 \text{ кДж}$$

$\Delta G^{\circ} > 0$, $T = 773 \text{ К}$ - процесс также невозможен.

3. Определяем ΔG° данной реакции при $t = 1500^{\circ}\text{C}$ ($T = 1773 \text{ К}$).

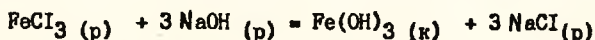
$$\Delta G^{\circ} = 178 - 1773 \cdot 0,1647 = - 114,0 \text{ Дж.}$$

То, что $\Delta G^{\circ} < 0$ указывает на возможность самопроизвольного процесса протекания прямой реакции при $t = 1500^{\circ}\text{C}$.

4. Рассчитаем, при какой температуре начнется процесс разложения известняка, если $\Delta G^{\circ} = 0$, то $\Delta H = T \Delta S$; $T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{178}{0,1647} = 1080 \text{ К}$.

Следовательно, при температуре 1080 К начнется реакция разложения известняка.

б). При термодинамических расчётах, связанных с химическими реакциями, протекающими и в водном растворе, необходимо использовать стандартные энтальпии образования ионов для диссоциирующих в воде соединений и стандартные энтальпии образования для тех соединений, которые не подвергаются диссоциации. Например, по стандартным энтальпиям образования веществ вычислить изменение энтальпии в реакции, протекающей в растворе при стандартных условиях:



Записав уравнение в ионной форме: $\text{Fe}^{3+} (\text{p}) + 3\text{OH}^{-} (\text{p}) = \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{к})$, и используя следствие из закона Гесса, определяем ΔH химической реакции

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \Delta H^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{к})} - \Delta H^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}(\text{p})} - 3 \Delta H^{\circ}_{\text{OH}^{-}(\text{p})}$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = - 824,25 + 47,7 + 3,230 = - 86,55 \text{ (кДж)}.$$

Данная реакция экзотермична.

Х О Д Р А Б О Т Ы :

Опыт I. Рассчитайте ΔG° взаимодействия соляной кислоты с металлами и определите термодинамическую возможность реакции с соляной кислотой при стандартных условиях.

- | | |
|---|---|
| 1. $\text{Zn} (\text{т}) + \text{HCl} (\text{к}) -$ | 3. $\text{Fe} (\text{т}) + \text{HCl} (\text{к}) -$ |
| 2. $\text{Mg} (\text{т}) + \text{HCl} (\text{к}) -$ | 4. $\text{Cu} (\text{т}) + \text{HCl} (\text{к}) -$ |

Уравнения реакций напишите в молекулярном и ионном виде.

Выполнение работы: В 4 пробирки с 3-4 каплями раствора соляной кислоты опустите по кусочку каждого металла. По выделению водорода сделайте заключение о протекании реакции.

Опыт 2. Возможны ли следующие реакции: 1) $\text{CaCO}_3(\text{т}) + \text{NaCl}(\text{ж})$ -
2) $\text{CaCO}_3(\text{т}) + \text{HCl}(\text{ж})$ -

Рассчитайте ΔG . Сделайте вывод с возможности реакции. Проведите экспериментально.

Выполнение работы: В 2 пробирки внесите 1/2 микрошпателя карбоната кальция. В первую пробирку прибавьте 5-6 капель 0,5 н. раствора хлорида натрия, а во вторую - 5-6 капель раствора соляной кислоты. Отметить растворение мела в каждом случае.

Опыт 3. Определить ΔG реакции $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ - , используя уравнение Гиббса. О чём говорит величина ΔG ?

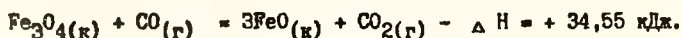
Выполнение работы: В пробирку к 2-3 каплям 0,5н. раствора хлорида кальция добавьте 1-2 капли 0,5н. раствора карбоната натрия. Что наблюдается? Как это соотносится с расчётными данными?

Образец ответа:

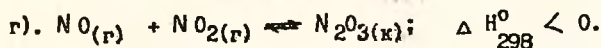
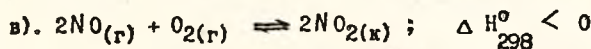
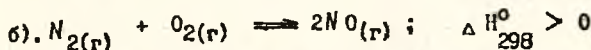
пр :	Что изучалось	: ΔG :	Наблюдаемые	: Вывод
пп :	уравнение реакции)	: х.р. :	явления	
1.				
2.				
3.				

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ.

- Каково условие самопроизвольного протекания химических процессов? Будет ли протекать химическая реакция самопроизвольно, если а) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$. б) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$.
- При окислении цинка в кислороде образовалось 8,1 г оксида цинка и выделилось 34,9 кДж. Является ли это количество энтальпией образования оксида цинка? Чему равна энтальпия образования оксида цинка?
- Определите, при какой температуре начнётся реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению



4. Указать, какие из реакций образования оксидов азота и при каких температурах (высоких или низких) могут протекать самопроизвольно:



5. Водяной газ представляет собой смесь равных объёмов водорода и оксида углерода (II). Найти количество теплоты, выделившейся при сжигании 112 л водяного газа, взятого при нормальных условиях ?

Таблица I.

Стандартные энтальпии образования ΔH_{298}° , энтропии S_{298}° и энергии Гиббса образования ΔG_{298}° некоторых веществ и ионов при 298 К (25°C).

Вещества, ион	ΔH° кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	ΔG_{298}° кДж/моль
Zn ²⁺	- 152,4	- 106,5	- 147,2
Mg ²⁺	-461,9	- 118,0	- 456,0
Fe ²⁺	- 87,9	- 113,4	- 84,9
Ca ²⁺	- 542,9	- 55,2	- 553,0
CO ³⁻	-676,3	- 53,1	- 528,1
CaCO ₃ (к)	- 1207,0	88,7	- 1127,7
CO ₂ (г)	- 393,5	213,65	- 394,4
H ₂ O(ж)	- 285,8	70,1	- 237,3
Al ²⁺	64,4	-98,7	64,9
OH ⁻	- 230,0	-10,5	- 157,3
CaO(к)	- 635,5	39,7	- 604,2
Ca(OH) ₂ (к)	- 986,6	76,1	- 896,8
CO(г)	- 110,5	197,5	- 137,1
Fe ₃ O ₄ (к)	- 1117,1	146,2	- 1014,2

$\text{FeO}_{(к)}$	- 264,8	60,8	- 244,3
Fe^{3+}	- 47,7	- 293,3	- 10,5
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	- 824,25	96,23	-694,54
H^+	0	0	0

Л И Т Е Р А Т У Р А :

1. Н.Л.Глинка. Общая химия. Л. 1981. стр. 187 - 196.
2. Н.Л.Глинка. Задачи и упражнения по общей химии. Л. 1983.стр.71-81.
3. А.Г.Бесчастнов. Общая химия. 1977. стр. 151 - 170.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

" КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ "

Цель работы: Изучение влияния различных факторов на скорость химической реакции и сдвиг химического равновесия.

Общие требования:

- а). Студент должен знать: что понимает под скоростью химической реакции; факторы, повышающие скорость химической реакции; закон действующих масс, эмпирическое правило Вант-Гоффа; что понимает под энергией активации; чем характеризуется состояние химического равновесия; какие концентрации входят в выражение для константы хим.равновесия; что понимает под сдвигом хим.равновесия, правило Ле-Шателье. Какие приборы и посуда необходимы при проведении эксперимента по химической кинетике, технику безопасности при работе с серной кислотой, газовыми горелками, посудой.
- б). Студент должен уметь: проводить расчёты скорости химической реакции при различных концентрациях и температурах (применять математическое выражение закона действующих масс, уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса); проводить опыты по химической кинетике, соблюдая правила техники безопасности; анализировать полученные результаты. Определять направление сдвига химического равновесия при изменении температуры, давления, объёма, концентрации веществ в смеси.

1. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

Химические реакции происходят во времени и поэтому характеризуются той или иной скоростью.

Учение о скорости протекания химической реакции называется химической кинетикой.

Количественно скорость химической реакции выражается изменением молярной концентрации реагирующих веществ за единицу времени.

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (1) \quad \Delta C = C_2 - C_1; \quad \Delta \tau = \tau_2 - \tau_1,$$

где V - скорость химической реакции; C_2 - первоначальная концентрация, моль/л; C_1 - конечная концентрация, моль/л;

τ - время (мин., с., часы).

Δ - знак приращения.

Скорость реакции всегда положительная, а при отсутствии взаимодействия равна нулю, но ΔC может быть меньше нуля в том случае, если расходуется вещество в процессе реакции, чтобы сохранить скорость положительной, перед $\frac{\Delta C}{\Delta \tau}$ ставят "-".

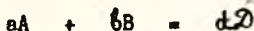
Скорость химической реакции зависит, помимо природы реагирующих веществ, от:

1. концентрации веществ в растворе;
2. температуры;
3. катализаторов.

Рассмотрим влияние различных факторов.

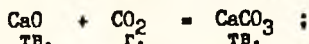
1. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ.

Определяется законом действующих масс, который для реакции, записанной в общем виде



имеет следующее математическое выражение $V = K[A]^a \cdot [B]^b$ (2), где K - константа скорости химической реакции.

В реакции:



участвуют как твердое, так и газообразное вещество. Поэтому скорость реакции $V = K \cdot [CO_2]$;

$CaCO_3$ не входит в уравнение скорости реакции потому, что находится в твердой фазе и понятие концентрации не имеет смысла. Учитывая,

что CO_2 находится в газообразном состоянии, \blacksquare скорость реакции можно выразить через давление.

$$U = K \cdot P_{\text{CO}_2}$$

2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ.

Увеличение скорости химической реакции с повышением температуры можно вычислить, используя уравнение Вант-Гоффа :

$$\frac{U_2}{U_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (3), \text{ где}$$

γ - температурный коэффициент Вант-Гоффа ($\gamma = 2 \pm 5$).
Если $\gamma = 2$ и $t_2 - t_1 = 100^\circ\text{C}$, то $U_2 = U_1 \cdot 2^{10} = 1024 U_1$, т.е. для увеличения скорости реакции необходимо повысить температуру.

3. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА.

Катализатор открывает возможность для протекания процесса по стадиям, для которых E_a - невелика, либо снижает E_a по мультиплетному механизму. Возможен также адсорбционный механизм действия катализатора. При этом на поверхности катализатора повышается концентрация реагирующих веществ за счёт адсорбции.

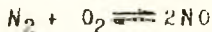
П. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

Не все химические реакции идут до конца, потому что образующиеся продукты реакции могут взаимодействовать между собой, либо разлагаться на исходные вещества. Такие реакции называются обратимыми.



Скорость прямой реакции $U_1 = K_1 [A] \cdot [B]$

Скорость обратной реакции $U_2 = K_2 [C] \cdot [D]$



Фактическое течение реакции определяется тем, в каком направлении скорость реакции при заданных условиях больше. Когда скорости пря-

мой и обратной реакции становятся равными: $v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}}$ - наступает состояние химического равновесия.

Состояние химического равновесия характеризуется постоянством равновесных концентраций всех реагирующих веществ. Химическое равновесие может установиться при самых различных соотношениях концентраций. Эти соотношения выражаются через константу химического равновесия, которая показывает, во сколько раз при $T = \text{const}$ скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции.

$$K = \frac{k_{1 \text{ пр.}}}{k_{2 \text{ обр.}}} = \text{const} \quad \text{при } T = \text{const}$$

Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD + cC$

$$K = \frac{[D]^d \cdot [C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b}; \quad K = f(T).$$

Для уравнения $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \rightleftharpoons 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$;

$$K = \frac{[\text{NO}]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5};$$

По величине константы равновесия определяют направление и глубину протекания процесса. Если $K > 1$, то равновесие устанавливается, когда исходные вещества почти полностью израсходованы (сдвиг равновесия в сторону прямой реакции); если $K < 1$ - равновесие сдвинуто в сторону обратной реакции (влево); если $K \approx 1$ - реакция заметно обратима, в системе присутствуют все вещества: исходные и продукты реакции.

Константа химического равновесия связана с изменением изобарно-изотермического потенциала:

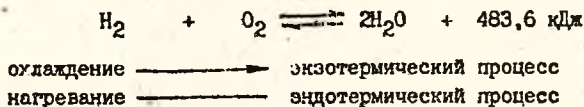
$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K, \text{ где}$$

ΔG° - изменение изобарного потенциала при стандартных условиях.

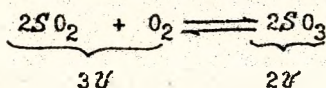
I. СДВИГ РАВНОВЕСИЯ.

Для промышленного производства веществ важен выход определенного продукта. Поэтому необходимо уметь управлять процессом так, чтобы сдвинуть равновесие в сторону прямой реакции, т.е. получить

К I. При этом руководствуются принципом Ле-Шателье: равновесная система противодействует внешнему воздействию. Это значит, что:
 а) при нагревании равновесие смещается в сторону эндотермической реакции ($\Delta H > 0$), при охлаждении - в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$). Рассмотрим:



При уменьшении давления - в сторону процесса, идущего с образованием большого числа молей; при увеличении - меньшего.



При увеличении концентрации одного из веществ, например, FeCl_3 или KCN S - в сторону реакции, в которой это вещество расходуется, т.е. равновесие сместится вправо, окраска усилится (цвет роданида железа)



Запишите выражение для константы химического равновесия для данного уравнения. Сделайте вывод: как ослабить окраску раствора?

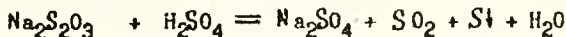
Катализатор на состояние химического равновесия не влияет. Он лишь сокращает время его достижения.

ВЫПОЛНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.

В работах по химической кинетике точность эксперимента зависит от чистоты химических реактивов и посуды. Учтите это при работе.

I. ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ.

Тиосульфат натрия 0,5 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ разлагается в растворе серной кислотой по уравнению:



Первые порции образующиеся коллоидной серы вызывает в растворе явление опалесценции (игры света), по которому фиксируется время начала реакции. Серная кислота вводится в пробирку в последнюю очередь, одновременно включается секундомер, который останавливает при начале опалесценции раствора. Концентрация серной кислоты во всех пробах постоянна $C_{H_2SO_4} = const$.

Опыт I. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ.

Приготовьте три (пронумерованные) пробирки с 0,5 н. раствором тиосульфата натрия в соответствии с таблицей I.

Таблица I.

№/п/п	Тиосульфат натрия, мл	Вода, мл	Серная кислота, мл	Общий объем	Отношение исходных концентраций, тиосульфата	Время до помутнения, сек.	Относительная скорость $v = \frac{1}{t}$
1.	2	4	2	8	C		
2.	4	2	2	8	2C		
3.	6	-	2	8	3C		

Введите в первую пробирку 2 мл серной кислоты, быстро и эффективно смешайте и зафиксируйте время начала реакции с момента сливания жидкостей до момента появления муты. Прделайте то же самое со второй и третьей пробой. Заполните таблицу I. Напишите формулу закона действующих масс для данной реакции при условии $H_2SO_4 = const$. Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации. Для этого на оси абсцисс откладывают 3 точки, отстоящие от начала координат на расстояние 1C, 2C и 3C, где C - произвольно выбранный отрезок, соответствующий единице относительной концентрации $Na_2S_2O_3$. На оси ординат откладывают скорость реакции.

Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Согласуются ли ваши наблюдения с законом действующих масс ?

Опыт 2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ .

Для опыта взять раствор $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 в тех же концентрациях, что и в опыте I.

Налить в три пронумерованные пробирки по 2 мл $Na_2S_2O_3$, а в другие три - по 2 мл H_2SO_4 . На водяной бане с контактным термомет-

ром установите температуру равную 50°C, нагрейте содержимое первой пары пробирок $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 до этой температуры. Слить вместе эти растворы и определить время с момента добавления кислоты до помутнения раствора (запишите время в табл.П).

Повысить температуру в водяной бане на 10°C и повторить опыт. Повысить ещё раз температуру в водяной бане на 10°C и повторить опыт с третьей парой растворов в пробирках. Записать все результаты в табл.П.

Табл. П.

№ пробирки :	Объём раствора :		Температура : Т °С	Время до : помутнения : сек.	Относитель- ная скорость реакции
	$Na_2S_2O_3$:	H_2SO_4 :			
1					$\eta = \frac{1}{t} \text{сек.}^{-1}$
2					
3					

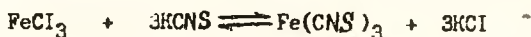
Выразить графически влияние температуры на скорость реакции, откладывая на оси абсцисс значения температур, а на оси ординат - значения относительных скоростей реакций.

Сделать вывод о зависимости скорости реакции от температуры. Какие значения принимает температурный коэффициент для большинства реакций ?

II. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. СДВИГ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРОВ.

Опыт 3. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на состояние химического равновесия.

Реакция между роданидом калия и хлоридом железа-III обратима.



$Fe(CNS)_3$ - вещество красного цвета. Чем больше его концентрация, тем более яркий красный цвет имеет раствор.

Приготовьте раствор роданида железа-III, используя 0,0025 н. раствор $FeCl_3$ и 0,0025 н. раствор KCN . Разделите его на три части. Одну пробу оставьте для сравнения.

Используя имеющиеся вещества, участвующие в реакции, на основании принципа Ле-Шателье сместите равновесие так, чтобы:

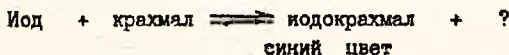
а) увеличился выход $Fe(CNS)_3$;

б) увеличился выход FeCl_3 .

Запишите в журнал проделанные операции и наблюдения, свидетельствующие о смещении равновесия. Сформулируйте принцип Ле-Шателье применительно к данной реакции.

Опыт 4. Влияние температуры.

При взаимодействии водных растворов иода и крахмала получается иодокрахмал, соединение синего цвета. Реакция обратима.

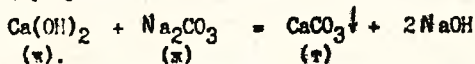


Налейте в 2 пробирки по 2 мл раствора крахмала. Добавьте по I капле раствора иода. Получили раствор иодокрахмала синего цвета. Нагрейте на водяной бане раствор в пробирке I до 65°C . Зафиксируйте наблюдаемые изменения.

Сделайте вывод экзотермична или эндотермична реакция образования иодокрахмала. Укажите перед ΔH знак в данной реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ :

1. Укажите за счёт каких факторов можно повысить скорость химической реакции ?
2. Для ускорения гидратации трёхкальциевого силиката $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (компонент портландцемента) вводят Na_2CO_3 , который уводит ионы кальция из сферы реакции.

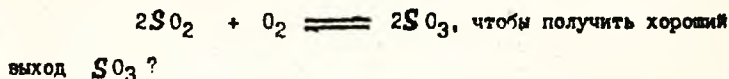


Является ли Na_2CO_3 катализатором ?

3. Разложение пероксида водорода, протекающее по уравнению:

$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ можно ускорить катализаторами $\text{MnO}_2(\text{тв})$, $\text{SiO}_2(\text{тв})$, $\text{FeCl}_3(\text{ж})$. При применении какого вещества катализ будет гомогенным ?

4. Изменится ли значение константы скорости реакции: а) при замене одного катализатора другим; б) при увеличении поверхности катализатора (гетерогенный катализ) ?
5. При каких условиях (температура, давление) необходимо проводить обратимую реакцию:



6. Что означает выражение "равновесие сместилось в сторону обратной реакции" ?
7. Равновесие в системе $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,25$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,05$ моль/л; $[\text{HI}] = 0,9$ моль/л. Что произойдет с равновесной концентрацией иода, если равновесная концентрация водорода станет равной $0,3$ моль/л. В какую сторону при этом сместилось равновесие химической реакции и за счёт чего ?
Рассчитайте константу равновесия.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

" ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ ПРОЦЕНТНОЙ И ЭКВИВАЛЕНТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ. ХАРАКТЕРИСТИКА ИХ СВОЙСТВ "

Цель работы: Научиться готовить растворы процентной и эквивалентной концентрации.

Общие требования:

- а) Студент должен знать: что называется раствором, как классифицируются растворы, что такое концентрация раствора, плотность раствора. Способы выражения концентрации растворов: процентная, эквивалентная, молярная, моляльная, мольная доля растворённого вещества. Названия применяемой посуды и реактивов, техника безопасности при работе с ними. Свойства растворов.
- б) Студент должен уметь: производить расчёты для приготовления растворов различных концентраций. Уметь работать с ареометром, весами, мерными колбами, капельницами, цилиндрами, пипетками. Соблюдать технику безопасности при работе с серной кислотой.

Теоретическая часть.

Раствор - это многокомпонентная гомогенная система, в которой одно или несколько веществ распределено в среде другого вещества. Процесс образования истинных растворов самопроизвольный, поэтому для процессов растворения $\Delta G < 0$.

Раствор состоит из растворителя и растворённого (или растворённых) веществ. Растворяемое вещество может быть твёрдым, жидким и газообразным.

Отношение количества растворённого вещества к массе (или объёму) раствора (или растворителя) называется концентрацией раствора.

Широко используются следующие способы выражения концентрации растворов:

1). Массовая доля растворённого вещества или процентная концентрация (С%).

Массовая процентная концентрация показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащиеся в 100 г (единиц массы) раствора.

Пример I. Сколько граммов $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ требуется для приготовления 300 г 5 % раствора $ZnSO_4$?

Если бы соль не содержала кристаллизационной воды, то рассуждение было бы следующее:

в 100 г раствора содержится 5 г $ZnSO_4$,
а в 300 г раствора содержится x г $ZnSO_4$

$$x = \frac{300 \cdot 5}{100} = 15 \text{ (г) } ZnSO_4$$

Для растворения его берём кристаллогидрат $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, который содержит воду, поэтому его нужно взять больше, чем 15 г. Сколько именно ?

Находим $M_{ZnSO_4 \cdot 7H_2O} = 287 \text{ г.}$ из них $M_{ZnSO_4} = 161 \text{ г.}$
МОЛЬ МОЛЬ

В 287 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ содержится 161 г $ZnSO_4$

x г - " - 15 г

$$x = \frac{287 \cdot 15}{161} = 26,7 \text{ г}$$

Следовательно, нужно взять 26,7 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и растворить в 273,3 г воды (300 - 26,7 = 273,3 г.).

2). Эквивалентная концентрация или нормальность (С_н или N) показывает число эквивалентов растворённого вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Пример. Сколько граммов кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ необходимо взять для приготовления 0,2 и 0,5 н. раствора сульфата меди ?

Решение: I. в 1 л раствора содержится 0,5 экв.-ва

а в 0,2 л - " - x

$$x = \frac{0,2 \cdot 0,5}{1} = 0,1 \text{ (экв.) в-ва}$$

$$2. \text{Эт } m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{2} = \frac{250}{2} = 125 \text{ (г/моль)}$$

$$3. \text{1 экв. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \quad - \quad 125 \text{ г}$$

$$0,1 \text{ экв.} \quad - \quad x \text{ г}$$

$$x = 12,5 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

3. Молярная концентрация (C_M или M) показывает число молей растворённого вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Пример. Сколько граммов кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять, чтобы приготовить 2 л 0,2 М раствора?

Решение: В 1 л раствора содержится 0,2 моля вещества
в 2 л - " - x - " -

$$x = 0,4 \text{ моля растворённого вещества}$$

Для приготовления 2 л 0,2 М раствора нужно взять 0,4 моля кристаллогидрата.

Переводим моли в граммы.

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 286 \text{ г/моль}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль} \quad - \quad 286 \text{ г} \\ 0,4 \text{ моля} \quad - \quad x \text{ г} \end{array} \quad x = 286 \cdot 0,4 = 114,4 \text{ г}$$

4. Молярная концентрация, или молярность, (C_M) показывает число молей растворённого вещества, содержащихся в 1000 г растворителя.

Пример. В 200 г воды растворили 6,37 г MgCl_2 . Чему равна молярная концентрация раствора ?

Решение: 1. $M_{\text{MgCl}_2} = 95 \text{ г/моль}$

2. Определяем число молей MgCl_2 , содержащихся в 6,37 г

1 моль составляет 95 г

x моль - " - 6,37 г

$$x = \frac{6,37}{95} = 0,067 \text{ молей}$$

3. Определяем моляльность раствора:

в 200 г растворителя содержится 0,067 молей $MgCl_2$
а в 1000 г " " " " " " " " " " " "

$$x = \frac{1000 \cdot 0,067}{200} = 0,335 \text{ молей } MgCl_2.$$

5. Молярная доля растворённого вещества ($N_{p.v.}$) показывает отношение числа молей растворённого вещества к общему числу молей растворённого вещества и растворителя:

$$N_{p.v.} = \frac{n_{p.v.}}{n_{p.v.} + n_{p-ля}}$$

Растворы можно приготовить либо по точной навеске вещества, либо разбавлением более концентрированного раствора. Если концентрация исходного раствора неизвестна, её можно определить по плотности раствора. Плотность раствора определяют с помощью ареометра.

Концентрацию исследуемого раствора находят, пользуясь таблицами (табл. I).

Если в таблице нет значения плотности, точно соответствующего показанию ареометра, концентрацию раствора находят интерполяцией. Например, измеренная плотность раствора HCl равна 1,034 г/мл. В таблице I имеются значения: концентрация, % , г/мл

8	1,038
6	1,028
разность	1,010

Полученное значение 1,034 г/мл отличается от плотности 6%-го раствора на $1,034 - 1,028 = 0,006$ г/мл.

Составляем пропорцию: 0,010 г/мл - 2 %
0,006 г/мл - x %

$$x = \frac{0,006 \cdot 2}{0,010} = 1,2 \%$$

Таким образом, концентрация раствора HCl с плотностью 1,034 г/мл равна 6 + 1,2 = 7,2 %.

ХО Д РАБОТЫ :

Опыт I. Приготовление 50 г 8 %-ного раствора хлорида марганца (II) растворением кристаллогидрата $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

1. Рассчитайте, сколько граммов $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и воды необходимо для приготовления данного раствора.
2. Взвесьте рассчитанную массу соли на теххимических весах.
3. Отмерьте мерным цилиндром (объемом 50 мл) рассчитанное количество воды.
4. Перенесите навеску соли в химический стакан, смойте с чашки водой из цилиндра оставшиеся кристаллы соли.
5. Постепенно добавляя оставшуюся в цилиндре воду, растворите соль перемешивая раствор стеклянной палочкой.
6. Заполните приготовленным раствором $3/4$ цилиндр на 50 мл и определите ареометром плотность раствора.
7. Пользуясь табл. I, проверьте правильность приготовления раствора.
8. Вычислите молярную и эквивалентную концентрацию приготовленного раствора $MnCl_2$.
9. Рассчитайте $\Delta T_{кип.}$, $\Delta T_{крист.}$, $P_{осм.}$ и $\Delta P_{нас. пара}$ полученного раствора.

ОБРАЗЕЦ ОТЧЕТА.

Заданный раствор	Масса р-ра, г	Масса р.в., г	Объем воды, мл	Приготовленный раствор	Отно- сит. ошибка, %
				ρ : С % : C_H : C_M :	

РАСЧЕТЫ.

ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ И СОЛЕЙ
ПРИ 20°C. Табл. I.

Концентрация, %	Плотность растворов веществ, г/см ³			
	H_2SO_4	HCl	$MnCl_2$	$BaCl_2$
2	1,013	1,009	1,015	1,016
4	1,025	1,018	1,032	1,034
6	1,038	1,028	1,050	1,052
8	1,052	1,038	1,068	1,072
10	1,066	1,047	1,086	1,092
12	1,080	1,057	1,105	1,113
14	1,095	1,068	1,124	1,134

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ :

1. Что надо понимать под словами "процентная концентрация" ?
Например, "Имеем 150 г раствора соли 5 % - ной концентрации.
Сколько в нём граммов или миллилитров воды ? Сколько граммов соли ?
2. К 500 мл 28 % - ного раствора аммиака плотностью 0,9 г/см³ прибавили 1 л воды. Какова процентная концентрация и молярность аммиака в полученном растворе ?
3. Вычислите, какое количество 60 % -ного раствора и воды потребуется для приготовления 5 кг 10 % - ного раствора H_2SO_4 ?
4. Вычислите: а) процентную (С %); б) молярную (C_M); в) нормальную (C_N); г) моляльную (C_m) концентрации раствора H_3PO_4 полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см³ воды, если плотость его 1,031 г/см³.
5. Какой раствор будет замерзать при более низкой температуре 10 % Na_2SO_4 или 10 % $NaCl$?

" ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ "

Опыт 2. Приготовление 100 мл 0,1 н. раствора серной кислоты
разбавлением более концентрированного раствора.

1. Налейте исходный раствор примерно 10 %-ной серной кислоты в цилиндр ёмкостью 100 мл.
2. Измерьте ареометром плотность раствора серной кислоты. По таблице I определите точную концентрацию раствора кислоты.
3. Рассчитайте, какой объём этой кислоты надо взять для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора.
4. Отмерьте рассчитанный объём исходного раствора серной кислоты мерным цилиндром (ёмкостью 10 мл).
5. Налейте в мерную колбу на 100 мл приблизительно половину её дистиллированной воды.
6. Через воронку введите отмеренный объём кислоты в колбу и обмойте воронку дистиллированной водой. Перемешайте раствор. Долейте воду точно до метки на колбе (последние капли воды добавляйте пипеткой из капельницы).
7. Закройте мерную колбу пробкой и тщательно перемешайте раствор.
8. Приготовленный раствор кислоты используйте для опыта № 3.

ОБРАЗЕЦ ОТЧЕТА.

Заданный раствор	Исходный раствор				Приготовленный раствор		Относительная ошибка
	ρ г/мл	С %	m р-ра г	V р-ра мл	C_N	C_M	

РАСЧЕТЫ.

Опыт 3. Проверка концентрации полученного раствора кислоты титрованием (смотри лабораторную работу № 2).

1. В бюретку налейте 0,5 н. раствор NaOH и установите нижний край мениска жидкости на нулевое деление.
2. Откройте пипеткой 25 мл приготовленного вами раствора серной кислоты и вылейте в коническую колбу ёмкостью 50 мл. Добавьте в раствор кислоты 2-3 капли фенолфталеина.
3. Из бюретки раствор щёлочи спускайте небольшими порциями (примерно по 0,2 мл) в раствор кислоты, непрерывно перемешивая его. Под конец титрования раствор щёлочи из бюретки приливайте по каплям и титруйте до появления малиновой окраски.
4. По бюретке отсчитайте объём раствора щёлочи, затраченный на нейтрализацию кислоты. Опыт повторите 3 раза, начиная каждый раз с титрование с нулевого деления.
5. Рассчитайте концентрацию кислоты, пользуясь формулой соотношений объёмов и нормальностей растворов веществ в момент достижения точки эквивалентности.

ОБРАЗЕЦ ОТЧЕТА.

Определение концентрации раствора серной кислоты титрованием.

Титрование	V к-ты мл	V щ. мл	V сред. щёлочи мл	C_N щел.	C_N к-ты
------------	----------------	--------------	---------------------------	---------------	---------------

- 1 определение
- 2 определение
- 3 определение

РАСЧЕТЫ.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. На нейтрализацию 20 мл раствора, содержащего в литре 12 г щёлочи израсходовано 24 мл 0,25 н. раствора кислоты. Чему равна эквивалентная масса щёлочи ?
2. Сколько граммов KOH нужно растворить в воде, чтобы получить 200 мл 2 н. раствора ?

3. Почему при титровании обычно пользуются растворами определённой нормальности, а не молярными или процентными ?
4. Какова молярность 2 н. раствора: а) ортофосфорной кислоты ?
 - б) гидроксида кальция ?
 - в) гидроксида калия ?
 - г) сульфата алюминия ?

Л И Т Е Р А Т У Р А :

1. Н.Л.Глинка. Общая химия. Л., 1980 - 1984.
2. Н.Л.Глинка. Задачи и упражнения по общей химии. Л., 1980, 1983. с. 103 - 112.
3. Лабораторный практикум по общей химии. Под ред. А.А.Тепловой. М., 1976.
4. Методические указания по технике безопасности.

Зигмунд Казимирович Зигович

Лидия Ивановна Соболева

Лидия Алексеевна Подолец

Вера Павловна Романюк

Лариса Федоровна Цановская

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным работам по курсу "Общая химия"
для студентов специальностей I202, I205, I206,
I209, I511

Подписано к печати 20.08.85 г. Формат 60x84/16.

Объем 2,0 уч. изд. л. Заказ № 435, тир. 500. Бесплатно.

Отпечатано на ротапринте Брестского инженерно-строительного института. Брест, ул. Московская, 257.