

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

Химия

Учебно-методическое пособие

В трех частях

Под общей редакцией Ю. П. Перелыгина

Часть 2

С. Ю. Киреев, С. Н. Киреева,
Т. К. Семченко, К. М. Колмаков

Физико-химические особенности протекания
биологических процессов

Пенза
Издательство ПГУ
2015

УДК 541.1 (076.5)

X46

Р е ц е н з е н т ы:

доктор медицинских наук, профессор,
заведующая кафедрой общей и клинической фармакологии
Пензенского государственного университета

И. Я. Моисеева;

кандидат химических наук, доцент,
заведующий кафедрой естественно-научных дисциплин
Пензенского института технологий и бизнеса
(филиал Московского государственного университета
технологий и управления)

А. М. Зимняков

- Химия** : учеб.-метод. пособие : в 3 ч. / под общ. ред.
Х46 Ю. П. Перельгина. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2015. – Ч. 2 : Физико-химические особенности протекания биологических процессов / С. Ю. Киреев, С. Н. Киреева, Т. К. Семченко, К. М. Колмаков. – 116 с.

Приведено описание практических занятий и лабораторных работ по курсу «Химия» (раздел «Физико-химические особенности протекания биологических процессов»). Каждая работа предваряется необходимым теоретическим введением, методикой и примерами обработки и анализа экспериментальных данных. Также рассмотрены примеры решения типовых расчетных задач по каждой теме и задачи для самостоятельной работы.

Издание подготовлено на кафедре «Химия» и предназначено для студентов специальности - Лечебное дело, Педиатрия и Стоматология.

УДК 541.1 (076.5)

© Пензенский государственный
университет, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
З а н я т и е № 1. Химическая термодинамика	8
З а н я т и е № 2. Химическая кинетика	21
З а н я т и е № 3. Химическое равновесие	43
З а н я т и е № 4. Комплексные соединения	56
З а н я т и е № 5. Поверхностные явления и адсорбция.....	74
З а н я т и е № 6. Коллоидные системы	82
З а н я т и е № 7. Электрохимия. Окислительно-восстановительные реакции. Электропроводность растворов. Потенциометрия	99
Список литературы	115

Введение

Правила работы студентов в химической лаборатории, порядок работы и оформление отчета

Лабораторные работы по физической химии проводят в специально оборудованной химической лаборатории. Выполнение работ связано с использованием оборудования, химической посуды и реактивов, способных нанести травмы при неумелом обращении, поэтому от студентов требуется работать аккуратно и внимательно, строго соблюдать «Правила техники безопасности». При работе в химической лаборатории необходимо придерживаться следующих правил:

1) предварительно повторить теоретический материал соответствующей темы по учебнику и конспекту лекций и ознакомиться с содержанием лабораторной работы;

2) проверить наличие на лабораторном столе необходимого оборудования и реактивов для данной работы или опыта;

3) уяснить и точно соблюдать порядок и последовательность операций, указанных в руководстве;

4) соблюдать все меры предосторожности, указанные в инструкции или сообщенные преподавателем устно;

5) внимательно следить за ходом опыта; в случае неудачной постановки опыта прежде, чем его повторить, следует установить причину; в сомнительных случаях обращаться к преподавателю;

6) все записи наблюдений делать сразу же после окончания опыта в лабораторном журнале;

7) после окончания работы вымыть использованную посуду и привести в порядок рабочее место.

Отчет о выполнении лабораторной работы должен содержать следующие сведения:

- номер работы и ее название;
- дату выполнения работы;
- цель работы;
- номер и название опыта;
- рисунки и схемы используемых приборов;

- наблюдения;
- уравнения протекающих реакций;
- расчеты, таблицы, графики;
- выводы.

Отчет о проведенной работе проверяет и подписывает преподаватель.

Реактивы и обращение с ними

При пользовании реактивами необходимо соблюдать следующие правила:

1. Растворы и твердые вещества для проведения опытов необходимо брать в таком количестве и такой концентрации, как это указано в инструкции. Если нет указаний о дозировке реактивов для данного опыта, то брать их надо в возможно меньшем количестве.
2. Все склянки с растворами и сухими веществами держать закрытыми, открывать их только во время употребления.
3. Не путать пробки от склянок, а также пипетки для взятия реактивов.
4. При пользовании пипетками следить за тем, чтобы кончик пипетки не касался внутренних стенок пробирки. В случае загрязнения пипетки промыть ее дистиллированной водой.
5. Излишек реактива не высыпать и не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. После употребления реактива склянку ставить на место.
7. Просыпанные и пролитые реактивы необходимо сразу убрать, а стол – вымыть.
8. Нельзя пробовать вещества на вкус, все реактивы в той или иной степени ядовиты.
9. Остатки солей серебра, а также концентрированных кислот и щелочей выливать в специальные емкости, находящиеся в вытяжных шкафах.

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

1. Лабораторный стол содержать в чистоте и порядке, не загромождать лишними предметами, в том числе портфелями и сумками.

2. Пользоваться только чистой химической посудой; не проводить опыты в загрязненной посуде.

3. Аккуратно обращаться со стеклянной химической посудой. Остатки разбитой посуды убирать с помощью совка и щетки.

4. Все работы, связанные с выделением ядовитых, летучих и неприятнопахнущих веществ, проводить в вытяжном шкафу.

5. Не выполнять дополнительных опытов без разрешения преподавателя.

6. При определении запаха веществ отверстие сосуда держать на расстоянии 25–30 см от лица, направляя к себе струю газа движениями ладони.

7. При наливании реактивов не наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг или частиц на лицо или одежду.

8. При разбавлении кислот их приливать в воду, а не наоборот.

9. При нагревании пробирки не держать ее отверстием к себе или в сторону находящихся рядом людей.

10. Запрещается принимать пищу в химической лаборатории, пить воду из лабораторной посуды, курить.

11. По окончании работы выключить из сети все электроприборы и убрать рабочее место.

12. Обо всех несчастных случаях немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.

Первая помощь при несчастных случаях в химической лаборатории

В химических лабораториях наиболее часты ранения при порезах стеклом. В этом случае надо внимательно осмотреть рану и удалить остатки стекла ватой, смоченной спиртом или раствором перманганата калия, очистить поверхность вокруг раны от грязи и крови. Обработать края раны йодной настойкой. Если кровь продолжает сочиться, применить кровоостанавливающее средство – раствор пероксида водорода. Наложить на рану стерильную салфетку и плотно забинтовать бинтом.

Термические ожоги. При небольших ожогах горячими предметами пораженный участок обработать растворами перманганата калия или 96 % этиловым спиртом, делая примочки в течение 2–3 мин. Затем смазать обожженное место глицерином или мазью от ожогов. При сильных ожогах на пораженный участок наложить не-

тугую сухую повязку из стерильного бинта и пострадавшего немедленно доставить к врачу.

Ожоги концентрированными кислотами. При попадании концентрированных кислот на руки и лицо пораженный участок немедленно промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем приложить ватный тампон, смоченный 2 % раствором гидрокарбоната натрия (питьевой соды). При ожогах полости рта кислотами после промывки проточной водой необходимо несколько раз прополоскать рот раствором гидрокарбоната натрия. При попадании капель кислоты в глаза промыть их в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем 2 % раствором гидрокарбоната натрия. После оказания помощи пострадавшего направить на консультацию в медицинское учреждение.

Ожоги концентрированными щелочами. При попадании растворов щелочей на кожу пораженный участок немедленно промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем сделать примочку 2 % раствором уксусной кислоты. При ожогах полости рта после промывки водой следует прополоскать рот раствором уксусной кислоты. При поражении глаз щелочами необходимо в течение 15–20 мин промывать их из фонтанчика проточной водой, а затем ополоснуть 2 % раствором борной кислоты.

З а н я т и е № 1

Химическая термодинамика

Цель работы: закрепить знания основных понятий и законов химической термодинамики. Приобрести навыки калориметрического определения теплот химических реакций и обработки данных эксперимента.

Вопросы для подготовки к занятиям

1. Понятие термодинамической системы. Системы изолированные, закрытые, открытые. Параметры системы, интенсивные и экстенсивные параметры. Понятие термодинамического процесса.

2. Термодинамические понятия теплоты, работы системы. Внутренняя энергия – функция состояния системы. Формулировка первого начала термодинамики.

3. Термохимия. Тепловой эффект химической реакции (энтальпия реакции).

4. Закон Гесса и следствия из него, их применение в термохимических расчетах.

5. Функции состояния системы: энтальпия, энтропия, энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал). Стандартное состояние системы.

6. Зависимость энтропии вещества от фазового состояния.

7. Приложение закона Гесса к определению энтропии и энергии Гиббса химического процесса.

8. Изобарно-изотермический потенциал – мера способности системы к самопроизвольному процессу. Второе начало термодинамики; приложение его к химическим реакциям.

9. Критерии равновесия химической реакции. Связь между термодинамическими параметрами и константой равновесия реакции.

Теоретические основы и примеры решения задач

Общие сведения

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в виде теплоты. Реакции, в которых теплота выделяется, называются экзотермическими, а реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, называются эндотермическими.

Теплосодержание системы характеризует термодинамическая функция, называемая энтальпией H . В случае химической реакции, протекающей при постоянном давлении, изменение энтальпии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту этой реакции.

Для вычисления теплового эффекта (или $\Delta H_{\text{х.р.}}$) пользуются следствиями из закона Гесса:

1. Тепловой эффект (или энтальпия) процесса равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов (n_i, n_j):

$$\Delta H_{\text{о.б.}}^0 = \sum n_j \Delta H_{\text{о.б.}}^0 j - \sum n_i \Delta H_{\text{о.б.}}^0 i,$$

продуктов
исходных
реакции
веществ

где – стандартная энтальпия образования вещества, равная тепловому эффекту образования одного моля вещества из простых веществ, устойчивых при $T = 298 \text{ К}$ и $p = 101 \text{ кПа}$. Эту величину находят в справочной литературе.

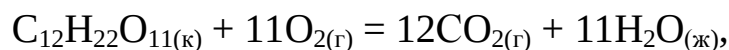
2. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов (n_i, n_j).

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum n_i \Delta H_{\text{сг.}}^0 i - \sum n_j \Delta H_{\text{сг.}}^0 j$$

исходных
продуктов
веществ
реакции

где – стандартная энтальпия сгорания вещества, равная тепловому эффекту сгорания 1 моль вещества до $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ (продукты окисления остальных элементов определяются конкретно в каждом случае). Эту величину находят в справочной литературе.

Пример 1. Рассчитайте, пользуясь первым следствием из закона Гесса, тепловой эффект реакции окисления сахарозы в организме человека, которая описывается уравнением



и удельную калорийность сахарозы.

Решение. В справочной таблице (приложение) необходимо найти стандартные энтальпии образования веществ.

Для данного примера энтальпии образования веществ, участвующих в реакции, равны:

$$\Delta H_{\text{f}}^0(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(\text{к})}) = -2220,9 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{\text{f}}^0(\text{O}_{2(\text{г})}) = 0;$$

$$\Delta H_{\text{f}}^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393,8 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -286 \text{ кДж/моль}.$$

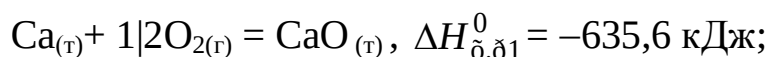
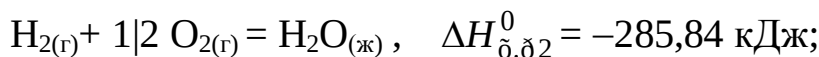
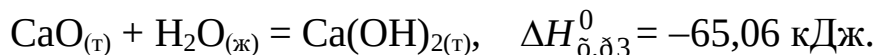
По первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{r}}^0 = (12 \Delta H_{\text{f}}^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) + 11 \Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})) - \Delta H_{\text{f}}^0(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(\text{к})}) + \Delta H_{\text{f}}^0(\text{O}_{2(\text{г})}) = 12(-393,8) + 11(-286) - (-2220,9) - 0 = -5650,7 \text{ кДж}.$$

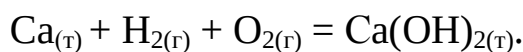
ΔH_{r}^0 , следовательно, прямая реакция – экзотермическая.

Молярная масса сахарозы $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ г/моль}$, поэтому удельная калорийность сахарозы равна $5650,7 : 342 = 16,5 \text{ кДж/г}$.

Пример 2. Вычислите стандартную энтальпию образования гидроксида кальция, исходя из ΔH_{r}^0 следующих термохимических уравнений:



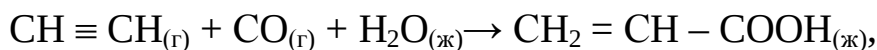
Решение. По закону Гесса стандартная энтальпия образования гидроксида кальция равна сумме тепловых эффектов всех промежуточных стадий. Производя сложение приведенных выше тепловых эффектов и уравнений реакций, убеждаемся, что они представляют промежуточные стадии реакции получения гидроксида кальция из простых веществ:



$$(\text{Ca(OH)}_{2(\text{т})}) = \frac{\Delta H_{\text{r}1}^0 + \Delta H_{\text{r}2}^0 + \Delta H_{\text{r}3}^0}{1} =$$

$$= -635,6 - 285,84 - 65,06 = -986,5 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 3. Определите тепловой эффект реакции синтеза акриловой кислоты при 298 К:



если известны стандартные теплоты сгорания веществ, участвующих в химической реакции:

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0(\text{CH}_3\text{CH}_{(\text{г})}) = -1299,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0(\text{CO}_{(\text{г})}) = -282,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 0;$$

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}) = -1370 \text{ кДж/моль}.$$

Р е ш е н и е. По второму следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{сгор}}^0 &= \Delta H_{\text{сгор}}^0(\text{CH}_3\text{CH}_{(\text{г})}) + \Delta H_{\text{сгор}}^0(\text{CO}_{(\text{г})}) + \\ &+ \Delta H_{\text{сгор}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta H_{\text{сгор}}^0(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}) = \\ &= 1 \cdot (-1299,6) + 1 \cdot (-282,5) + 1 \cdot 0 - 1 \cdot (-1370) = -212,1 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$\Delta H_{\text{сгор}}^0 < 0$, следовательно, прямая реакция – экзотермическая.

Как показывает опыт, большинство экзотермических ($\Delta H_{\text{сгор}}^0 < 0$) реакций протекает самопроизвольно. Однако условие $\Delta H_{\text{сгор}}^0 < 0$ не может быть единственным критерием самопроизвольного течения химических реакций, так как существуют самопроизвольные эндотермические реакции, у которых $\Delta H_{\text{сгор}}^0 > 0$, например, растворение некоторых солей ($\text{KCl} \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$) в воде.

Следовательно, кроме уменьшения энтальпии системы (энтальпийного фактора) имеется другая движущая сила самопроизвольного процесса. Такой силой является стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотичному движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, получившая название энтропии.

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц.

Напротив, процессы, в которых упорядоченность системы возрастает, сопровождаются уменьшением энтропии.

Изменение энтропии системы в результате химической реакции, идущей при стандартных условиях, равно:

$$\Delta S_{\text{с.д.}}^0 = \sum n_j \cdot S_{\text{с.д.}}^0 j - \sum n_i \cdot S_{\text{с.д.}}^0 i$$

продуктов
исходных
реакции
веществ

Пример 4. Не производя вычислений, предскажите знак изменения энтропии реакции



Подтвердите свои рассуждения расчетом.

В данной реакции из двух молей твердого вещества графита и трех молей газообразного водорода образуется один моль газообразного вещества этана, следовательно, $\Delta S_{\text{с.д.}}^0 < 0$.

Рассчитаем изменение энтропии реакции



при стандартных условиях. Энтропии образования веществ, участвующих в химической реакции (прил. 3):

$$\Delta S_{\text{с.д.}}^0 (\text{C}_{(\text{графит})}) = 5,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K});$$

$$\Delta S_{\text{с.д.}}^0 (\text{H}_{2(\text{г})}) = 130,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K});$$

$$\Delta S_{\text{с.д.}}^0 (\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}) = 229,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{с.д.}}^0 &= \Delta S_{\text{с.д.}}^0 (\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}) - 2\Delta S_{\text{с.д.}}^0 (\text{C}_{(\text{графит})}) - 3\Delta S_{\text{с.д.}}^0 (\text{H}_{2(\text{г})}) = \\ &= 229,5 - 2 \cdot 5,7 - 3 \cdot 130,6 = -173,7 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{с.д.}}^0 < 0$, следовательно, прямая реакция идет с уменьшением беспорядка.

Таким образом, направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов:

- 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей энтальпией (энтальпийный фактор);
- 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния (энтропийный фактор).

Термодинамической функцией, позволяющей учесть влияние обеих тенденций, является *энергия Гиббса*.

Энергия Гиббса G характеризует возможность самопроизвольного протекания реакции.

Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой соотношением $G = H - TS$. Для изобарно-изотермических процессов изменение энергии Гиббса определяется выражением:

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

При стандартных условиях энергию Гиббса рассчитывают по формулам, аналогичным для расчета энтальпии и энтропии:

$$\Delta G_{\text{о.д}}^0 = \sum_{\substack{\text{продуктов} \\ \text{реакции}}} n_j \cdot \Delta G_{\text{и.д}}^0 j - \sum_{\substack{\text{исходных} \\ \text{веществ}}} n_i \cdot \Delta G_{\text{и.д}}^0 i$$

В условиях, отличных от стандартных, $\Delta G_{\text{о.д}}$ рассчитывают так:

1. Вычисляют $\Delta H_{\text{о.д}}^0$ в стандартных условиях по какому-либо одному следствию из закона Гесса.
2. Рассчитывают $\Delta S_{\text{о.д}}^0$ в стандартных условиях и переводят в кДж/К.
3. Выражают температуру в Кельвинах и подсчитывают $\Delta G_{\text{о.д}}$ по формуле

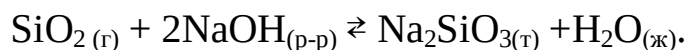
$$\Delta G_{\text{о.д}} = \Delta H_{\text{о.д}}^0 - T \Delta S_{\text{о.д}}^0.$$

Химические реакции могут самопроизвольно протекать только в том направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

Температуру, при которой $\Delta G^0 = 0$, называют температурой начала реакции. При этой температуре и прямая и обратная реакция равновероятны:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

П р и м е р 5. По величине изменения энергии Гиббса определите, возможна ли следующая реакция при стандартных условиях:



Можно ли выпаривать щелочь в стеклянном сосуде?

Р е ш е н и е. Для вычисления значения $\Delta G_{0,\delta}^0$ из справочника определяем стандартные энергии Гиббса образования веществ, т.е. $\Delta G_{1\acute{a}\delta}^0$ при реакции образования одного моля вещества из простых веществ.

$$\Delta G_{1\acute{a}\delta}^0(\text{SiO}_{2(\text{r})}) = -803,75 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{1\acute{a}\delta}^0(\text{NaOH}_{(\text{p-p})}) = -419,5 \text{ кДж/моль};$$

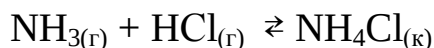
$$\Delta G_{1\acute{a}\delta}^0(\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{r})}) = -1427,8 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{1\acute{a}\delta}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -237,5 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta G_{0,\delta}^0 &= (\Delta G_{1\acute{a}\delta}^0(\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{r})}) + \Delta G_{1\acute{a}\delta}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})) - (\Delta G_{1\acute{a}\delta}^0(\text{SiO}_{2(\text{r})}) + \\ &+ \Delta G_{1\acute{a}\delta}^0(\text{NaOH}_{(\text{p-p})})) = (-1427,8 - 237,5) - (-803,75 - 2 \cdot 419,5) = \\ &= -22,55 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$\Delta G_{0,\delta}^0 < 0$, следовательно, при стандартных условиях прямая реакция возможна. Выпаривать щелочь в стеклянной посуде нельзя, так как оксид кремния (IV) и гидроксид натрия реагируют между собой.

П р и м е р 6. Вычислите изменение энергии Гиббса при температуре 27 °С и определите возможность протекания химической реакции



по значениям стандартных теплот образования и энтропий веществ, участвующих в реакции.

Вещество	$\text{NH}_{3(\text{r})}$	$\text{HCl}_{(\text{r})}$	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$
$\Delta H_{1\acute{a}\delta}^0$, кДж / моль	-46,2	-92,3	-315,4
$S_{\text{обр}}$, Дж / (моль · К)	192,5	186,7	94,8

Р е ш е н и е.

Изменение энергии Гиббса в химической реакции при температуре T вычисляем по уравнению

$$\Delta G = \Delta H^0 + T\Delta S^0.$$

Тепловой эффект химической реакции определяем по первому следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{о.д}}^0 &= \Delta H_{\text{í.á.д}}^0(\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}) - \Delta H_{\text{í.á.д}}^0(\text{NH}_{3(\text{г})}) - \Delta H_{\text{í.á.д}}^0(\text{HCl}_{(\text{г})}) = \\ &= -315,4 - (-46,2) - (-92,3) = -178,9 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{о.д}}^0 &= \Delta S_{\text{í.á.д}}^0(\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}) - \Delta S_{\text{í.á.д}}^0(\text{NH}_{3(\text{г})}) - \Delta S_{\text{í.á.д}}^0(\text{HCl}_{(\text{г})}) = \\ &= 94,6 - 192,5 - 186,7 = -284,6 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К.}\end{aligned}$$

Температура в Кельвинах $T = 27 + 273 = 300 \text{ К}$.

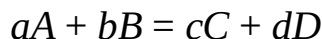
$$\Delta G_{\text{о.д}}^0 = \Delta H_{\text{о.д}}^0 - T \Delta S_{\text{о.д}}^0 = -178,9 - 300 \cdot (-284,6 \cdot 10^{-3}) = -91,5 \text{ кДж.}$$

$\Delta G_{\text{о.д}}^0 < 0$, следовательно, при температуре 27°C протекание реакции в прямом направлении возможно.

Энергия Гиббса равновесной химической реакции связана с константой равновесия следующим соотношением:

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_{\text{равн}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; $K_{\text{равн}}$ – константа равновесия, которую мы будем выражать через равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции (в моль/л):



$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Если произвести подстановки констант и выразить натуральный логарифм через десятичный, то:

$$\Delta G = -19,14 \cdot 10^{-3} T \lg K_{\text{равн}}.$$

Часто соотношение используют для определения таких констант химических веществ, как произведение растворимости мало-растворимого соединения, константы устойчивости комплексного соединения или константы диссоциации слабого электролита. Для этого записывают уравнение соответствующего процесса, рассчитывают для него ΔG^0 , а затем и $K_{\text{равн}}$ и по формулам:

$$K_{\text{равн}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \text{ или } K_{\text{равн}} = 10^{-\frac{\Delta G^0}{19,14 RT}}$$

Пример 7. При какой температуре наступит равновесие в системе



Какое из веществ в этой системе является более сильным окислителем: хлор или кислород и при каких температурах?

Решение. В справочной таблице находим стандартные энтропии образования веществ и рассчитываем $\Delta S_{\text{с.с.}}^0$:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{с.с.}}^0 &= 2 S_{\text{обр}}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) + 2 S_{\text{обр}}^0 (\text{Cl}_{2(\text{r})}) - 4 S_{\text{обр}}^0 (\text{HCl}_{(\text{r})}) - S_{\text{обр}}^0 (\text{O}_{2(\text{r})}) = \\ &= 2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 222,9 - 4 \cdot 186,8 - 205,04 = -129 \text{ Дж/К} = \\ &= -129 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К.} \end{aligned}$$

Температуру, при которой наступит химическое равновесие, рассчитаем по формуле:

$$\begin{aligned} T_{\text{равн}} &= \frac{\Delta H_{\text{с.с.}}^0}{\Delta S_{\text{с.с.}}^0} \\ T_{\text{равн}} &= \frac{-114,42 \text{ кДж}}{129 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К}} = 887 \text{ К.} \end{aligned}$$

Итак, равновесие наступает при 887 К, ниже этой температуры прямой реакции меньше нуля, и преобладает прямая реакция; кислород – более сильный окислитель.

Выше 887 К и преобладает обратная реакция; более сильный окислитель – хлор.

Пример 8. Рассчитайте константу равновесия реакции диссоциации уксусной кислоты в стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$):



Решение.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{с.с.}}^0 &= \Delta G_{\text{с.с.}}^0 (\text{H}^+) + \Delta G_{\text{с.с.}}^0 (\text{CH}_3\text{COO}^-) - \Delta G_{\text{с.с.}}^0 (\text{CH}_3\text{COOH}) = \\ &= (0 - 377) - (-404) = -27 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

$$K_{\text{равн}} = e^{-\frac{\Delta G_{\text{с.с.}}^0}{RT}} = e^{-\frac{-27 \cdot 1000 \text{ Дж}}{8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \cdot 298 \text{ К}}} = e^{-10,903} = 1,84 \cdot 10^{-5}.$$

$K_{\text{равн}} \ll 1$, следовательно, равновесие процесса диссоциации сильно смещено в сторону исходных веществ.

Пример 9. ΔG и $\Delta H_{0,8}^0$ для реакции гидролиза АТФ: $\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} = \text{АДФ} + \text{Ф}_\text{н}$ равны $-30,90$ и $-20,08$ кДж/моль, соответственно. Какова $\Delta S_{0,8}^0$ для реакции, протекающей при 277 K ?

Решение.

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

При 310 K получим:

$$-30,99 = -20,08 - 310 \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^0 = \frac{-30,99 + 20,08}{-310} = +3,52 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}.$$

$$\text{При } 277 \text{ K } \Delta G = -20,08 - 277 \cdot 3,52 \cdot 10^{-2} = -29,83 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Пример 10. При полном окислении 1 моль глюкозы высвобождается $2872,3$ кДж свободной энергии. Рассчитайте процент аккумулированной в АТФ энергии, если известно, что сопряженно с процессом окисления одной молекулы глюкозы синтезируется 35 молекул АТФ, учитывая, что свободная энергия гидролиза АТФ составляет $32,5$ кДж.

Решение.

$$32,5 \text{ кДж} \cdot 35 = 1137,5 \text{ кДж};$$

$$1137,5 \text{ кДж составит } x \%,$$

$$2872 \text{ кДж} - 100 \%,$$

$$\text{следовательно } x = \frac{1137,5 \cdot 100}{2872,3} = 39,6 \%.$$

Лабораторная работа «Химическая термодинамика»

Оборудование: калориметрическая установка, стеклянная трубка.

Реагенты: растворы хлороводородной кислоты, гидроксида натрия, кристаллы хлорида аммония, растворы хлорида калия, иодида калия и железа(III).

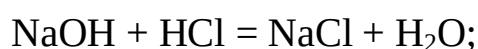
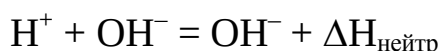
Порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение теплоты нейтрализации сильного основания сильной кислотой.

Для проведения эксперимента воспользуйтесь калориметрической установкой. Она состоит из калориметрического стакана,

вставленного в наружный стакан. Во избежание потерь теплоты через стенки калориметрический сосуд и внешний стакан не должны соприкасаться. Для этого между ними помещают пробковые прокладки. Калориметрический стакан имеет крышку, в которую через отверстия вставлены термометр, мешалка и воронка для внесения веществ в стакан.

Установлено, что нейтрализация одного моля эквивалентов любой сильной кислоты любым сильным основанием в разбавленных растворах всегда сопровождается экзотермическим эффектом ($\Delta H_{\text{нейтр}}$), равным 57,015 кДж. Это объясняется тем, что в разбавленных растворах реакция нейтрализации сводится лишь к образованию молекул воды из ионов H^+ и OH^- , например:



Приготовьте 200 мл 0,25 н. раствора NaOH (KOH) и 15 мл 5 н. раствора HCl (HNO₃). Внесите в калориметрический стакан приготовленный раствор щелочи и отмерьте температуру с точностью до 0,1 °С. Измерьте температуру кислоты с той же точностью. Затем раствор кислоты влейте через воронку в калориметрический стакан при работающей мешалке. Отметьте максимальную температуру, которую покажет термометр после сливания растворов.

Для вычисления теплоты нейтрализации данной реакции выполните следующие расчеты:

1. Определите теплоемкость калориметрической системы по уравнению

$$C_{\text{кал.сист.}} = 0,764m_1 + C_p m_2,$$

где C_p – удельная теплоемкость раствора, равная 4,19 Дж/(г град); 0,754 Дж/(г град) – теплоемкость стекла; m_1 и m_2 – массы стаканов и растворов соответственно (г).

2. Вычислите количество теплоты, выделившейся в результате нейтрализации:

$$\Delta H_1 = C_{\text{кал.сист.}} \Delta t$$

$$\Delta t = (t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}})$$

3. Определите теплоту, которая выделяется при нейтрализации 1 моля эквивалентов сильного основания. Поскольку был взят раствор основания с концентрацией 0,25 н., то в 1000 мл раствора со-

держится 0,25 моль эквивалентов основания, а в 200 мл раствора – 0,05 моль эквивалентов.

Столько же молей эквивалентов кислоты (или молей кислоты, так как кислота одноосновная) прореагировало полностью; при этом выделилось количество теплоты ΔH_1 . Тогда при нейтрализации 1 моль эквивалентов основания (или 1 моль, так как основание однокислотное) выделится

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H_1 / 0,05$$

4. Сравните опытное и теоретическое значение $\Delta H_{\text{нейтр}}$, вычислите (в %) относительную ошибку.

Опыт 2. Термическое разложение и образование хлорида аммония. В пробирку с газоотводной трубкой внесите щепотку хлорида аммония. Пробирку осторожно нагрейте. Наблюдайте последовательное исчезновение на дне пробирки и появление на холодных стенках пробирки и газоотводной трубки белого осадка.

Вычислите значения $\Delta H_{\text{с.д.}}$, $\Delta G_{\text{с.д.}}$, $\Delta S_{\text{с.д.}}$ для реакции



Как влияет температура на направление рассматриваемого процесса?

Опыт 3. Определение направления химической реакции. В две пробирки налейте по 2 мл раствора хлорида железа(III) и добавьте по 1 мл 5 %-х растворов иодида и хлорида калия. Рассчитайте изменение энергии Гиббса для данных химических реакций. Объясните наблюдаемые явления.

Задания для самостоятельной работы

1. Вычислить изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) реакции (А) при стандартных условиях. На основании значения изобарно-изотермического потенциала определите, возможно ли протекание данной реакции самопроизвольно. Определите константу равновесия и температуру, при которой наступит равновесие при условии, что тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры. Определите, в каком направлении сместится равновесие при повышении температуры и давления. Теплоту образования и энтропию веществ при стандартных условиях возьмите в справочной литературе.

1	$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$
2	$4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{Cl}_{2(\text{r})}$
3	$\text{S}_{(\text{помб})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} = \text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$
4	$2\text{N}_{2(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{NH}_{3(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})}$
5	$4\text{NO}_{(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{NH}_{3(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{пар})}$
6	$\text{S}_{(\text{помб})} + 2\text{CO}_{2(\text{r})} = \text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{CO}_{(\text{r})}$
7	$\text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = \text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
8	$2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{SO}_{2(\text{r})} = \text{S}_{(\text{помб})} + 2\text{CO}_{2(\text{r})}$
9	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
10	$\text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} = \text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
11	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$
12	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$
13	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} = \text{CS}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})}$
14	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$
15	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{r})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{2(\text{к})}$
16	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})}$
17	$8\text{Al}_{(\text{к})} + 3\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} = 9\text{Fe}_{(\text{к})} + 4\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$
18	$\text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} = \text{PCl}_{5(\text{r})}$
19	$\text{N}_{2(\text{r})} + 2\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$
20	$\text{CH}_{4(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})}$
21	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})}$
22	$2\text{NO}_{2(\text{r})} = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})}$

З а н я т и е № 2

Химическая кинетика

Вопросы для подготовки

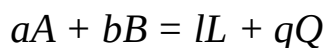
1. Скорость гомогенной и гетерогенной химической реакции.
2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
3. Закон действующих масс, константа скорости химической реакции; период полупревращения и период полураспада.
4. Порядок и молекулярность реакции, кинетические уравнения химических реакций 0–3 порядков.
5. Температурный коэффициент скорости реакции.
6. Уравнение Аррениуса, энергия активации.
7. Связь между энтальпией реакции и энергией активации прямой и обратной реакций.

Теоретические основы

Понятие скорости химической реакции

Любая термодинамически разрешенная химическая реакция должна быть обусловлена определенными факторами, от которых зависят скорость и стадийность (механизм) ее протекания. **Скорость** и **механизм** химических процессов составляют основу **химической кинетики**. Формальная кинетика позволяет количественно описать ход химического процесса во времени при постоянной температуре в зависимости от концентрации реагирующих веществ и их фазового состава.

Скорость гомогенной химической реакции определяется по изменению концентрации любого из реагирующих веществ в единицу времени. Обычно концентрации выражают в моль/л, а время в секундах. Например, скорость реакции

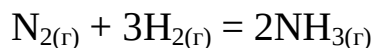


может быть, с одной стороны, определена по убыли веществ A или B , а с другой стороны, по приращению продуктов реакции L и Q . Поскольку все вещества этой реакции взаимодействуют в стехиометрических соотношениях, то скорость реакции может быть выражена через изменение концентрации любого реагента. Другими словами, при фиксированной температуре скорость гомогенной ре-

акции V_i определяется убылью или приращением концентрации реагента C_i за бесконечно малое время $d\tau$:

$$V_i = \pm \frac{dC_i}{d\tau}. \quad (1)$$

Так, скорость реакции



может быть выражена соотношением:

$$V = -\frac{d[N_2]}{d\tau} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{d\tau}. \quad (2)$$

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс

Скорость реакции в момент τ – мгновенная скорость V_τ – подчиняется **закону действующих масс**, который был экспериментально открыт и теоретически обоснован в середине XIX столетия и получил свое название от термина «действующая масса» – синонима современного понятия «концентрация».

Рассмотрим взаимодействие молекулы A с молекулой B в некотором объеме.

Пусть реакция происходит в некоторой точке через предшествующее взаимодействию столкновение. Если молярные концентрации веществ A и B выразить через их символы в квадратных скобках, то вероятность нахождения вещества A в точке столкновения будет пропорциональна $[A]$, т. е. $\omega_A = \alpha[A]$. Вероятность ω_B нахождения вещества в этой точке равна $\omega_B = \beta[B]$, а вероятность их одновременного присутствия в точке столкновения равна произведению $\omega_A \cdot \omega_B = \alpha[A] \cdot \beta[B]$. Поскольку только часть столкновений приводит к химической реакции, то скорость реакции образования AB равна:

$$V = \gamma \alpha[A] \beta[B] = \gamma \beta \alpha[A][B]. \quad (3)$$

Обозначив

$$\gamma \alpha \beta = k, \quad (4)$$

получаем для реакции $A + B$:

$$V_{AB} = k[A][B] \quad (5)$$

Коэффициент пропорциональности называют **константой скорости**. Очевидно, для реакции $aA + bB$, т.е. для a молей вещества A и b молей вещества B ЗДМ формально запишется в виде

$$V_{AB} = k[A]^a[B]^b. \quad (6)$$

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов. Это определение относится к гомогенным реакциям, протекающим в одну стадию. Если реакция гетерогенная (реагенты находятся в разных агрегатных состояниях), то в уравнение ЗДМ входят только газообразные реагенты и вещества, находящиеся в растворе, а твердые исключаются, оказывая влияние только на константу скорости k .

Константа скорости k численно равна скорости, если концентрации реагентов постоянны и равны единице (1 моль/л).

Закон действующих масс, безусловно, выполняется только для элементарных химических реакций, протекающих в одну стадию. В других случаях фактическая и вычисленная по закону действующих масс скорости совпадают редко.

Молекулярность и порядок химических реакций

Молекулярность реакции – это минимальное число молекул, участвующих в элементарном химическом процессе. По молекулярности элементарные химические реакции делятся на: мономолекулярные ($A \rightarrow$), бимолекулярные ($A + B \rightarrow$ или $2A \rightarrow$) и тримолекулярные реакции (встречаются чрезвычайно редко). Если реакция протекает последовательно через несколько гомогенных или гетерогенных элементарных стадий, то суммарная скорость всего процесса определяется самой медленной его стадией (лимитирующей), а молекулярность заменяется порядком реакции – формальным показателем при концентрации реагирующих веществ. Поэтому весь процесс в целом лучше характеризует **порядок реакции**. Кинетическое уравнение реакции только для элементарных стадий совпадает с выражением ЗДМ. В этих случаях молекулярность и порядок реакции совпадают, хотя и не всегда. Так, при избытке одного из компонентов элементарной реакции $A + B$ ($A \gg B$) скорость реакции будет практически зависеть от изменения концентрации вещества B ($A = \text{const}$), поэтому порядок бимолекулярной реакции понижается до первого. Аналогично тому, что скорость реакции может характе-

ризоваться по любому веществу, участвующему в реакции, для реакции $aA + bB \rightarrow$ кинетические уравнения по веществу A и веществу B выглядят соответственно

$$V_A = kC_a^x \quad \text{è} \quad V_B = kC_b^y, \quad (7)$$

а общее кинетическое уравнение:

$$V_A = kC_a^x \cdot kC_b^y = kC^z. \quad (8)$$

Здесь $z = x + y$ – общий порядок реакции. Запишем кинетическое уравнение в дифференциальной форме для разных исходных реагентов:

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^z. \quad (9)$$

Разделение переменных и интегрирование в пределах от нуля до τ дает, приведенные в табл. 1, уравнения для реакций первого, второго и третьего порядков.

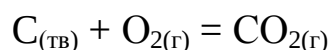
Таблица 1

Кинетические уравнения и период полупревращения реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Размерность константы скорости	Период полупревращения
0	$k = \frac{1}{\tau}(C_0 - C_\tau)$	[моль/(л · с)]	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$
1	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}$	[с ⁻¹]	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$
2	$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right)$	[л · моль ⁻¹ · с ⁻¹]	$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k_2}$
3	$k_3 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$	[л ² · моль ⁻² · с ⁻¹]	$\tau_{1/2} = \frac{3}{C_0^2 k_3}$

Порядок реакции, особенно гетерогенной, может быть не только целочисленным (в том числе и нулевым), но и дробным. Нулевой порядок реакции указывает на постоянство скорости во времени.

Для гетерогенной реакции



можно создать концентрационные условия, при которых порядок реакции будет меняться в пределах от нуля до единицы. Действительно, при больших парциальных давлениях кислорода P_{O_2} в при-

поверхностном слое твердого углерода большой концентрационный градиент способствует практически мгновенному восполнению про-реагировавшего кислорода. Следствием этого оказывается постоянство скорости реакции по кислороду, поскольку $C_{O_2} \approx \text{const}$. Поэтому реакция горения углерода будет в этих условиях подчиняться кинетическому уравнению нулевого порядка. При уменьшении парциального давления кислорода, начиная с некоторого P_{O_2} скорость реакции будет соответствовать кинетическому уравнению первого порядка $\frac{dc}{d\tau} = -KC_{O_2}$. При промежуточных давлениях кислорода порядок реакции изменяется в интервале от 0 до 1.

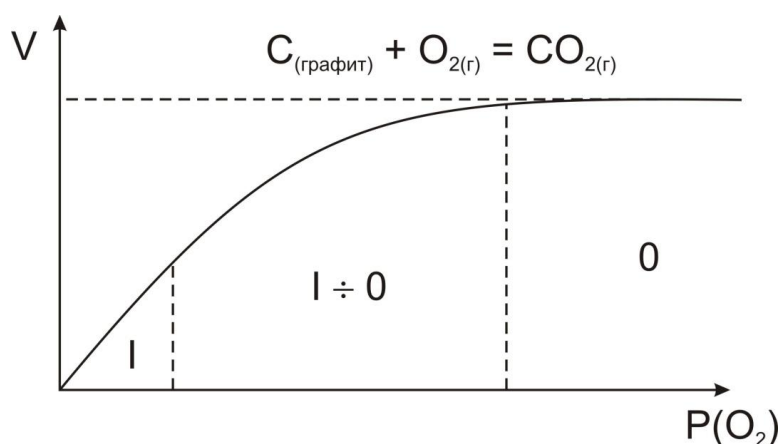


Рис. 1. Зависимость скорости химической реакции

$C_{(\text{графит})} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ от парциального давления кислорода

Влияние температуры на скорость реакции

При фиксированной температуре реакция возможна, если взаимодействующие молекулы обладают определённым запасом энергии. Аррениус эту избыточную энергию назвал **энергией активации**, а сами молекулы **активированными**.

По Аррениусу константа скорости k и энергия активации E_a связаны соотношением, получившим название уравнения Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (11)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Таким образом, при постоянной температуре скорость реакции определяет E_a . Чем больше E_a , тем меньше число активных молекул и тем медленнее протекает реакция. При уменьшении E_a скорость возрастает, а при $E_a = 0$ реакция протекает мгновенно.

Величина E_a характеризует природу реагирующих веществ и определяется экспериментально из зависимости $k = f(T)$. Записав уравнение (11) в логарифмическом виде и решая его для констант при двух температурах, находим E_a :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1} E_a; \quad (12)$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_{T_2} / k_{T_1})}{T_2 - T_1}. \quad (13)$$

Если $E_a = 50\text{--}100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, то из уравнения Аррениуса следует, что при изменении температуры реакции на 10 градусов ее скорость изменится в 2–4 раза. Это правило было эмпирически установлено Вант-Гоффом:

$$\gamma = \frac{k_{t \pm 10}}{k_t} = \pm(2 - 4) \quad (14)$$

$$\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{(t_2 - t_1)/10}, \quad (15)$$

$$\lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma, \quad (16)$$

где γ – температурный коэффициент скорости химической реакции.

Правило Вант-Гоффа имеет ограниченное применение, поскольку величина γ зависит от температуры, а вне области $E_a = 50\text{--}100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ это правило вообще не выполняется.

Многие каталитические реакции не подчиняются этому правилу, для большинства из них $\gamma < 2$. Почти все биохимические реакции осуществимы только в присутствии ферментов, следовательно, почти все они не подчиняются данному правилу. Кроме того, при увеличении температуры свыше определенного значения (45–50 °C) биохимические реакции резко замедляются, а затем останавливаются, что связано с инактивацией ферментов при высоких температурах.

На рис. 2 видно, что затрачиваемая на перевод начальных продуктов в активное состояние (активированный комплекс) энергия затем полностью или частично вновь выделяется при переходе к конечным продуктам. Разность энергий начальных и конечных продуктов определяет ΔH реакции, которая от энергии активации не зависит.

Таким образом, по пути из исходного состояния в конечное система должна преодолеть энергетический барьер. Только активные молекулы, обладающие в момент столкновения необходимым избытком энергии, равным E_a , могут преодолеть этот барьер и вступить в химическое взаимодействие. С ростом температуры увеличивается доля активных молекул в реакционной среде.

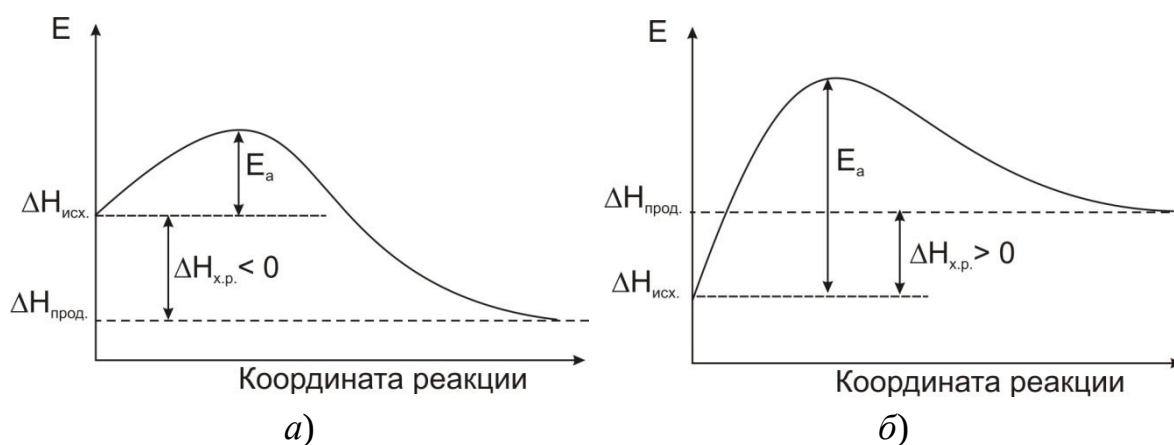


Рис. 2. Реакционный путь экзотермической (а) и эндотермической (б) реакций

Анализируя выражение (11), приходим к выводу, что существуют две принципиальные возможности ускорения реакции:

- а) увеличение температуры;
- б) снижение энергии активации.

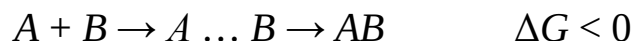
Катализ

Изменить величину E_a можно с помощью катализаторов. Вещества, принимающие участие, но не расходующиеся в процессе реакции, называются **катализаторами**. Само это явление называется **катализом**.

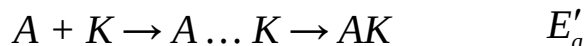
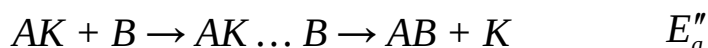
В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, или образует самостоятельную фазу, говорят о **гомогенном** или **гетерогенном** катализе. Механизм катали-

тического действия для них не одинаков, однако и в том и в другом случае происходит ускорение реакции за счет снижения E_a .

Так, медленно протекающая реакция



в присутствии катализатора идет с большей скоростью в две стадии:



т.е. образуются частицы промежуточного соединения AK (катализатора с реагентами), затем активный комплекс $AK \dots B$ и конечные продукты с регенерацией катализатора. Следовательно, каталитический путь оказывается кинетически более выгодным, чем прямое взаимодействие исходных веществ. Существует ряд специфических катализаторов – ингибиторов, снижающих скорость реакции.

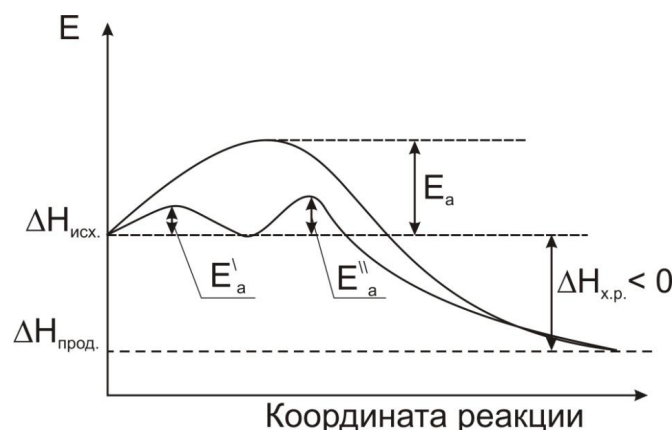


Рис. 3. Реакционный путь некаталитической $A + B \rightarrow AB$ реакции (верхняя кривая) и гомогенной каталитической реакции (нижняя кривая)

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора определяется формулой

$$\frac{V'}{V} = \frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}}$$

$$\frac{k'}{k} = e^{(E_a/RT - E'_a/RT)} = e^{\frac{1}{RT}(E - E'_a)} = e^{\frac{\Delta E_a}{RT}}$$

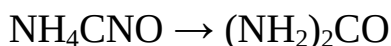
$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{\Delta E_a}{RT}$$

где V', k', E'_a – параметры каталитического процесса; V, k, E_a – некаталитического процесса.

Примеры решения задач

Определение порядка реакции по кинетическим данным

Пр и м е р 1. Определите порядок реакции



исходя из следующих данных:

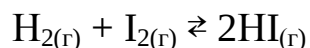
Исходная концентрация	c_0 , моль/л	0,10	0,20	0,40
Период полупревращения	$t_{0,5}$, ч	19,15	9,45	4,62

Р е ш е н и е. Анализ приведенных данных показывает, что с увеличением исходной концентрации период полупревращения уменьшается; такой характер зависимости свойствен реакциям второго порядка.

О т в е т. Реакция второго порядка.

Расчет скорости реакции по константе скорости реакции и концентрации

Пр и м е р 2. Константа скорости реакции



при 714 К равна 0,111 л / (моль · с).

В сосуд объемом 2 л ввели по 2 моль водорода и йода. Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда в реакционной смеси образуется 0,2 моль йодоводорода?

Р е ш е н и е. По условию задачи единицы измерения константы скорости реакции [концентрация⁻¹ · время⁻¹]. Следовательно, реакция образования газообразного йодоводорода из простых веществ является реакцией второго порядка.

Кинетическое уравнение скорости реакции второго порядка имеет вид:

$$v = kc(\text{H}_2)c(\text{I}_2)$$

Исходя из уравнения реакции, определим количество каждого реагента, необходимое для образования 0,2 моль йодоводорода.

Рассчитаем количество исходных реагентов, оставшееся к моменту времени, когда в реакционной смеси образуется 0,2 моль HI:

$$\nu(\text{H}_2)_{\text{вст}} = \nu(\text{I}_2)_{\text{вст}} = 0,5 \quad \nu(\text{HI})_{\text{обр}} = 0,1 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{H}_2)_{\text{вст}} = \nu(\text{I}_2)_{\text{вст}} = 2 - 0,1 = 1,9 \text{ моль};$$

$$c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 1,9 : 2 = 0,95 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем скорость реакции:

$$\nu = 0,111 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с}) \cdot 0,95^2 \text{ моль}^2/\text{л}^2 = 0,1 \text{ моль/}(\text{л} \cdot \text{с}).$$

О т в е т. 0,1 моль/(л · с).

Расчет периода полупревращения
по кинетическому уравнению реакции первого порядка

П р и м е р 3. Концентрация пестицида диурона в пробе воды с pH7,0 была равна 0,07 ммоль/л. Вследствие протекающего гидролиза, через 2,5 месяца она стала равна 0,05 ммоль/л. Вычислите период полупревращения реакции гидролиза диурона. Температура пробы поддерживалась постоянной (18 °C).

Р е ш е н и е. Подставляя в кинетическое уравнение реакции первого порядка известные по условию задачи значения, получаем:

$$k = \frac{1}{2,5} \ln \frac{0,07}{0,05} = 0,135 \text{ мес}^{-1}.$$

Тогда:

$$t_{0,5} = \frac{0,69}{0,135} = 5,1 \text{ мес.}$$

О т в е т. 5,1 мес.

Расчет времени, необходимого для достижения
заданной концентрации и концентрации реагента
в заданный момент времени
по кинетическому уравнению реакции первого порядка

П р и м е р 4. Для проведения исследований были взяты равные массы двух радионуклидов: ^{137}Cs и ^{95}Zr . Какая часть радионуклида ^{137}Cs останется к тому моменту, когда 99 % радионуклида ^{95}Zr подвергнется распаду?

Р е ш е н и е. Воспользуемся уравнением первого порядка и выразим время:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_t},$$

где t – время, за которое распадается 99 % радионуклида ^{95}Zr .

Вычислим, какая часть радионуклида ^{137}Cs останется к тому моменту, когда 99 % ^{95}Zr подвергнется распаду.

По справочным данным

$$t_{1/2}(^{95}\text{Zr}) = 64 \text{ сут};$$

$$t_{1/2}(^{137}\text{Cs}) = 30,17 \text{ лет}.$$

$$k(^{95}\text{Zr}) = \frac{0,69}{64} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ сут}^{-1},$$

$$k(^{137}\text{Cs}) = \frac{0,69}{30,17} = 0,023 \text{ г}^{-1}.$$

Вычислим величину t , зная значение $k(^{95}\text{Zr})$:

$$t_{0,5} = \frac{1}{1 \cdot 10^{-2}} \ln \frac{100 \%}{1 \%} = 419 \text{ сут} = 1,15 \text{ г}$$

Применяя уравнение для реакции первого порядка в экспоненциальной форме, находим:

$$\frac{c_0(^{137}\text{Cs})}{c_t(^{137}\text{Cs})} = e^{kt},$$

$$\frac{c_0(^{137}\text{Cs})}{c_t(^{137}\text{Cs})} = e^{0,023 \cdot 115} = 1,03,$$

$$c_t(^{137}\text{Cs}) = 0,97 \text{ или } 97 \%.$$

О т в е т. Останется 97 % ^{137}Cs .

Расчет по кинетическому уравнению реакции первого порядка:
времени, необходимого для достижения заданной
концентрации; концентрации реагентов в заданный
момент времени; периода полупревращения

П р и м е р 5. Константа скорости гидролиза сахарозы при 25 °С равна $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$.

Рассчитайте:

а) время, за которое гидролизу подвергнется 10 % исходного количества сахарозы;

б) какая часть сахарозы подвергнется гидролизу через 5 суток;

в) период полупревращения реакции.

Р е ш е н и е. Рассматриваемая реакция является реакцией первого порядка, так как единицы измерения константы $[\text{время}^{-1}]$. Обозначим исходную массу сахарозы m_0 , а конечную массу m_t . К моменту времени t подвергнется гидролизу $0,1m$ сахарозы.

Тогда к моменту времени t останется

$$m_t = m - 0,1m = 0,9m$$

Для ответа на вопрос а) воспользуемся модифицированным уравнением для реакции первого порядка

$$\ln \frac{m_0}{m_t} = kt.$$

Выразим и вычислим величину t из этого уравнения:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{m_0}{m_t} = \frac{1}{3,2 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{0,1m}{0,9m} = 32,9 \text{ ч.}$$

Для ответа на вопрос б) преобразуем кинетическое уравнение к виду

$$\ln \frac{m_0}{m_t} = 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 120$$

$$\ln \frac{m_0}{m_t} = 0,384$$

$$m_0 / m_t = e^{0,384}$$

$$m_0 / m_t = 1,47$$

$$m_t = m_0 / 1,47 = 0,68m$$

Следовательно, за 5 суток в реакцию вступит $m - 0,68m = 0,32m$ сахарозы, т.е. 32 % от исходной массы.

Период полупревращения (вопрос в) рассчитаем по уравнению, приведенному для реакции первого порядка:

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 216 \text{ ч.}$$

О т в е т. 32,9 ч; 32 % сахарозы; 216 ч.

Расчет времени и константы скорости реакции при второй температуре с использованием энергии активации и кинетических параметров при первой температуре

П р и м е р 6. Разложение спазмолитина в растворе является реакцией первого порядка с энергией активации 75 кДж/моль. Период полупревращения при 20 °С равен 103 ч. Рассчитайте время, за которое разложится 25 % спазмолитина при 37 °С.

Р е ш е н и е. Пусть $t_1 = 20$ °С, а $t_2 = 37$ °С, т.е. $T_1 = 293$ К и $T_2 = 310$ К. Рассчитаем константу скорости k_1 при $T_1 = 293$ К по уравнению для периода полупревращения реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{0,69}{t_{0,5}} = \frac{0,69}{103} = 6,70 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}.$$

Константу скорости k_2 при $T_2 = 310$ К рассчитаем из уравнения Аррениуса.

Сначала вычислим значение $\ln(k_2/k_1)$:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{75 \cdot 17}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 293 \cdot 310} = 1,69.$$

Откуда

$$k_2/k_1 = e^{1,69} = 5,42$$

$$k_2 = 5,42 \cdot 6,7 \cdot 10^{-3} = 3,63 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}.$$

Рассчитаем время, за которое разложится 25 % спазмолитина при 37 °С:

$$t = \frac{1}{3,63 \cdot 10^{-2}} \cdot \ln(100/75) = 7,93 \approx 8 \text{ ч.}$$

О т в е т. 8 ч.

Расчет энергии активации по кинетическим данным при разных температурах

П р и м е р 7. Периоды полупревращения денатурации некоторого вируса равны: при 30 °С 5 ч, при 37 °С – $1,76 \cdot 10^{-2}$ ч. Денатурация описывается кинетическим уравнением первого порядка. Вычислите энергию активации процесса.

Р е ш е н и е. Известно, что для реакций первого порядка значение константы обратно пропорционально $t_{1/2}$, поэтому уравнение Аррениуса для двух температур можно представить следующим образом:

$$\ln \frac{t_{1/2(1)}}{t_{1/2(2)}} = \frac{E_a \Delta T}{T_1 T_2}.$$

Преобразуем это выражение относительно E_a :

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{\Delta T} \ln \frac{t_{0,5(1)}}{t_{0,5(2)}}.$$

Подставив в это выражение известные по условию задачи величины, получим

$$E_a = \frac{8,31 \cdot 303 \cdot 310}{7} \ln \frac{5}{1,76 \cdot 10^{-2}} = 630 \text{ кДж/моль}.$$

О т в е т. 630 кДж/моль.

Расчет энергии активации по температурному коэффициенту скорости реакции

П р и м е р 8. Вычислить энергию активации гидролиза этилацетата в щелочном растворе (10–45°С); $\gamma = 1,9$.

Р е ш е н и е. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры выражается приближенным правилом Вант-Гоффа. Представим уравнение Вант-Гоффа в логарифмической форме:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_2 - t_1}{10} \ln \gamma.$$

Выведем расчетную формулу для энергии активации:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \gamma}{10}.$$

Подставив в полученное выражение известные по условию задачи значения, вычислим:

$$E_a = \frac{8,31 \cdot 283 \cdot 318 \cdot \ln 1,9}{10} = 48\,001 \approx 48 \text{ кДж/моль.}$$

О т в е т. 48 кДж/моль.

Расчет температурного коэффициента скорости реакции по энергии активации

П р и м е р 9. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции разложения пероксида водорода (25–55 °С), $E_a = 75,4$ кДж/моль.

Р е ш е н и е. Температурный коэффициент рассчитаем по формуле выведенной в примере 8 с использованием уравнений:

$$\gamma = e^{10E_a / RT_1T_2}.$$

Подставляя известные по условию задачи значения в это уравнение, получаем:

$$\gamma = e^{10 \cdot 75\,400 / 8,31 \cdot 298 \cdot 328} = 2,5.$$

Анализ полученного ответа. Значение $\gamma = 2,5$ – реально возможно, так как, согласно правилу Вант-Гоффа, температурный коэффициент принимает значения от 2 до 4.

Сравнение констант скорости каталитической и некаталитической реакций с использованием значений энергии активации

П р и м е р 10. Оцените, во сколько раз возрастет скорость реакции разложения угольной кислоты при 310 К, если в присутствии карбоангидразы $E_a = 49$ кДж/моль, а без катализатора $E_a = 86$ кДж/моль.

Р е ш е н и е. Для того чтобы оценить эффективность работы катализатора, можно использовать Аррениуса, выведенное для реакции с участием катализатора и без него:

$$\ln \frac{k_{(\text{кат})}}{k_{(\text{некат})}} = \frac{\Delta E_a}{RT}.$$

Подставив известные по условиям задачи величины, получим:

$$\ln \frac{k_{(20^{\circ}\text{C})}}{k_{(10^{\circ}\text{C})}} = \frac{86\,000 - 49\,000}{8,31 \cdot 310} = 1,73 \cdot 10^6.$$

О т в е т. Катализатор увеличивает константу скорости в $1,73 \cdot 10^6$ раз.

Лабораторная работа «Скорость химических реакций»

Цель работы: определение зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, температуры и наличия катализатора.

Оборудование: пробирки, колбы, штатив с тремя бюретками и секундомер.

Реагенты: растворы серной кислоты, тиосульфата натрия, дистиллированная вода, оксид марганца (IV), раствор пероксида водорода (10–12 %).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

Изучение указанной зависимости проводят на реакции:



Выделение мельчайших частиц серы вызывает помутнение (опалесценцию) через некоторое время после сливания прозрачных растворов тиосульфата натрия и серной кислоты. В ходе эксперимента изменяют концентрацию только одного из реагирующих веществ – тиосульфата натрия путем разбавления дистиллированной водой. Таким образом, суть опыта состоит в определении при помощи секундомера времени появления опалесценции после сливания растворов тиосульфата натрия различной концентрации с раствором серной кислоты.

Провести опыт в следующей последовательности:

1. В соответствии с данными таблицы отмерить из бюретки в три пробирки указанное количество раствора тиосульфата натрия, при этом растворы во второй и третьей пробирках разбавить добавлением соответствующего количества дистиллированной воды. По-

ставить пробирки в штатив, отметить последовательность расстановки.

Объем, мл			Относительная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время появления опалесценции t , с	Скорость реакции в условных единицах $v = 1/t$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	H_2SO_4			
7,5	–	2,5	3		
5,0	2,5	2,5	2		
2,5	5,0	2,5	1		

2. В три чистые пробирки отмерить из бюретки по 2,5 мл серной кислоты и поставить в штатив.

3. Слить попарно по очереди приготовленные растворы тиосульфата натрия и серной кислоты и отсчитать время по секундомеру с момента сливания до начала появления опалесценции. Результаты записать в таблицу.

После проведения опыта следует:

- заполнить последнюю графу таблицы, рассчитав скорость реакции в условных единицах как величину, обратную времени появления опалесценции;
- записать выражение скорости проводимой реакции от концентрации реагирующих веществ в соответствии с законом действия масс;
- построить график зависимости скорости реакции v от концентрации тиосульфата натрия, выбрав удобный масштаб. Учесть значение скорости реакции при нулевой концентрации тиосульфата натрия.

Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры (исследуется на той же реакции, что и в опыте 1).

Провести опыт в следующем порядке:

1. В три пробирки налить по 2,5 мл тиосульфата натрия из бюретки; в три другие – по 2,5 мл раствора серной кислоты.

2. Измерить температуру раствора тиосульфата натрия в одной из пробирок с помощью термометра и записать ее в таблицу.

Объем, мл		Температура, °C	Время появления опалесценции, t , с	Скорость реакции в условных единицах $v = 1/t$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2SO_4			
2,5	2,5	Комнатная		
2,5	2,5	Комнатная + 10 °C		
2,5	2,5	Комнатная + 20 °C		

3. Слить вместе содержимое одной пары пробирок с тиосульфатом натрия и серной кислотой и отсчитать по секундомеру время до появления мути.

4. Вторую пару пробирок с реагентами нагреть в металлической емкости на плитке на 10° выше комнатной температуры и слить их содержимое, определяя время появления опалесценции.

5. Опыт с третьей парой пробирок провести при температуре на 20° выше комнатной.

Результаты опыта свести в таблицу.

По данным таблицы, исходя из уравнения Вант-Гоффа, рассчитать температурный коэффициент скорости реакции.

Построить график зависимости скорости химической реакции от температуры.

Опыт 3. Влияние катализатора на скорость химической реакции.

Влияние катализатора на скорость реакции изучается на примере реакции разложения перекиси водорода:



Провести опыт в следующем порядке:

1. Налить в пробирку приблизительно 2 мл раствора перекиси водорода.

2. Опустить в пробирку (но не в раствор!) тлеющую лучинку. Наблюдать, что происходит.

3. Поместить в пробирку несколько кристаллов оксида марганца (IV) и снова опустить тлеющую лучинку.

4. Объяснить наблюдаемые явления. Сделать вывод о влиянии катализатора на скорость реакции.

Вопросы для самостоятельной работы

Задачи на кинетические уравнения

1. Вычислите константу скорости реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$, если при концентрациях веществ А и В, равных соответственно 0,5 и 0,1 моль /л, ее скорость равна 0,005 моль / (л · мин).

2. Константа скорости гидролиза этилового эфира фенилаланина при рН 7,3 и $t = 20^{\circ}\text{C}$ в присутствии ионов меди равна $2,67 \cdot 10^{-3}$ с. Начальная концентрация эфира равна 0,2 моль/л. Чему

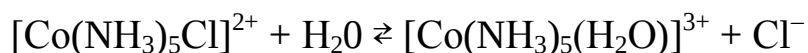
будет равна скорость реакции по истечении двух периодов полупревращения?

3. Константа скорости разложения хлорида фенилдиазония в воде при 50 °С равна 0,071 мин⁻¹. Сколько времени нужно нагревать раствор с начальной концентрацией, равной 0,03 моль/л, чтобы концентрация стала равна 0,0001 моль/л?

4. Для определения объема эритроцитарной массы используют препарат человеческих эритроцитов, меченный радионуклидом хром-51. Сколько времени должно пройти с момента ввода препарата в кровяное русло, чтобы в организме осталось 1/10 часть введенного изотопа хрома?

5. В 1952 г. в организм человека попал радионуклид стронций-90. В каком году его останется 40 %?

6. Период полупревращения реакции замещения лигандов, протекающей по уравнению



равен 82 ч. Вычислите, сколько времени необходимо для того, чтобы в реакцию вступило:

а) 10 %;

б) 90 % исходного соединения.

7. Период полупревращения гидролиза хлорофоса при рН = 8,0 и $t = 22$ °С равен 3,1 сут. Вычислите время, за которое:

а) в реакцию вступает 10 % исходного пестицида;

б) не вступившим в реакцию остается 10 % исходного количества пестицида.

8. При лечении онкологических заболеваний в опухоль вводят препарат, содержащий радионуклид иридий-192. Какая часть введенного радионуклида останется в опухоли через 10 сут?

9. Для проведения исследований были взяты равные массы двух радионуклидов: цезий-137 и цирконий-95. Какая часть циркония-95 останется к тому моменту, когда 2 % цезий-137 подвергнется распаду?

10. Минеральные воды Железноводска содержат повышенное количество радионуклида радона-222. Оцените, какая часть радионуклида ²²²Rn останется в организме через месяц после его поступления.

11. Во время аварии на Чернобыльской АЭС (апрель 1986) среди других радионуклидов произошел выброс цезия-137. Какая

часть попавшего в организм радионуклида осталась в настоящее время?

12. Период полупревращения некоторой реакции первого порядка равен 30 мин. Какая часть от первоначального количества вещества останется через час?

13. Константа скорости гидролиза пестицида фенурона при 18 °С и рН 8,8 равна $4,3 \cdot 10^{-6}$ мин. Исходная концентрация пестицида в пробе воды равна 0,05 моль/л. За какое время концентрация снизится до 0,01 моль/л?

14. Константа скорости гидролиза атропин-основания при 40 °С равна $0,316 \text{ с}^{-1}$. Массовая доля атропин-основания в растворе была равна 2,5 %. Спустя какое время значение массовой доли станет равным 0,1 %?

15. Гидролиз инсектицида в воде при 20 °С протекает с константой скорости $2,5 \text{ год}^{-1}$. Некоторое количество инсектицида было смыто в озеро, где его средняя концентрация составила 0,72 мкг/мл. Вычислите время, необходимое для уменьшения концентрации инсектицида в озере до 0,30 мкг/мл.

16. Константа скорости гидратации оксида углерода (IV) равна $0,03 \text{ с}^{-1}$, а константа скорости переноса протона от имидазольной группы 10 с^{-1} (при $t = 25 \text{ °С}$). У какой реакции период полупревращения будет больше и во сколько раз?

17. Константа скорости гидролиза аспирина при 25 °С составляет: при рН 2,5 = 0,001 ч, при рН 11 $k = 10 \text{ сут}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения реакции гидролиза аспирина при разных рН.

18. Скорости разложения оксида азота (V) при 25 °С равна $3,46 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Вычислите период полупревращения этой реакции.

19. Константа скорости инактивации пенициллина при 310 К равна $0,02 \text{ ч}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения этой реакции.

20. В реакции первого порядка уменьшение исходного вещества 20 % произошло за 15 мин. Рассчитайте период полупревращения этой реакции.

Задачи на расчет энергии активации

1. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 100 °С, если энергия активации реакции равна 125,5 кДж/моль?

2. Разложение некоторого лекарственного вещества в растворе является реакцией первого порядка с энергией активации 80 кДж/моль.

Период полупревращения при 20 °С равен 50 ч. Рассчитайте время, за которое разложится 15 % этого вещества при 37 °С.

3. Энергия активации некоторой реакции первого порядка равна 80 кДж/моль. При 25 °С за 10 мин вступает в реакцию 30 % вещества. Какая масса (в % от исходной) вещества вступает в реакцию за то же время при 45 °С?

4. Денатурация вируса – реакция первого порядка с энергией активации 630 кДж/моль. Период полупревращения при 30 °С равен 5 ч. Рассчитайте период полупревращения при 37 °С.

5. Константа скорости разложения некоторого вещества при 20 °С равна $2,89 \cdot 10^{-5}$ ч. Энергия активации составляет 96 кДж/моль. Рассчитайте период полупревращения при 40 °С.

6. При повышении температуры на 20 °С период полупревращения некоторой реакции первого порядка уменьшается в 6,25 раза. Чему равна энергия активации этой реакции в диапазоне температур 310–330 К?

7. Рассчитайте период полупревращения реакции при 313 К, если энергия активации реакции равна 50 кДж/моль, а константа скорости при 293 К равна $0,05 \text{ мин}^{-1}$.

8. Рассчитайте период полупревращения реакции при 350 К, если энергия активации реакции равна 75 кДж/моль, а константа скорости при 298 К равна $4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

9. Рассчитайте период полупревращения реакции при 77 °С, если энергия активации реакции равна 65 кДж/моль, а константа скорости при 37 °С равна $0,25 \text{ ч}^{-1}$.

10. Рассчитайте период полупревращения реакции при 67 °С, если энергия активации реакции равна 70 кДж/моль, а константа скорости при 320 К равна $3,45 \text{ с}^{-1}$.

11. Вычислите константу скорости реакции при 350 К, если энергия активации реакции первого порядка равна 65 кДж/моль, период полупревращения при 310 К составляет 15 с.

12. Константа скорости реакции разложения оксида азота (V) при 35 °С равна $8,76 \cdot 10 \text{ мин}^{-1}$, а при 45 °С – $2,99 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Вычислите энергию активации в указанном интервале температур.

13. Периоды полупревращения денатурации некоторого вируса равны: при 30 °С 5 ч, при 37 °С – $1,76 \cdot 10^{-2}$ ч. Вычислите энергию активации процесса.

14. Период полупревращения некоторой реакции первого порядка равен при 40 °С 1 мин 34 с. Константа скорости этой реакции при 20 °С равна $8,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}$. Вычислите энергию активации реакции.

15. Вычислите энергию активации гидролиза этилацетата в щелочном растворе в интервале от 10 до 45 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 1,9.

16. Вычислите энергию активации взаимодействия йода с водородом в газовой фазе в интервале от 283 до 293 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 2,5.

17. Вычислите энергию активации спиртового брожения глюкозы в растворе в интервале от 30 до 70 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 2,0.

18. Вычислите энергию активации окисления сульфата железа (II) хлоратом калия в среде серной кислоты в интервале от 10 до 32 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 2,4.

19. При повышении температуры с 15 до 25 °С период полупревращения некоторой реакции первого порядка уменьшается в 3,5 раза. Вычислите энергию активации этой реакции.

20. Константа скорости некоторой реакции при 10 °С равна 0,5 мин. Вычислите период полупревращения этой реакции при 35 °С (температурный коэффициент реакции равен 2).

З а н я т и е № 3

Химическое равновесие

Вопросы для подготовки

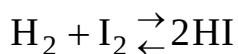
1. Химическое равновесие и константа химического равновесия.
2. Зависимость химического равновесия от температуры, давления и концентрации веществ. Принцип Ле-Шателье.
3. Уравнения изотермы, изобары и изохоры химической реакции.

Теоретические основы

Закон действующих масс для химического равновесия.
Константа равновесия

Химические реакции одновременно могут протекать в двух направлениях: в сторону образования продуктов реакции (вправо – прямая реакция) и в сторону превращения продуктов в исходные вещества (влево – обратная реакция). Вследствие химической обратимости реакции не доходят до конца. Так как скорость реакции прямо пропорциональна концентрации, то с течением времени скорость прямой реакции будет уменьшаться, а скорость обратной расти. Когда обе скорости сравниваются, наступит химическое равновесие. Химическое равновесие – динамическое, характеризуется постоянством равновесных концентраций (или парциальных давлений) всех участников реакции при постоянстве внешних условий и минимальном значении энергии Гиббса или энергии Гельмгольца.

Например, для реакции синтеза иодида водорода



скорости прямой и обратной реакции

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2},$$

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} c_{\text{HI}}^2.$$

При равновесии $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$, а концентрации становятся равновесными ([вещество]). Тогда

$$k_{\text{пр}} c'_{\text{H}_2} c'_{\text{I}_2} = k_{\text{об}} c'^2_{\text{HI}}$$

или

$$k_{\text{пр}} / k_{\text{об}} = c'^2_{\text{HI}} / (c'_{\text{H}_2} c'_{\text{I}_2}),$$

где $k_{\text{пр}}, k_{\text{об}}$ – константы скорости соответственно прямой и обратной реакции.

Эти величины не зависят от концентрации и при постоянной температуре являются постоянными. Поэтому их отношение есть некая постоянная величина K_c , называемая константой химического равновесия:

$$K_c = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{об}}} = \frac{c'^2_{\text{HI}}}{(c'_{\text{H}_2} c'_{\text{I}_2})}$$

В общем виде для реакции $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$

$$K_c = \frac{(c'_C)^{\nu_C} (c'_D)^{\nu_D}}{(c'_A)^{\nu_A} (c'_B)^{\nu_B}},$$

где c'_A, c'_B, c'_C, c'_D – равновесные концентрации участников реакции.

Константу K_c называют классической. В случае реальных систем концентрации заменяют на равновесные активности (a_i^p):

$$K_a = \frac{(a_C^p)^{\nu_C} (a_D^p)^{\nu_D}}{(a_A^p)^{\nu_A} (a_B^p)^{\nu_B}},$$

где K_a – термодинамическая константа химического равновесия. Константы химического равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления (p_i^p) или равновесные фугитивности (f_i^p) участников реакции, имеют вид:

$$K_p = \frac{(p_C^p)^{\nu_C} (p_D^p)^{\nu_D}}{(p_A^p)^{\nu_A} (p_B^p)^{\nu_B}},$$

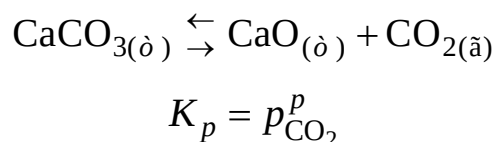
$$K_f = \frac{(f_C^p)^{\nu_C} (f_D^p)^{\nu_D}}{(f_A^p)^{\nu_A} (f_B^p)^{\nu_B}}$$

Данные уравнения выражают закон действующих масс: **отношение произведения равновесных активностей (концентраций) продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометри-**

ческим коэффициентам, к такому же произведению активностей (концентраций) исходных веществ при данной температуре есть величина постоянная, называемая константой химического равновесия.

Константы равновесия зависят от природы реагирующих веществ, температуры и не зависят от концентрации (K_c), активности (K_a), давления (K_p) и фугитивности (K_f).

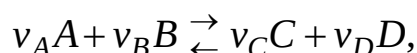
В случае гетерогенных реакций в выражение константы химического равновесия входят парциальные давления (или концентрации) только газообразных участников реакции. Парциальные давления и концентрации индивидуальных веществ в твердом и жидком состояниях принимают за единицу, так как их химические потенциалы постоянны. Например, для реакции



Уравнение изотермы химической реакции

Как указывалось выше, химическая реакция идет до установления равновесия. В зависимости от исходного состава реагирующих веществ самопроизвольно пойдет либо прямая, либо обратная реакция. Связать возможное направление реакции с исходным составом реагирующих веществ позволяет уравнение изотермы.

Уравнение изотермы для реакции



протекающей в газовой фазе при постоянных давлении и температуре и в условиях, отличных от равновесных имеет вид:

$$\Delta G_r = RT \left(\ln \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} - \ln K_p \right)$$

Аналогичным способом получают выражение изменения энергии Гельмгольца для процессов, протекающих при постоянном объеме и температуре:

$$\Delta F_r = RT \left(\ln \frac{c_C^{\nu_C} c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}} - \ln K_c \right)$$

Данные уравнения называют уравнениями изотермы химической реакции или уравнениями Я. Вант-Гоффа (1886). Они показывают зависимость между изменением термодинамического потенциала (ΔG_r или ΔF_r), константой химического равновесия (K_p или K_c) и условиями проведения реакции. Последние характеризуются первым членом в скобках. В него входят парциальные давления (концентрации) участников реакции в исходном состоянии, которые задаются произвольно. Второй член в скобках ($\ln K_p$ или $\ln K_c$) содержит эти величины в равновесном состоянии. При заданных внешних параметрах (p и T) они являются величинами постоянными.

По уравнению изотермы химической реакции можно рассчитать изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при соответствующих условиях, т.е. определить возможность, направление и предел протекания самопроизвольного процесса.

Чтобы самопроизвольно осуществлялась прямая реакция, изменение термодинамического потенциала (ΔG_r) должно быть отрицательным, а это возможно при условии

$$\ln \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} < \ln K_p$$

Если,

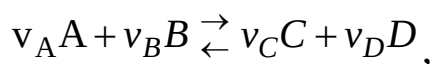
$$\ln \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} > \ln K_p,$$

то самопроизвольно пойдет обратная реакция.

При установлении равновесия

$$\ln \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} = \ln K_p$$

Если в момент смешения газов, вступающих в реакцию



парциальные давления (концентрации) каждого участника равны единице (все вещества вступают в реакцию в своих стандартных со-

стояниях), то уравнения изотермы превращаются в уравнения для энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в стандартных условиях:

$$\Delta G_r^0 = RT(\ln K_p)$$

$$\Delta F_r^0 = RT(\ln K_c)$$

Они характеризуют способность различных веществ вступать в химическое взаимодействие и не зависят от пути процесса, а определяются только природой веществ. Знак ΔG_r^0 и ΔF_r^0 указывает на направление самопроизвольного процесса. Чем более отрицательна величина, тем больше K_p (или K_c), тем глубже идет процесс.

При равновесии величины ΔG_r^0 и ΔF_r^0 равны нулю, т.е. дальнейшее самопроизвольное изменение в системе исключено.

При значениях $\Delta_r G^0$ находящихся в диапазоне от -30 кДж/моль до 30 кДж/моль, при изменении концентрации возможно изменение знака $\Delta_r G$ с минуса на плюс или наоборот. Такие реакции являются обратимыми. Им соответствуют значения констант равновесия, находящиеся в диапазоне от 10^{-5} до 10^5 . Значения констант, выходящие за пределы этого диапазона, соответствуют практически необратимым реакциям.

Зависимость константы химического равновесия от температуры.

Уравнения изохоры и изобары химической реакции

Химическое равновесие может смещаться при изменении внешних условий, т.е. является динамическим, что выражается в изменении константы химического равновесия. Уравнение, показывающее зависимость константы равновесия от температуры, получают из уравнений изотермы Вант-Гоффа и Гиббса-Гельмгольца.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

Данное уравнение называют уравнением изобары химической реакции.

Уравнение изохоры для изохорных процессов:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U_r}{RT^2}$$

В уравнениях изобары и изохоры величины $\frac{d \ln K_c}{dT}$ и $\frac{d \ln K_p}{dT}$ называют температурными коэффициентами логарифма константы

химического равновесия, т.е. изменением $\ln K_p$ и $\ln K_c$ с изменением температуры на единицу. В правую часть уравнений входит тепловой эффект химической реакции. Отсюда следует, что зависимость константы равновесия от температуры определяется знаком и величиной теплового эффекта реакции. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то $\Delta H_r = 0$; $\Delta H_r = 0$, $\frac{\Delta H_r}{RT^2} = 0$ и K_p не зависит от температуры (рис. 1).

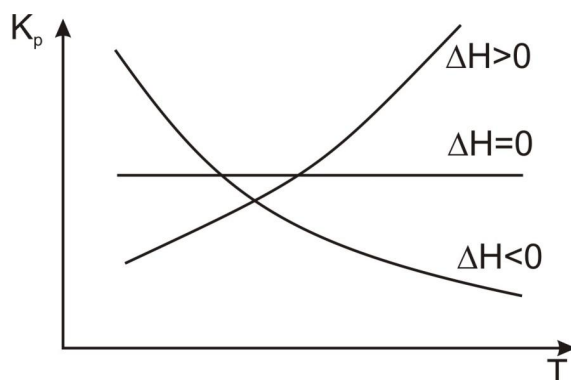


Рис. 1. Зависимость константы химического равновесия от температуры

Если реакция протекает с поглощением теплоты (эндотермически), то $\Delta H_r > 0$. Очевидно, что с ростом температуры будет увеличиваться константа равновесия. Экзотермические реакции протекают с выделением теплоты; для них $\Delta H_r < 0$, $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ и K_p уменьшается при увеличении температуры. Таким образом, уравнения изобары и изохоры позволяют качественно оценить зависимость константы равновесия от температуры. Для количественной оценки влияния температуры на константу равновесия уравнение изобары (изохоры) необходимо интегрировать в требуемом интервале температур $T_1 - T_2$, считая тепловой эффект в этом интервале температур постоянным:

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r}{RT^2} dT,$$

$$\ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H_r}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right].$$

Откуда

$$\ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H_r(T_2 - T_1)}{2,3RT_2T_1}$$

где $K_{p(T_2)}$ и $K_{p(T_1)}$ – константы равновесия при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Пользуясь последним уравнением, можно рассчитать константу равновесия при одной температуре, если известны тепловой эффект химической реакции и константа равновесия при другой температуре. Оно является приближенным. При точных расчетах необходимо учитывать зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Примеры решения задач

Расчет константы равновесия по изменению стандартной энергии Гиббса реакции; выяснение практической обратимости реакции в стандартном состоянии

Пример 1. Рассчитайте константу химического равновесия реакции гидролиза глицил-глицина при 310 К, если $\Delta G^0 = -15,08$ кДж/моль. Обратима ли практически данная реакция?

Решение. Константу химического равновесия находим по формуле:

$$\ln K = -\Delta_r G^0 / RT$$

или

$$K = e^{-\Delta_r G^0 / RT}$$

Подставляя известные по условию задачи величины, вычисляем:

$$K = e^{-(-15080 / 8.31) \cdot 310};$$

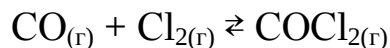
$$K = e^{5.85},$$

$$K = 349.$$

О т в е т. Константа равновесия гидролиза глицил-глицина равна 349. Реакция является обратимой, так как $10^{-5} < 349 < 10^5$.

Расчет по уравнению изотермы реакции; определение направления обратимой реакции в состоянии, отличающемся от стандартного

Пр и м е р 2. Для реакции



константа равновесия равна 6,386 при 600 °С.

В каком направлении будет протекать реакция, если в 1 л реакционной смеси находятся:

- а) 1 моль CO; 1 моль Cl₂ и 4 моль COCl₂;
- б) 1 моль CO; 1 моль Cl₂ и 8 моль COCl₂;
- в) 1 моль CO; 1,565 моль Cl₂ и 10 моль COCl₂.

Р е ш е н и е. При постоянном объеме концентрации газов пропорциональны их количествам, поэтому при расчете величины P_c , входящей в уравнение изотермы Вант-Гоффа, подставляем количества веществ:

$$P_c = \frac{n(\text{COCl}_2)}{n(\text{CO}) \cdot n(\text{Cl}_2)}$$

Рассчитаем величину P_c для каждого из трех случаев:

$$\text{а) } P_c = \frac{4}{1 \cdot 1} = 4;$$

$$\text{б) } P_c = \frac{8}{1 \cdot 1} = 8;$$

$$\text{в) } P_c = \frac{10}{1,565 \cdot 1} = 6,386.$$

Таким образом:

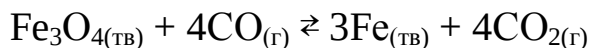
а) самопроизвольно будет протекать прямая реакция, так как $P_c < K$;

б) самопроизвольно будет протекать обратная реакция, так как $P_c > K$;

в) система находится в состоянии равновесия, так как $P_c = K$.

Расчет константы равновесия и стандартной энтальпии реакции
по двум константам при разных температурах
по уравнению изобары реакции

Пр и м е р 3. Константы равновесия реакции



при 1091 К и 1312 К равны 2,49 и 4,50 соответственно.

Рассчитайте:

- а) стандартную энтальпию реакции;
- б) константу равновесия реакции при 1200 К.

Р е ш е н и е. По уравнению изобары химической реакции при $T_1 = 1091$ К и $T_2 = 1312$ К рассчитаем

$$\text{а) } \Delta_r H^0 = \frac{R \cdot \ln(K_2 / K_1)}{(1/T_1 - 1/T_2)},$$

$$\Delta_r H^0 = \frac{8,31 \cdot \ln(4,5/2,49)}{(1/1091 - 1/1312)} = 31,9 \text{ кДж/моль};$$

б) примем $T_1 = 1091$ К, $T_3 = 1200$ К. Преобразуем уравнение изобары

$$\ln K_3 = \frac{\Delta_r H^0}{R} (1/T_1 - 1/T_3) + \ln K_1,$$

$$\ln K_3 = \frac{31900}{8,31} (1/1091 - 1/1200) + \ln 2,49,$$

откуда $K_3 = 3,43$.

О т в е т. $\Delta_r H^0 = 31,9$ кДж/моль; $K_{1200} = 3,43$.

Лабораторная работа «Химическое равновесие»

Цель работы: выяснение зависимости химического равновесия от концентрации реагирующих веществ; наблюдение обратимости смещения химического равновесия.

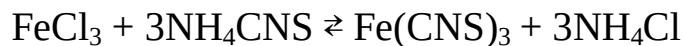
Реагенты: растворы FeCl_3 насыщенный и 0,02 н, растворы NH_4CNS – насыщенный 0,02 н, кристаллический NH_4Cl ; раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 М, H_2SO_4 (96 %), NaOH (30 % или 40 %).

Оборудование: колбы, пробирки.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Зависимость положения химического равновесия от концентрации реагирующих веществ.

В основе изучения этой зависимости лежит реакция:



Образующийся в результате реакции роданид железа окрашен в кроваво-красный цвет, в связи с чем интенсивность окраски позволяет судить о сдвиге химического равновесия.

Для определения зависимости следует:

1. Слить в одной пробирке растворы хлорида железа и роданида аммония.

2. Разлить полученный раствор в четыре пробирки.

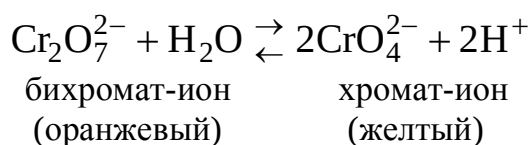
3. В одну пробирку добавить несколько капель концентрированного раствора хлорида железа, во вторую – несколько капель концентрированного раствора роданида аммония, в третью – несколько кристалликов хлорида аммония; четвертую пробирку оставить для сравнения.

4. Отметить изменение интенсивности окраски в пробирках по сравнению с контрольной. Результаты наблюдений свести в таблицу.

Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (ослабление или усиление)	Направление смещения равновесия (вправо, влево)

В конце опыта записать выражение константы химического равновесия исследуемой реакции. Объяснить полученные результаты с точки зрения принципа Ле-Шателье.

Опыт 2. Обратимость смещения химического равновесия. Хромат- и бихромат-ионы в водном растворе находятся в равновесии:



Изменение концентрации H^+ вызывает смещение этого равновесия.

Для проведения опыта следует:

1. Налить в пробирку 1 мл раствора $K_2Cr_2O_7$.
2. Добавить к раствору по каплям концентрированный раствор щелочи. Наблюдать изменение окраски.
3. К желтому раствору добавить по каплям концентрированную серную кислоту, наблюдать появление оранжевой окраски.
4. К оранжевому раствору прибавить щелочи и убедиться, что он снова становится желтым.

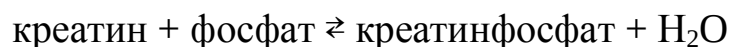
Объяснить наблюдаемые явления с точки зрения Ле-Шателье.

Вопросы для самостоятельной работы

1. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К для гидролиза сложноэфирной связи; $\Delta G^0 = -10,48$ кДж/моль.
2. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К для переноса ацетильной группы при гидролизе ацетилкофермента А, $\Delta G^0 = -34,36$ кДж/моль.
3. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К для реакции:



4. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К для реакции



$$\Delta G^0 = +29,33 \text{ кДж/моль}$$

5. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К для дегидратации лимонной кислоты с образованием *цис*-аковитовой кислоты, $\Delta G^0 = +8,36$ кДж/моль.
6. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К для гидратации *цис*-аконитовой кислоты с образованием изолимонной кислоты, $\Delta G^0 = -1,68$ кДж/моль.

7. Константа равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при 25°C равна $4,64 \cdot 10^{-3}$. В каком направлении будет идти реакция при следующих концентрациях веществ:

- а) $c(\text{NO}_2) = 0,05$ моль/л; $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0$ моль/л;
- б) $c(\text{NO}_2) = 0$ моль/л; $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,05$ моль/л;
- в) $c(\text{NO}_2) = 0,0107$ моль/л; $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,0246$ моль/л;
- г) $c(\text{NO}_2) = 0,0095$ моль/л; $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,046$ моль/л.

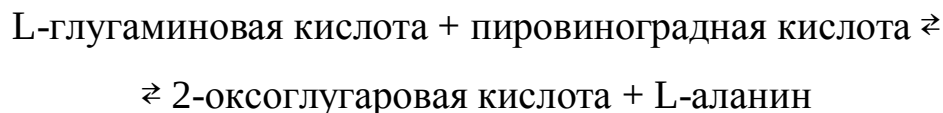
8. Константа равновесия реакции $\text{PCl}_{5(\text{г})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ при 250°C равна 2. В каком направлении идет реакция при следующих концентрациях:

$$c(\text{PCl}_3) = c(\text{PCl}_5) = 1 \text{ моль/л; } c(\text{Cl}_2) = 2 \text{ моль/л?}$$

9. Определите направление реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ (все газы) при 298 K при следующих концентрациях:

- а) $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,01$ моль/л; $c(\text{HI}) = 1,0$ моль/л;
- б) $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,1$ моль/л; $c(\text{HI}) = 0,01$ моль/л.

10. При 300 K константа равновесия реакции трансаминирования:



равна 1. В каком направлении будет идти реакция при следующих концентрациях: L-глутаминовая кислота и пируват по $0,00003$ моль/л; оксоглутаровая кислота и L-аланин по $0,005$ моль/л?

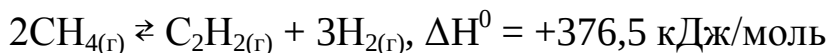
11. Константа равновесия реакции этерификации, протекающей между этанолом и уксусной кислотой, при 25°C равна 4. В каком направлении будет идти реакция при следующих концентрациях веществ:

- а) $c(\text{вода}) = c(\text{эфир}) = 2$ моль/л; $c(\text{кислота}) = 1$ моль/л; $c(\text{спирт}) = 0,05$ моль/л;
- б) $c(\text{вода}) = c(\text{эфир}) = c(\text{кислота}) = 2$ моль/л; $c(\text{спирт}) = 4$ моль/л.

12. Для реакции синтеза аммиака из простых веществ равновесные концентрации при некоторой температуре равны: аммиака 4 моль/л, азота 3 моль/л, водорода 9 моль/л. Каким будет направление процесса при концентрациях всех реагентов, равных 5 моль/л.

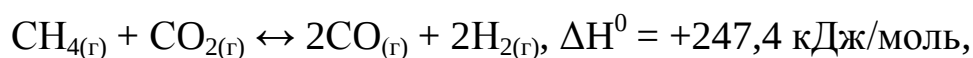
13. При 800 °С равновесные концентрации оксида серы (IV), кислорода и оксида серы (VI) составили 3 ммоль/л, 3,5 ммоль/л и 50 ммоль/л соответственно. При этой же температуре смешали в объеме 2 л по 0,05 моль каждого вещества. Увеличится или уменьшится концентрация оксида серы (VI) в системе по достижении состояния равновесия?

14. При 1500 °С константа равновесия реакции:



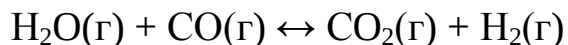
равна 1,5. Рассчитайте константу равновесия при 1700 °С.

15. Для реакции:



константа равновесия при 958 К равна 1. Рассчитайте константы равновесия при 900 К и 1000 К.

16. Для реакции



при 800 °С $K_p = 2,87$, а при 1000 °С $K_p = 1,39$. Вычислите стандартную энтальпию этой реакции по уравнению изобары.

17. Для реакции



при 127 °С $K_p = 33\,400$, а при 227 °С $K_p = 1520$. Вычислите стандартную энтальпию этой реакции в указанном температурном интервале.

З а н я т и е № 4

Комплексные соединения

Вопросы для подготовки

1. Понятие о комплексных соединениях; номенклатура комплексных соединений.
2. Центральный атом (комплексообразователь), лиганд, координационное число, дентатность лиганда, хелатные соединения.
3. Константа устойчивости и константа нестойкости комплексных соединений.

Теоретические основы

Общие понятия о комплексных соединениях

Сложные соединения (молекулы) во многих случаях построены таким образом, что в их составе часть атомов связана в группы, которые сохраняются при химических превращениях данного вещества. Как и отдельным атомам, группам может быть приписана определенная валентность. Эти группы могут быть подразделены на: простые или симплексные (от англ. *simplex* – простой) и комплексные (от англ. *complex* – сложный). Последние входят в состав комплексных соединений.

Отличительным признаком комплексных групп является превышение суммарной валентности лигандов или числа лигандов (координационного числа) над валентностью центрального атома–комплексообразователя.

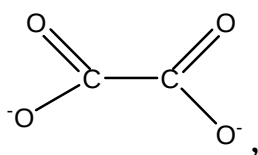
Понятие о комплексных соединениях, как о соединениях, где комплексообразователь присоединяет больше атомов (или групп атомов), чем это соответствует его валентности в простых соединениях, было введено в химию швейцарским ученым А. Вернером в 1833 г. Вернер говорил о координации некоторого числа заместителей около центрального атома (эти заместители и называются лигандами), поэтому комплексные соединения называют также координационными соединениями.

Итак, комплексное, или координационное, соединение состоит из центрального атома – комплексообразователя и окружающих его лигандов, числом которых определяется координационное число (КЧ).

Например:

Соединение	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$
КЧ	2	4	6	8

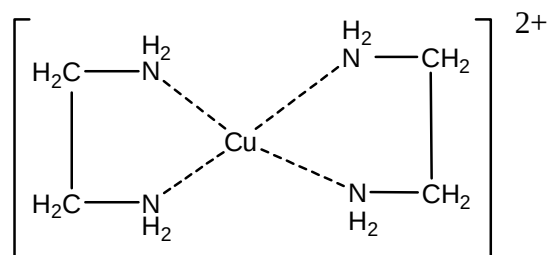
Некоторые лиганды занимают 2, 4 и даже более координационных мест – так называемые полидентантные лиганды (бидентантные, тетрадентантные и т.д.). Примером бидентантного лиганда может служить оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ но не потому, что он двухвалентен (O^{2-} – монодентантный лиганд; SO_4^{2-} – может быть моно (чаще) и бидентантным лигандом в зависимости от того, с одним или двумя атомами кислорода соединен комплексообразователь, а из-за своей структуры



которая обеспечивает возможность присоединения этого иона к комплексообразователю двумя атомами кислорода).

Типичен как бидентантный лиганд также этилендиамин $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$, присоединяющийся к иону металла-комплексообразователя через два атома азота, как например в кобальтовом комплексе (En – стандартное обозначение этилендиамина в качестве лиганда).

Например: $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$



Образование циклов с полидентантными лигандами носит название хелатного эффекта. Хелатные координационные соединения более устойчивы, чем аналогичные соединения с монодентантными лигандами.

Дентантность лиганда определяется числом σ -связей, которые он может образовать. Различные полидентантные лиганды объединяют названием «комплексоны», а комплексы с их участием – внутриккомплексными.

Как видно из приведенных примеров, заряд комплексной частицы есть алгебраическая сумма зарядов комплексообразователя и лигандов. Эта сумма может быть положительной – в катионном комплексе, отрицательной – в анионном, а также равняться нулю.

Формула	Заряд комплексообразователя	Заряд лиганда	Заряд комплексного иона	Тип комплексного соединения
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	2+	0	2+	Катион
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	3+	-1	3-	Анион
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	0	0	0	Нейтральная молекула

Номенклатура комплексных соединений

Для однозначного обозначения сложной молекулы, иона следует соблюдать определенные правила.

Название комплексного иона (молекулы) начинается с перечисления лигандов. Их число указывается греческими числительными ди (2), тетра (4), пента (5), гекса (6), окта (8) и т.д. При этом название лиганда, как правило, оканчивается на -о.

Например

Лиганд	H_2O	NH_3	OH^-	F^-	Cl^-
Название	акво	амино	гидроксо	фторо	хлоро
Лиганд	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	CO	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	CN^-	Br^-
Название	оксалато	карбонил	этилендиамин	циано	бromo

Затем называется комплексообразователь. При этом, если комплексный ион – анион, то комплексообразователь называется так же, как химический элемент в анионах оксокислот, т.е. окончание -ат добавляется к основе латинского названия элемента. Например:

$\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксоалюминат калия

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексациано феррат (II) калия

$\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ – тетрагидроксодиаквоалюминат калия

Следует обратить внимание на то, что после названия иона, следует указать валентность комплексообразователя (если он может проявлять различные валентности).

Название, комплексообразователя в катионе – русское название элемента в родительном падеже, например:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааминамеди (II)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – гидроксид диаминосеребра

Комплексными могут быть и катион и анион одновременно:
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) гексааминоникеля

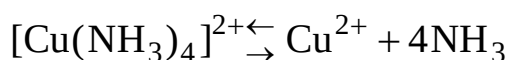
Устойчивость комплексных ионов в растворах

Комплексообразование – весьма распространенное явление. Большинство соединений (во всяком случае, неорганических) являются комплексными или содержат комплексные группы. Поэтому большинство реакций, особенно в растворах – это реакции с участием комплексных соединений, часто содержащих в качестве лигандов молекулы растворителя (аквокомплексы в водных растворах).

Если лиганды, входящие в комплексное соединение (ион, молекула), способны к самостоятельному существованию в растворе, то имеют место равновесия диссоциации, характеризующиеся соответствующими константами равновесия, которые называются константами нестойкости $K_{\text{нест}}$ или устойчивости β .

$$K_{\text{д}} = \frac{1}{\beta}.$$

Например:



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

$$\beta = \frac{1}{K_{\text{д}}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

Чем меньше $K_{\text{нест}}$ (больше β), тем устойчивее комплексное соединение.

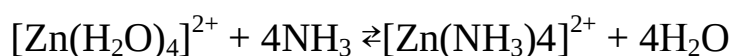
Разница, в устойчивости комплексных ионов проявляется в возможности их реакций с другими веществами, образующими соединения с комплексообразователем или лигандами. В растворах электролитов реакции идут в сторону образования вещества, дающего наименьшую концентрацию (активность) ионов, т.е. в сторону образования слабодиссоциирующего или малорастворимого вещества.

Таким образом, константы нестойкости позволяют прогнозировать направление процессов комплексообразования. В водном растворе в отсутствии других лигандов ион металла существует в виде аквакомплекса, т.е. комплекса, в котором вокруг центрального иона координированы молекулы воды:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – тетрааквомедь (II);

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – гексааквожелезо (III).

Образование в водном растворе комплекса между ионом металла и каким-либо лигандом можно рассматривать как реакцию замещения молекул воды во внутренней координационной сфере этим лигандом, например:



Прочность и состав образующихся комплексных соединений зависит от многих факторов. Помимо природы реагирующих веществ влияние оказывают и условия проведения реакции. В большинстве случаев в малополярных растворителях прочность комплексных соединений выше, чем в полярных, так как в них взаимодействие между ионами–комплексообразователями и молекулами растворителя ослаблено. На устойчивость комплексных ионов может также влиять рН среды.

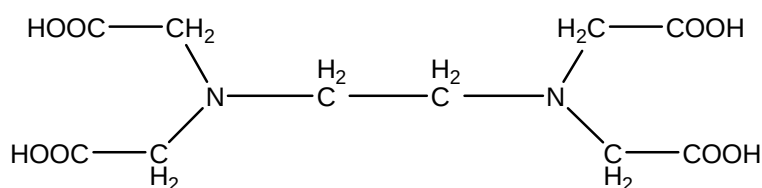
При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается совмещенное лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексных соединений иона металла с каждым из лигандов оказываются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для соединений с одинаковым координационным числом.

Пример конкуренции за ион металла. В растворе присутствуют ионы цинка, аммиак, цианид-ионы. Ион цинка способен образовывать, кроме аквакомплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, аммиачный комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и цианидный комплекс $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Поскольку каждый из присутствующих в данном растворе лигандов является монодентатным, а цинк во всех трех комплексных ионах имеет координа-

ционное число 4, устойчивость соединений можно сравнивать непосредственно по константам. Более прочным является цианидный комплекс, процесс образования которого и будет преобладать в данной системе (при одинаковой молярной концентрации лигандов).

Существуют и такие совмещенные лигандообменные равновесия, в которых объектом конкуренции является лиганд, а конкурирующими частицами – ионы металлов.

Пример конкуренции за лиганд. В настоящее время для различных целей, в том числе и в медицине, используется этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) или ее динатриевая соль – $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$:



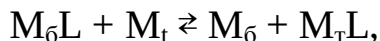
Для написания формулы ЭДТА и ее анионов часто используют обозначения H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} и т.д. $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ можно записать как $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. ЭДТА и ее соли образуют прочные комплексы почти со всеми металлами (кроме щелочных); молярное отношение металл/ЭДТА практически всегда равно 1:1. Допустим, в растворе имеются ионы металлов: магния, меди (II), железа (III), хрома (III), марганца (II). При введении в такой раствор ЭДТА в небольшом количестве происходит связывание того иона, который образует наиболее прочный комплекс: Fe^{3+} . По мере добавления новых порций ЭДТА будет происходить связывание и других ионов в следующей последовательности: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} .

Комплексы металлов с ЭДТА относятся к хелатным соединениям. В состав хелатных комплексных соединений входят полидентатные лиганды, образующие не менее двух связей с центральным атомом. Отличительной особенностью хелатных соединений является наличие циклических группировок атомов, включающих атом металла.

Хелатотерапия, антидоты при отравлении солями тяжелых металлов

Хорошо известно, что загрязнение окружающей среды соединениями токсичных элементов – тяжелых металлов: ртути, свинца, кадмия, хрома, никеля, а также широкое распространение и доступ-

ность данных соединений – может приводить к отравлениям. Токсичность (лат. *toxikon* – яд) таких соединений во многих случаях объясняется взаимодействием катионов тяжелых металлов M_T с биоорганическими комплексами. Реакция, описывающая это взаимодействие, может быть записана в виде



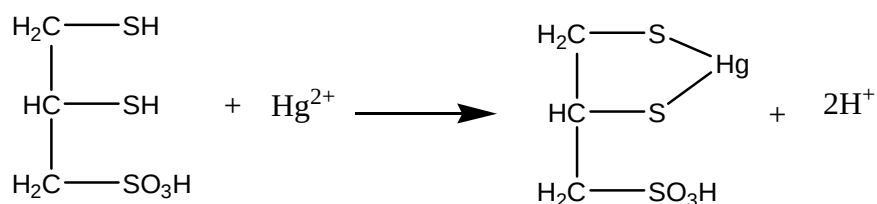
где M_6L – комплекс иона биогенного металла Me (Fe, Zn, Cu, Co) с биоорганическим лигандом L (например, порфирином); M_T – ион тяжелого металла.

Если устойчивость комплекса M_TL больше, чем устойчивость M_6L , происходит смещение равновесия вправо. В организме накапливаются соединения M_TL . В результате нормальная жизнедеятельность нарушается и начинается токсикоз.

Если рассмотреть устойчивость комплексов этилендиамина, оказывается, что наиболее прочны соединения с медью и никелем. Следовательно, ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} должны вытеснять Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} из их комплексов.

Свойство ионов металлов образовывать прочные связи с серо-содержащими лигандами используется и при подборе лекарств, применяемых для лечения при отравлениях солями тяжелых металлов. Такие лекарства имеют общее название – антидоты.

Например, в медицинской практике широко используется отечественный препарат унитиол. Это хорошо растворимая соль, в молекулу которой входят две сульфгидрильные группы. Благодаря этому унитиол обладает высокими антидотными свойствами и успешно применяется при отравлениях мышьяком, ртутью, кадмием, свинцом, хромом, кобальтом и некоторыми радиоактивными элементами. Как пример приведем реакцию с ртутью (II):

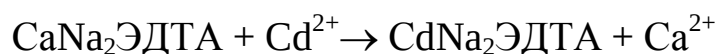


В качестве антидотов при отравлении Zn, Cd и Hg применяют также и комплексоны – ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), которая известна еще как трилон А, а ее натриевая соль $Na_2ЭДТА$ – трилон Б.

Соли комплексонов называются комплексонатами, образуются они за счет взаимодействия ионов металлов и протонов COOH -групп, а также за счет донорно-акцепторного взаимодействия азота комплексона и ионов металла. Образующиеся комплексонаты, как правило, хорошо растворимы и характеризуются большими константами устойчивости.

В лечебной практике применение комплексонов основывается именно на том, что они, выступая в роли лигандов, образуют более прочные комплексы с ионами металлов, чем комплексы этих же ионов с серосодержащими группами белков, ферментов, аминокислот.

Комплексонат $\text{CaNa}_2\text{ЭДТА}$, известный в медицинской практике как тетагин, широко используется в лечебных целях. Ионы ртути и кадмия вытесняют кальций из тетагина, так как образуют более прочные связи с кислородом и азотом комплексона:



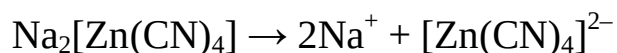
Примеры решения типовых задач

Расчет концентрации комплексообразователя в растворе комплексного соединения, содержащем избыток лиганда

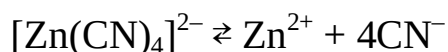
Пример 1. Вычислите концентрацию иона цинка в растворе тетрацианоцинката натрия с концентрацией 0,3 моль/л при избытке цианид-ионов, равном 0,01 моль/л.

Решение. Ионы цинка в свободном виде в растворе могут находиться только при полной диссоциации комплекса.

Диссоциация по внешней координационной сфере протекает практически полностью:



Диссоциация комплексной частицы по внутренней координационной сфере протекает обратимо:



Запишем для этого процесса выражение константы химического равновесия, оно равно константе нестойкости $[\text{Zn}(\text{CN})]^{2-}$.

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}.$$

Преобразуем это выражение относительно $K_{\text{нест}}$:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{\text{нест}} \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Zn(CN)}_4^{2-}]}$$

где $K_{\text{нест}} = 2,4 \cdot 10^{-20}$ (см. справочник).

Поскольку концентрация цианид-ионов, образующихся в результате диссоциации комплексного иона, значительно меньше концентрации введенного избытка, можно считать, что $[\text{CN}^-] = 0,01$ моль/л, т.е. концентрацией цианид-ионов, образующихся в результате диссоциации комплексного иона, пренебрегаем. Подставив известные по условию задачи значения, получим:

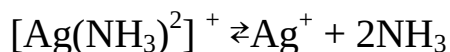
$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{2,4 \cdot 10^{-20} \cdot 0,3}{(0,01)^4} = 7,2 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

О т в е т. $7,2 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Расчет массы комплексообразователя
в растворе комплексного соединения известного объема,
содержащем избыток лиганда

П р и м е р 2. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в растворе хлорида диамминсеребра (I) с концентрацией 0,03 моль/л объемом 750 мл. Раствор содержит аммиак, концентрация которого равна 0,1 моль/л.

Р е ш е н и е. Ионы серебра в свободном виде в растворе могут находиться при полной диссоциации комплекса:



Запишем для этого процесса константу химического равновесия, она будет равна константе нестойкости диамминсеребра:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag(NH}_3)_2]^+}$$

В данном выражении используют значение $[\text{NH}_3] = 0,1$ моль/л, так как концентрация аммиака, образующегося при диссоциации комплексного иона, значительно меньше этой величины и, следовательно, ею можно пренебречь. Отсюда

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_i [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}^+]} = \frac{5,89 \cdot 10^{-8} \cdot 0,3}{0,1^2} = 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

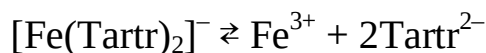
$$m(\text{Ag}^+) = M(\text{Ag}) \cdot V \cdot c(\text{Ag}^+) = 108 \text{ г/моль} \cdot 0,75 \text{ л} \cdot 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} = 1,43 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

О т в е т. $1,43 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$

Расчет концентрации иона металла в растворе после введения избытка лиганда

П р и м е р 3. Во сколько раз изменится концентрация иона железа (III) при введении в раствор хлорида железа (III) с концентрацией 0,5 моль/л тартрат-ионов до концентрации 0,05 моль/л?

Р е ш е н и е. Концентрация ионов Fe^{3+} в исходном растворе равна молярной концентрации (0,5 моль/л). После введения тартрат-ионов ионы железа связываются в комплекс. Молярная концентрация образовавшегося комплексного иона будет равна молярной концентрации исходного раствора хлорида железа, так как тартрат-ион был введен в избытке, а стехиометрическое соотношение между ионом железа (III) и его комплексом равно 1:1. Обозначим двухзарядный анион винной кислоты Tartr^{2-} . Концентрация ионов железа (III) будет определяться теперь нестойкостью образовавшегося тартратного комплекса:



Аналогично решению предыдущей задачи:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_i \cdot [\text{Tartr}^{2-}]^2}{[\text{Fe}(\text{Tartr})_2]^-} = \frac{1,38 \cdot 10^{-12} \cdot 0,5}{(0,05)^2} = 2,76 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

О т в е т. Отношение концентрации $\frac{0,5}{2,76 \cdot 10^{-10}} = 1,8 \cdot 10^9$ т.е. концентрация ионов железа (III) уменьшится в 1,8 млрд раз.

Расчет концентрации и массы иона металла в растворе после введения избытка лиганда

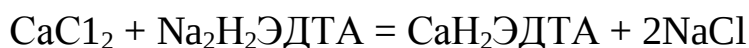
П р и м е р 4. К хлориду кальция массой 1,11 г добавили аммиачный буферный раствор и раствор этилендиаминтетраацетата натрия объемом 1 л с концентрацией 0,05 моль/л. Вычислите массу

кальция, содержащегося в виде ионов в таком растворе. Определите, какая часть ионов кальция находится в свободном состоянии, а какая – в связанном виде.

Р е ш е н и е. Вычислим количество веществ хлорида кальция и этилендиаминтетраацетата натрия:

$$\nu(\text{CaCl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,11 \text{ г}}{111 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}) = c \cdot V = 0,05 \cdot 1 = 0,05 \text{ моль},$$



Хлорид кальция вступает в реакцию полностью, поэтому

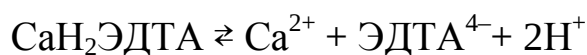
$$\nu(\text{CaH}_2\text{ЭДТА}) = \nu(\text{CaCl}_2) = 0,01 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{NaH}_2\text{ЭДТА})_{\text{ост}} = 0,05 - 0,01 \text{ моль} = 0,04 \text{ моль},$$

соответственно

$$c(\text{NaH}_2\text{ЭДТА}) = 0,04 \text{ моль/л}.$$

Ионы кальция в свободном виде в растворе могут находиться только при полной диссоциации комплекса:



Применяемый аммиачный буфер нейтрализует образовавшиеся в результате реакции ионы водорода.

Концентрация ионов кальция (свободная часть ионов кальция) определяется из выражения константы нестойкости:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{своб}} = \frac{K_1 [\text{ЭДТА}^{4-}]}{[\text{CaH}_2\text{ЭДТА}]}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{своб}} = \frac{2,57 \cdot 10^{-11} \cdot 0,01}{0,04} = 6,43 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$\begin{aligned} m(\text{Ca}^{2+}) &= c \cdot M \cdot V = 6,43 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л} \cdot 40 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = \\ &= 2,57 \cdot 10^{-10} \text{ г}. \end{aligned}$$

Концентрация ионов кальция в связанном виде определяется разностью концентраций комплексного иона и свободных ионов кальция:

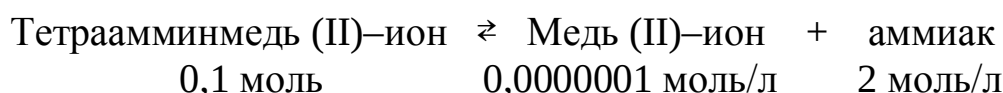
$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{связ}} = 0,01 - 6,43 \cdot 10^{-11} \approx 0,01 \text{ моль/л},$$

$$\frac{\tilde{n}(\text{Ca}^{2+})_{\text{св}}}{\tilde{n}(\text{Ca}^{2+})_{\text{связ}}} = \frac{0,01}{6,43 \cdot 10^{-12}} = 1,56 \cdot 10^9.$$

О т в е т. Масса ионов кальция равна $2,57 \cdot 10^{-10}$ г; на одну часть свободных ионов приходится $1,56 \cdot 10^9$ частей связанных.

Определение направления смещения лигандообменных процессов

П р и м е р 5. В каком направлении сместится равновесие реакции, если смешать реагенты в указанных концентрациях:



Р е ш е н и е. Для ответа на вопрос задачи воспользуемся уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{нест}} + RT \ln P_c.$$

Вычисленное P_c сравним его с табличным значением константы. Поскольку записанный процесс представляет собой полную диссоциацию комплексного иона, P_c надо сравнить с константой нестойкости $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В случае $P_c < K_{\text{н}}$ пойдет прямой процесс, т.е. положение равновесия сместится вправо; в случае $P_c > K_{\text{н}}$ – влево.

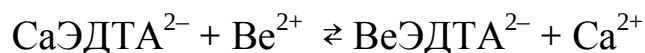
$$P_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{0,0000001 \cdot 2^4}{0,1} = 1,60 \cdot 10^{-5}$$

Табличное значение константы нестойкости иона равно $9,33 \cdot 10^{-13}$.

О т в е т. поскольку $P_c > K_{\text{н}}$, положение равновесия сместится влево.

П р и м е р 6. Реакция замещения Ca^{2+} на Be^{2+} в составе комплекса с ЭДТА⁴⁻ характеризуется $\Delta G^\circ = 11,8$ кДж/моль. Вычислите константу нестойкости комплекса BeЭДТА^{2-} .

Р е ш е н и е. Запишем уравнение замещения Ca^{2+} на Be^{2+} в составе комплекса с ЭДТА⁴⁻:



Константа совмещенного лигандообменного процесса равна отношению константы нестойкости комплексного соединения, стоящего в левой части уравнения, на константу нестойкости комплексного соединения вещества, стоящего в правой части уравнения. Таким образом:

$$K_i = \frac{K_i(\text{Na}^+ \text{ЭДТА}^{2-})}{K_i(\text{Be}^{2+} \text{ЭДТА}^{2-})}$$

Величины ΔG^0 и K связаны между собой соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Вычислим константу равновесия:

$$K = e^{-\Delta G / RT} = e^{-11800/8,31 \cdot 298} = 8,52 \cdot 10^{-3}$$

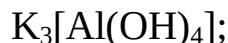
Вычислим $K_n(\text{BeЭДТА}^{2-})$:

$$K_i(\text{Be}^{2+} \text{ЭДТА}^{2-}) = \frac{K_i(\text{Na}^+ \text{ЭДТА}^{2-})}{K} = \frac{2,57 \cdot 10^{-11}}{8,52 \cdot 10^{-3}} = 3,02 \cdot 10^{-9}$$

О т в е т. $3,02 \cdot 10^{-9}$.

П р и м е р 7.

Назовите перечисленные ниже соединения, запишите уравнения диссоциации их в растворе, запишите математические выражения для констант нестойкости комплексных ионов:



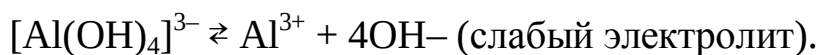
Р е ш е н и е.

$\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминаткалия

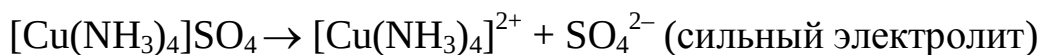
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфаттетрааминомеди (II).

Диссоциация проходит ступенчато:





$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^4}{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^{3-}]}$$



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$$

Лабораторная работа «Комплексные соединения»

Цель работы: ознакомление со свойствами, способами получения и разрушения комплексных соединений.

Оборудование и реактивы: пробирки, водный раствор аммиака, водные растворы солей хрома (III), цинка, железа (III), никеля, свинца и меди, растворы сульфида натрия, щавелевой кислоты, гидроксида натрия, хлорида натрия, гексацианоферрата (II) калия.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Комплексы анионного типа.

Получение гидроксокомплекса хрома (III) и цинка. В двух пробирках получить гидроксиды хрома (III) и цинка, добавив к 3–4 каплям 0,1 молярного раствора хлорида или сульфата хрома и сульфата цинка 1–2 капли 1 молярного раствора гидроксида натрия. Сравнить цвет полученных осадков. Затем в обе пробирки добавить раствор гидроксида натрия до полного растворения осадка. Отметить цвет растворов. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Координационное число катиона цинка равно 4, а хрома (III) – 6. Напишите уравнение диссоциации и выражение константы нестойкости полученных комплексов.

Получение галогенидного комплекса свинца. В пробирку с раствором соли свинца (II) прилить несколько капель раствора соли хлорида натрия до образования осадка. Отметить его цвет. Затем добавить еще раствор хлорида натрия до полного растворения выпавшего осадка. Отметить цвет раствора. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Координационное число катиона свинца равно 4. Напишите диссоциацию полученного комплекса.

Опыт 2. Комплексы катионного типа. Получение аммиачных комплексов меди. В пробирку с раствором сульфата меди прилить несколько капель раствора гидроксида аммония до образования осадка. Отметить его цвет. Затем добавить дополнительно раствор гидроксида аммония до полного растворения выпавшего осадка. Отметить цвет раствора. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Координационное число катиона меди равно 4. Напишите уравнение диссоциации полученного комплекса.

Разрушение аммиачного комплекса меди. К полученному в предыдущем опыте раствору комплекса меди с аммиаком добавить несколько капель раствора сульфида натрия. Отметить цвет осадка. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Опыт 3. Получение соединений содержащих комплексный анион и катион. К 1 мл раствора ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$ добавить раствор сульфата никеля. К полученному осадку ферроцианида никеля прилить раствор аммиака до полного растворения осадка и образования бледно-лиловых кристаллов комплекса $[Ni(NH_3)_6]_2[Fe(CN)_6]$. Напишите уравнение диссоциации полученного комплекса.

Опыт 4. Циклические комплексы. Получение оксалатного комплекса железа (III). В пробирке получить гидроксид железа (III), добавив к 3–4 каплям раствора хлорида железа (III) раствор гидроксида натрия до выпадения осадка. К полученному осадку добавить насыщенный раствор щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$). Наблюдать растворение осадка и обесцвечивание раствора. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Напишите уравнение диссоциации полученного комплекса $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите перечисленные ниже соединения, укажите центральный атом, лиганды, внутреннюю координационную сферу, внешнюю сферу:

- 1) $K_3[Cu(CN)_4]$;
- 2) $Na_2[Pb(OH)_4]$;
- 3) $[Co(NH_3)_6]Cl_2$;
- 4) $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$;
- 5) $Na_3[AlF_6]$;
- 6) $(NH_4)_3[Co(CN)_6]$;
- 7) $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$;

- 8) $K_3[BiI_6]$;
- 9) $[Hg(NH_3)_6]Br_2$;
- 10) $Na_2[Zn(CN)_4]$;
- 11) $[Ni(H_2O)_6](NO_3)_2$;
- 12) $Na_2[Sn(OH)_4]$;
- 13) $[Cr(H_2O)_5OH]Cl_2$;
- 14) $[Au(NH_3)_2]Cl$;
- 15) $K_3[FeF_6]$;
- 16) $NH_4[Fe(H_2O)_2(SCN)_4]$;
- 17) $Na_2[Cd(CN)_3Cl]$;
- 18) $Na_3[FeF_4Cl_2]$;
- 19) $K_3[Ag(CN)_4]$;
- 20) $K_2[Co(SCN)_4]$.

Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водном растворе. Для диссоциации по внутренней сфере приведите выражение для константы нестойкости.

Вычислите концентрацию ионов ртути (II) в растворе, содержащем этилендиаминтетраацетат ртути (II) с концентрацией 0,1 моль/л.

2. Вычислите массу алюминия, содержащегося в виде ионов в 400 мл раствора этилендиаминтетраацетата алюминия с концентрацией 10 ммоль/л.

3. Вычислите массу хрома, содержащегося в виде ионов в 750 мл раствора этилендиаминтетраацетата хрома (III) с концентрацией 0,3 моль/л.

4. Вычислите массу меди, содержащейся в виде ионов в 250 мл раствора этилендиаминтетраацетата меди (II) с концентрацией 0,25 моль/л.

5. Рассчитайте концентрацию ионов серебра, находящихся в растворе дитиоцианатоаргентата (I) калия с концентрацией 0,25 моль/л при избытке тиоцианата натрия, равном 0,15 моль/л.

6. Вычислите концентрацию иона ртути (II) в растворе тетраамминртути(II) с концентрацией 0,5 моль/л при избытке NH_3 , равном 0,1 моль/л.

7. Вычислите концентрацию иона висмута (III) в растворе гексаиодовисмутата (III) калия с концентрацией 0,4 моль/л при избытке иодид-ионов, равном 0,01 моль/л.

8. Вычислите концентрацию иона меди (I) в растворе тритиосульфатocupрата (I) калия с концентрацией 0,1 моль/л при избытке тиосульфата натрия, равном 0,02 моль/л.

9. Вычислите концентрацию иона железа (III) в растворе гексафтороферрата (III) аммония с концентрацией 0,5 моль/л при избытке фторид-ионов, равном 0,1 моль/л.

10. Вычислите концентрацию ионов кадмия в растворе тетрацианокадмиата натрия с концентрацией 0,001 моль/л объемом 0,8 л содержащем, кроме того, цианид калия массой 5,2 г.

11. Вычислите концентрацию ионов железа (III) в растворе гексатиоцианатоферрата (III) калия с концентрацией 0,05 моль/л объемом 250 мл, содержащем, кроме того, тиоцианат калия массой 9,7 г.

12. Рассчитайте массу меди, находящейся в виде ионов в 1,5 л раствора глицината меди (II) с концентрацией 0,008 моль/л при избытке глицина, равном 0,05 моль/л, в щелочном растворе.

13. Рассчитайте массу серебра, находящегося в виде ионов в растворе тетратиоцианатоаргентата (I) натрия объемом 200 мл с концентрацией 0,2 моль/л при избытке тиоцианата калия, равном 0,1 моль/л.

14. Рассчитайте массу золота, находящегося в виде ионов в растворе дицианоаурата (I) калия объемом 150 мл с концентрацией 0,05 моль/л при избытке цианида калия, равном 0,1 моль/л.

15. Рассчитайте массу марганца, находящегося в виде ионов в растворе триоксалатоманганата (III) натрия объемом 100 мл с концентрацией 0,4 моль/л при избытке оксалат-ионов, равном 0,1 моль/л.

16. Рассчитайте массу железа, находящегося в виде ионов в растворе трисалицилатоферрата (III) натрия объемом 250 мл с концентрацией 0,1 моль/л при избытке салицилат-ионов, равном 0,1 моль/л.

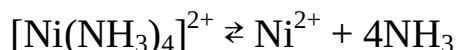
17. К раствору нитрата никеля (II) с концентрацией 0,15 моль/л добавили избыток аммиака, концентрация которого после завершения реакции установилась равной 0,5 моль/л. Вычислите, какая часть ионов никеля находится в свободном, а какая – в связанном виде (условно считать, что в растворе образовался только комплекс с к.ч. = 4).

18. Вычислите массовую концентрацию (в г/мл) ионов платины (II) в растворе, содержащем 0,15 моль тетрабромоплатината (II) натрия и 0,3 моль бромида натрия в растворе, объемом 0,4 л.

19. К нитрату бария массой 2,61 г добавили раствор ЭДТА натрия с концентрацией 0,025 моль/л объемом 2 л. Вычислите массу бария, содержащегося в виде ионов в таком растворе.

20. К нитрату серебра массой 17 г добавили раствор аммиака с концентрацией 10 моль/л объемом 0,5 л. Полученный раствор разбавили дистиллированной водой до объема 1 л. Вычислите концентрацию ионов серебра в образовавшемся растворе.

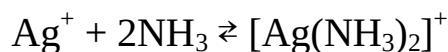
21. В каком направлении сместится равновесие реакций:



при следующих концентрациях:

а) $c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 0,1$ моль/л; $c(\text{Ni}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л;
 $c(\text{NH}_3) = 0,5$ моль/л;

б) $c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 0,01$ моль/л; $c(\text{Ni}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 $c(\text{NH}_3) = 0,5$ моль/л ?



при следующих концентрациях:

а) $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0,1$ моль/л; $c(\text{Ag}^+) = 1$ ммоль/л;
 $c(\text{NH}_3) = 0,1$ моль/л;

б) $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0,1$ моль/л; $c(\text{Ag}^+) = 0,001$ ммоль/л;
 $c(\text{NH}_3) = 0,01$ моль/л.

О т в е т подтвердите расчетом.

З а н я т и е № 5

Поверхностные явления и адсорбция

Теоретические основы

Анализ гетерогенных равновесий показывает, что непременным условием их существования является наличие границы раздела фаз. Состояние атомов и молекул на границе раздела отличается от состояния в объеме фаз вследствие нескомпенсированности силовых полей частиц, выходящих на поверхность.

Такое различие в состоянии частиц влечет за собой процесс самопроизвольной диффузии частиц вещества из газовой или жидкой фазы на поверхность раздела фаз. Этот процесс носит название *адсорбции*. **Самопроизвольное изменение концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз называется адсорбцией.** Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое из соседней или окружающей фазы – *адсорбатом*. Хорошими адсорбентами являются пористые тела. Чем больше удельная поверхность ($\text{см}^2/\text{г}$) адсорбента, тем выше его адсорбционная способность (a), измеряемая количеством вещества, адсорбированного одним граммом адсорбента. Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбата, от температуры и концентрации раствора в состоянии равновесия (или давления газа).

Адсорбция играет большую роль во многих процессах. Очистка воды и воздуха от вредных примесей, извлечение (рекуперация) летучих веществ из воздушной среды производственных помещений и использование их в производстве, разделение смесей, хроматографический анализ и другие процессы базируются на процессе адсорбции.

Адсорбция вещества представляет собой обратимый процесс, заканчивающийся установлением адсорбционного равновесия. При равновесии скорость адсорбции равна скорости обратного процесса – десорбции.

В соответствии со вторым законом термодинамики в системах, обладающих избытком свободной энергии, могут самопроизвольно протекать процессы, приводящие к понижению запаса этой энергии.

Адсорбцию (Γ) можно определять по изменению величины поверхностного натяжения в связи с накоплением вещества в поверхностном слое, используя уравнение Гиббса.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

где c – концентрация вещества, кмоль/м³; R – газовая постоянная, Дж/(кмоль град); T – абсолютная температура; $\frac{d\sigma}{dc}$ – изменение поверхностного натяжения с концентрацией при неизменной поверхности, Н/м.

Из уравнения Гиббса следует, что если $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, то $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция), а при $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция).

При положительной адсорбции концентрация растворенного вещества больше в поверхностном слое, чем в глубине фазы, а $\sigma_2 < \sigma_1$. Вещества, адсорбирующиеся положительно и вызывающие резкое снижение поверхностного натяжения растворителя, называются поверхностноактивными.

При адсорбции на границе раздела твердое тело-жидкость из-за невозможности опытного определения величины поверхностного натяжения количество адсорбированного вещества находят по изменению концентрации раствора.

Зависимость адсорбции от равновесной концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называют изотермой адсорбции. Для описания экспериментально наблюдаемой изотермы адсорбции предложено более 20 уравнений. Из них более часто используют изотермы Фрейндлиха и Лэнгмюра.

1. Изотерма Фрейндлиха

$$\Gamma = K_{\phi} c^n,$$

где Γ – количество адсорбированного вещества, моль/м²; K_{ϕ} – константа, численно равная адсорбции при равновесной концентрации, равной единице; n – константа, определяющая кривизну изотермы адсорбции, ее значение колеблется в пределах от 0,1 до 0,6.

Изотерма Фрейндлиха представляет собой уравнение параболической кривой. Оно применимо только при средних значениях равновесных концентраций. Для нахождения постоянных в уравне-

нии Фрейндлиха его логарифмированием приводят к уравнению прямой

$$\lg \tilde{A} = \lg K_{\tilde{\delta}} + n \lg c.$$

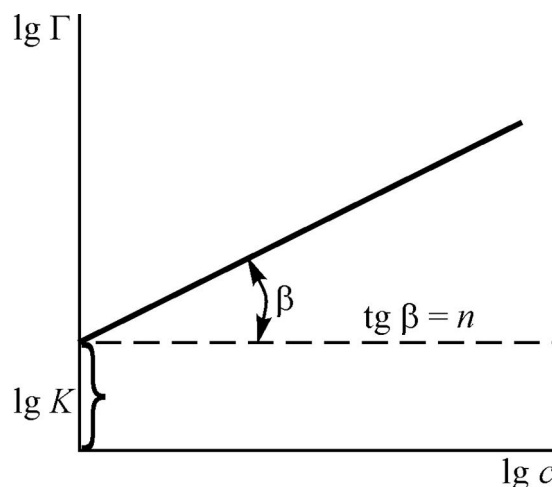


Рис. Приведение уравнения Фрейндлиха к линейному виду

Отрезок ординаты от начала осей координат до ее пересечения с прямой численно равен $\lg K_{\tilde{\delta}}$, а тангенс угла β наклона прямой численно равен n .

2. Изотерма Лэнгмюра

$$a = \frac{a_{\max} Kc}{1 + Kc},$$

где a – количество вещества, адсорбированного из раствора одним граммом адсорбента; c – концентрация раствора после достижения адсорбционного равновесия; K – константа равновесия процесса адсорбции–десорбции, она численно совпадает с равновесной концентрацией, при которой $\dot{a} = \frac{1}{2} \dot{a}_{\max}$ и $a_{\max}$ – максимальное количество вещества, адсорбируемое 1 г адсорбента. Как видно из графического представления изотермы адсорбции, при малых концентрациях величина адсорбции линейно изменяется с изменением концентрации.

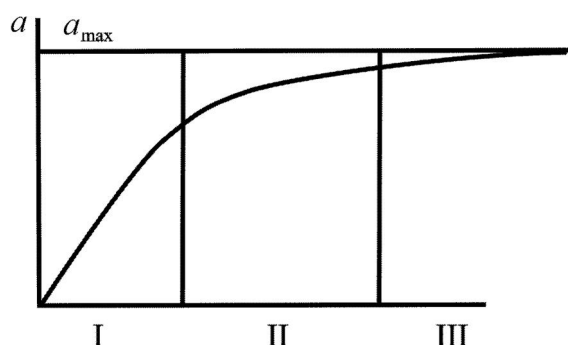


Рис. Графический вид экспериментально наблюдаемой изотермы адсорбции

При увеличении концентрации линейность зависимости $a = f(c)$ нарушается, а значение адсорбции стремится к некоторому предельному значению $a_{\max}$ и при его достижении остается неизменным. Этот предел достигается тогда, когда поверхность адсорбента полностью покрыта частицами адсорбата. Этот вывод влечет за собой следующие:

- 1) адсорбент обладает определенным числом адсорбционных центров;
- 2) адсорбат на поверхности адсорбента располагается мономолекулярным слоем;
- 3) частицы адсорбата не взаимодействуют между собой.

В отличие от уравнения Фрейндлиха, уравнение Лэнгмюра описывает ход экспериментальной кривой при всех возможных значениях равновесных концентраций растворенного вещества.

Для нахождения числовых значений констант в уравнении Лэнгмюра его приводят к уравнению прямой

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{K \cdot a_{\max}} + \frac{1}{a_{\max}} \cdot C.$$

Для ее построения предварительно производится расчет C/a по опытным данным. С графика снимают значение величины $1/a_{\max}K$. Значение $\operatorname{tg} \alpha$ рассчитывают как отношение разности C/a к соответствующему изменению концентрации. Затем находят величину $a_{\max} = 1/\operatorname{tg} \alpha$. По снятому с графика значению $1/a_{\max}K$ и рассчитанному значению $a_{\max}$ определяют $K = 1/a_{\max} \cdot (C/a)'$. Таким образом, определяют постоянные K и $a_{\max}$.

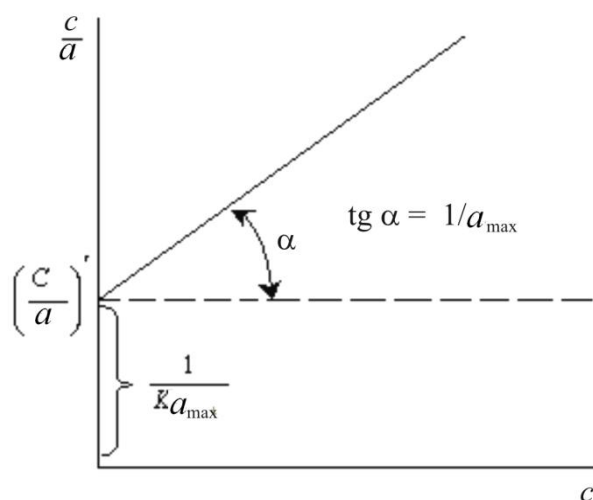


Рис. Приведение уравнения Ленгмюра к линейному виду

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Экспериментально установлено, что максимальная величина адсорбции ПАВ ($M_r = 60$) некоторым адсорбентом составляет $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г; $K = 0,06$ моль/л. Сколько граммов вещества адсорбировалось из раствора с равновесной концентрацией $0,1$ моль/л двумя граммами данного адсорбента?

Решение. По уравнению Ленгмюра рассчитывают величину адсорбции ПАВ:

$$\frac{a}{K + c} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{0,06 + 0,1} = 3,1 \cdot 10^{-3}.$$

Количество адсорбированного вещества на адсорбенте массой 2 г будет в два раза больше

$$n(\text{ПАВ}) = 3,1 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 6,2 \cdot 10^{-3}.$$

Масса адсорбированного вещества будет равна:

$$m(\text{ПАВ}) = n(\text{ПАВ})M(\text{ПАВ})$$

$$m(\text{ПАВ}) = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 0,37 \text{ г}.$$

О т в е т. Масса адсорбированного вещества равна $0,37$ г.

П р и м е р 2. Раствор уксусной кислоты объемом 60 мл с концентрацией 0,1 моль/мл взболтали с 2 г адсорбента. После достижения равновесия пробу раствора объемом 10 мл оттитровали раствором гидроксида натрия ($c = 0,05$ моль/л). На титрование затрачено 15,0 мл титранта. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты.

Р е ш е н и е. Равновесная концентрация уксусной кислоты равна (по результатам титрования):

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Вычислим концентрацию уксусной кислоты:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,05 \cdot 15,0}{10,0} = 0,075.$$

Величину адсорбции рассчитывают по:

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m} = \frac{(0,1 - 0,075) \cdot 0,05}{2} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}.$$

О т в е т. Величина адсорбции равна $6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Задания для самостоятельной работы

1. Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции пропионовой кислоты на угле составляет $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г; $K = 6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какая масса вещества адсорбировалась из раствора, в котором установилась равновесная концентрация 0,1 моль/л? Масса адсорбента равна 1 г.

2. Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции уксусной кислоты на угле составляет $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $K = 5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какая масса вещества адсорбировалась из раствора, в котором установилась равновесная концентрация 0,1 моль/л? Масса адсорбента равна 1 г.

3. Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции н-бутановой кислоты на угле составляет $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/г; $K = 7,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какая масса вещества адсорбировалась из раствора, в котором установилась равновесная концентрация 0,1 моль/л? Масса адсорбента равна 1 г.

4. При определенной температуре из раствора ПАВ с концентрацией 0,2 моль/л адсорбируется некоторым адсорбентом

$2,96 \cdot 10^{-3}$ моль/г вещества. Определите адсорбционную емкость ($a_{\max}$) сорбента (в моль/г), если $K = 0,07$ моль/л.

5. При определенной температуре из раствора ПАВ с концентрацией $0,4$ моль/л адсорбируется некоторым адсорбентом $4,03 \cdot 10^{-3}$ моль/г вещества. Определите адсорбционную емкость ($a_{\max}$) сорбента (в моль/г), если $K = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

6. При определенной температуре из раствора некоторого лекарственного вещества с концентрацией $0,03$ моль/л адсорбируется некоторым адсорбентом $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/г вещества. Определите адсорбционную емкость ($a_{\max}$) сорбента (в моль/г), если $K = 0,07$ моль/л.

7. Для адсорбции уксусной кислоты на адсорбенте константы уравнения Фрейндлиха равны: $K = 0,50$ моль/г, $n = 0,45$. Рассчитайте величину адсорбции при равновесной концентрации $0,47$ моль/л.

8. Емкость адсорбента по холестерину составляет $0,7$ мкмоль/г. Какая масса холестерина адсорбируется из плазмы крови, содержащей $4,8$ мкмоль/мл холестерина, если $K = 2$ мкмоль/мл? Как изменится величина адсорбции при увеличении концентрации холестерина в плазме до $5,4$ мкмоль/мл?

9. Отношение констант скоростей десорбции и адсорбции с повышением температуры уменьшается в 2 раза. Определите, как изменится величина адсорбции ПАВ из раствора с концентрацией $0,05$ моль/л на данном адсорбенте с повышением температуры, если величина предельной адсорбции составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

10. Во сколько раз различаются константы скоростей процессов адсорбции и десорбции в системе раствор ПАВ – твердый адсорбент с концентрацией ПАВ $0,1$ моль/л, если величина предельной адсорбции составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/г, а в данный момент времени на адсорбенте массой 1 г адсорбировалось $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль вещества?

11. Для адсорбции уксусной кислоты на адсорбенте константы уравнения Фрейндлиха равны: $K = 0,50$ моль/г, $n = 0,45$. Рассчитайте величину адсорбции при равновесной концентрации $0,22$ моль/л.

12. Раствор уксусной кислоты объемом 50 мл с концентрацией $0,1$ моль/л взбалтывался с адсорбентом массой 2 г. После достижения адсорбционного равновесия на титрование фильтрата объемом 10 мл был затрачен титрант объемом 15 мл $c(\text{KOH}) = 0,05$ моль/л. Определите величину адсорбции уксусной кислоты.

13. Раствор уксусной кислоты объемом 50 мл с концентрацией 0,2 моль/л взбалтывался с адсорбентом массой 2 г. После достижения адсорбционного равновесия на титрование фильтрата объемом 10 мл был затрачен титрант объемом 9,8 мл $c(\text{KOH}) = 0,1$ моль/л. Определите величину адсорбции уксусной кислоты.

14. Раствор уксусной кислоты объемом 50 мл с концентрацией 0,5 моль/л взбалтывался с адсорбентом массой 2 г. После достижения адсорбционного равновесия на титрование фильтрата объемом 10 мл был затрачен титрант объемом 7,2 мл $c(\text{KOH}) = 0,5$ моль/л. Определите величину адсорбции уксусной кислоты.

15. К трем растворам уксусной кислоты разной концентрации объемом по 100 мл добавили активированный уголь массой по 3 г. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием аликвотной доли объемом 40 мл раствором KOH с концентрацией 0,1 моль/л. Определите величину адсорбции для каждого раствора, используя следующие данные:

Объем титранта до адсорбции, мл	5,32	10,88	23,60
Объем титранта после установления равновесия, мл	1,35	3,75	10,47

16. К трем растворам уксусной кислоты разной концентрации объемом по 100 мл добавили активированный уголь массой по 3 г. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием аликвотной доли объемом 50 мл раствором KOH с концентрацией 0,1 моль/л. Определите величину адсорбции для каждого раствора, используя следующие данные:

Объем титранта до адсорбции, мл	5,50	10,60	23,00
Объем титранта после установления равновесия, мл	1,22	3,65	10,20

З а н я е № 6

Коллоидные системы

Вопросы для подготовки

1. Какие системы называются дисперсными. Их главная особенность?
2. Дать определение дисперсной фазы?
3. Дать определение дисперсионной среды.
4. Какие способы получения коллоидных растворов Вы знаете?
5. От каких факторов зависит устойчивость коллоидных растворов?
6. Назовите основные виды дисперсных систем.
7. Объясните понятие удельная поверхность дисперсных систем?
8. От каких факторов зависит величина удельной поверхности дисперсных систем?
9. Объясните сущность диспергационных методов получения дисперсных систем?
10. Объясните сущность конденсационных методов получения дисперсных систем?

Теоретические основы

Коллоидное состояние характеризуется определенной дисперсностью (раздробленностью) вещества. Вещество в этом состоя-

нии диспергировано до очень малых частиц или пронизано тончайшими порами. Эти частицы и поры невидимы в оптическом микроскопе, но превышают по размерам обычные молекулы. Раздробленное вещество всегда находится в какой-либо среде, с которой оно взаимодействует в большей или меньшей степени. Следовательно, коллоидные или дисперсные системы состоят из двух (или более) фаз: дисперсной фазы (одной или нескольких) – совокупности частиц или пор; и дисперсионной – среды (вещества или смеси веществ, в котором распространена дисперсная фаза). Таким образом, коллоиды – это не вещества, а гетерогенные системы, содержащие вещества в высокодисперсном состоянии.

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируются по следующим признакам: дисперсности, агрегатному состоянию и интенсивности взаимодействия частиц на поверхности раздела между фазами. По дисперсности системы делятся на три класса: грубые взвеси (суспензии), коллоидно-дисперсные (дисперсоиды) и молекулярно-ионные растворы (дисперсиды). Для каждого из этих классов характерна определенная степень дисперсности

По агрегатному состоянию обеих фаз различают следующие подгруппы дисперсных систем (табл. 1).

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Примеры дисперсных систем
Твердая	Газообразная	Табачный дым; пыль: цементная, сахарная, мучная
Твёрдая	Жидкая	Суспензия; холодное молоко, коллоидные растворы металлов
Твёрдая	Твердая	Металлические сплавы; искусственные драгоценные камни; цветные стекла
Жидкая	Газообразная	Аэрозоли: туман, облака; распыленные органические вещества, газ в критическом состоянии
Жидкая	Жидкая	Эмульсии: горячее молоко, маргарин, сливочное масло; эмульсии масла в воде, воды в нефти, бензина в воде; некоторые кремы
Жидкая	Твердая	Природные минералы с жидкими включениями: жемчуг, опал и др
Газообразная	Жидкая	Различные пены; пивная, противопожарная и др.

Газообразная	Твердая	Твердые пены; пенопласты, пемза; активированный уголь; микропористая резина; ряд ионообменных смол
--------------	---------	--

Из указанных дисперсных систем ближе всего стоят к биологическим объектам и представляют наибольший интерес коллоидные растворы, включающие жидкую дисперсионную среду (воду) и высокомолекулярную дисперсную фазу (белки, полисахариды, липоиды и др.). Коллоидные растворы с жидкой дисперсионной средой называют *золями* (от латинского слова *solutus* – растворенный). Водные коллоидные растворы называются *гидрозолями*, спиртовые – *алкозолями*, бензоловые – *бензозолями*, эфирные – *этерозолями* и т.п. Коллоидные растворы, потерявшие при определённых условиях свою текучесть и затвердевшие с образованием так называемых *гелей*, называются, соответственно, *гидрогелями*, *алкогелями*, *бензогелями*, *этерогелями* и т.п.

По характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсной среды дисперсные системы подразделяются на *лиофильные* (от греческого *lyo* – растворяю; *philia* – люблю) и *лиофобные* (*phobia* – страх, нелюбовь).

Лиофильные системы характеризуются интенсивным взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Если дисперсионной средой лиофильной системы является вода, то такие системы называют *гидрофильными*. Например, растворы мыл, некоторых белков и т.д.

В лиофобных системах почти полностью отсутствует взаимодействие между молекулами среды и частицами дисперсной фазы. Лиофобные системы, в которых дисперсионной средой является вода, называются *гидрофобными системами*. Например, многие металлы в коллоидном состоянии, эмульсии масел в воде и др.

В настоящее время деление коллоидных систем на две основные группы – лиофильные и лиофобные коллоиды в известной мере устарело, хотя эти термины еще широко распространены в литературе. За последние 20 лет трудами таких ученых, как В. А. Каргин, С. М. Липатов и др., доказано, что системы, ранее называвшиеся лиофильными золями, на самом деле представляют собой не что иное, как истинные растворы высокомолекулярных соединений. В отличие от лиофобных зольей эти растворы являются системами гомогенными и термодинамически равновесными. Исследования показали, что основной структурной единицей лиофильных зольей является не мицелла (как у лиофобных зольей), а сильно сольватированная (гидратированная) макромолекула высокомолекулярного или

высокополимерного соединения. Причем для многих полярных полимеров и белков сольватация является хотя и главным, но не единственным фактором устойчивости их растворов. В значительной мере характер поведения высокомолекулярных соединений в растворах определяется свойствами их длинных цепеобразных частиц – макромолекул. Огромные размеры макромолекул, превышающие в отдельных случаях размеры коллоидных частиц, объединяют эти системы с коллоидно-дисперсными системами. Сближает их и то обстоятельство, что при концентрировании растворов высокомолекулярных соединений они обращаются в так называемые студни (гели), в которых решающую роль играют поверхностные (адсорбционные) явления, которые характерны для гетерогенных лиофобных коллоидов. В остальном лиофильные золи гораздо ближе к обычным молекулярным растворам.

В настоящее время признано целесообразным отказаться от терминов «лиофильные коллоиды» и «лиофильные золи», чтобы не связывать с ними представлений о мицеллярном строении этих систем, а заменить их термином «растворы высокомолекулярных соединений» (сокращенно – растворы ВМС). Таким образом, по интенсивности взаимодействия частиц дисперсной фазы со средой все коллоидные системы подразделяются на *лиофобные коллоиды* (гидрозоли металлов, сульфидов) и *высокомолекулярные соединения* и их растворы (белки, полисахариды, каучук, полиамиды), именуемые по старой терминологии лиофильными коллоидами.

Методы получения дисперсных систем

Коллоидные системы занимают, промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами. Поэтому к получению их ведут два пути: либо дробление крупных кусков вещества до требуемой дисперсности, либо объединение молекул или ионов в агрегаты коллоидных размеров. В соответствии с этим существуют диспергационные и конденсационные методы получения дисперсных систем.

Диспергационные методы

Эта группа методов объединяет прежде всего механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы над системой. В результате твердые тела раздавливаются, истираются, дробятся или расщепляются. В лабораторных и промышленных условиях рассматриваемые процессы проводят в дробилках, жерновах и мельницах различной конструкции. Применением диспергационных мето-

дов достичь весьма высокой дисперсности обычно не удается. Системы с размерами частиц порядка 10^{-6} – 10^{-7} см получают более универсальными конденсационными методами. В зависимости от условий путем конденсации могут быть получены системы любой дисперсности, с частицами любого размера

Конденсационные методы

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

Физическая конденсация

Важнейшие физические методы получения дисперсных систем – конденсация из паров и замена растворителя. Наиболее наглядным примером конденсации из паров является образование тумана. При изменении параметров системы, в частности при понижении температуры, давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью (или над твердым телом) и в газовой фазе возникает новая жидкая (твердая) фаза. В результате система становится гетерогенной – начинает образовываться туман (дым). Таким путем получают, например, маскировочные аэрозоли, образующиеся при охлаждении паров P_2O_5 , ZnO и других веществ.

Лиозоли получают в процессе совместной конденсации паров веществ, образующих дисперсную фазу и дисперсионную среду на охлажденной поверхности. Следует отметить, что такой простой способ приводит к образованию частиц обычно неоднородных по размерам и в большинстве грубодисперсных веществ.

Широко применяют метод замены растворителя, основанный, как и предыдущий, на таком изменении параметров системы, при котором химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы. В отличие от метода конденсации паров (изменение температуры), в методе замены растворителя изменяют состав среды. Так, если насыщенный молекулярный раствор серы в этиловом спирте влить в большой объем воды, то полученный раствор в водноспиртовой смеси оказывается уже пересыщенным. Пресыщение приведет к агрегированию молекул серы с образованием частиц новой фазы – дисперсной

Методом замены растворителя получают золи серы, фосфора, мышьяка, канифоли, ацетилцеллюлозы и многих органических ве-

ществ, вливая спиртовые или ацетоновые растворы этих веществ в воду.

Химическая конденсация

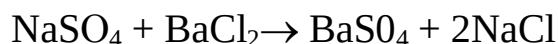
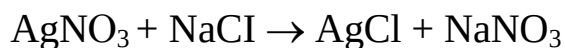
Эти методы также основаны на конденсационном выделении новой фазы из пересыщенного раствора. Однако в отличие от физических методов, вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в результате химической реакции. Таким образом, любая химическая реакция, идущая с образованием новой фазы, может быть источником получения коллоидной системы.

Многие реакции окисления, гидролиза, диссоциации, двойного обмена и другие приводят к образованию дисперсных систем. В природе широко распространены процессы окисления и гидролиза гидрокарбоната железа, растворенного в гидротермальных водах. При выходе их в поверхностные зоны протекает реакция:



Получающийся золь гидроокиси железа сообщает красно-коричневую окраску природным водам и является источником ржаво-бурых зон отложений («ортштейнов») в нижних слоях почвы.

Хорошо известные в аналитической химии реакции получение осадков сульфата бария или хлорида серебра



в определенных условиях приводят к получению почти прозрачных, слегка мутноватых золей, из которых в дальнейшем могут выпадать осадки.

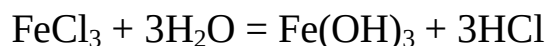
Таким образом, для конденсационного получения золей необходимо, чтобы концентрация вещества в растворе превышала растворимость, т.е. раствор должен быть пересыщенным. Эти условия являются общими как для образования высокодисперсного золя, так и обычного осадка твердой фазы. Однако, в первом случае требуется соблюдение особых условий, которые, заключаются в одновременности возникновения огромного числа зародышей дисперсной

В лабораторных условиях выбор метода получения золей определяется свойствами дисперсной фазы и требуемой степенью дисперсности.

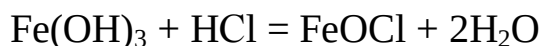
Например: канифоль растворяется в этиловом спирте, образуя истинный раствор. В воде канифоль практически не растворима, по-

этому при добавлении воды к спиртовому раствору молекулы конденсируются в более крупные агрегаты.

Реакция получения гидроксида железа идет по схеме:



Поверхностные молекулы агрегата $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вступают в реакцию с HCl :



Молекулы FeOCl , подвергаясь диссоциации, образуют ионы FeO^+ и Cl^- .

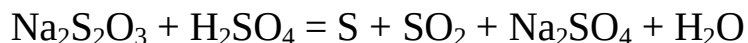


Строение частиц золя гидроксида железа схематически можно изобразить следующим образом:



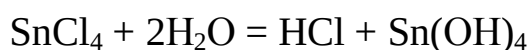
Коллоидные растворы могут быть получены путем восстановления металлов из их соединений. В качестве восстановителей чаще всего используют формальдегид, этиловый спирт, пероксид водорода, танин, гидрохинон и др.

Практически наиболее удобно получать золь серы из раствора тиосульфата натрия, действуя на него серной кислотой:



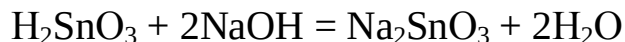
Получение коллоидных растворов путем диспергирования осуществляется механическим измельчением твердого вещества в ступке или при помощи коллоидной мельницы в присутствии стабилизатора, а также пептизацией. Пептизацией называется процесс получения золь из студней или рыхлых осадков при действии некоторых веществ, способных хорошо адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц и таким путем сообщать им способность переходить в золь. При пептизации происходит не изменение степени дисперсности частиц, образующих студень или осадок, а только их разъединение.

В водных растворах хлорид олова гидролизуются:



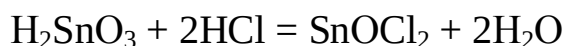
Осадок H_2SnO_3 под влиянием щелочей или кислот (пептизаторов) способен переходить в коллоидный раствор. Характерной особенностью пептизации является то, что количество пептизатора во много раз меньше количества пептизируемого вещества.

При добавлении NaOH к H_2SnO_3 образуется станнат натрия:



В растворе станнат диссоциирует, образуя отрицательно заряженный ион SnO_3^{-2} , который адсорбируясь, сообщает агрегату (H_2SnO_3) отрицательный заряд – возникают мицеллы, осадок переходит в золь.

Пептизация оловянной кислоты может протекать и под действием кислот. В этом случае получается положительно заряженный золь:



Размер дисперсных частиц при реакциях двойного обмена, в результате которого получают нерастворимые продукты, зависит от концентрации реагирующих веществ. При очень высоких и очень низких концентрациях получают высокодисперсные (коллоидные) системы. При средних концентрациях реагирующих веществ получают грубодисперсные системы, выпадающие в осадок.

Коллоидно-дисперсные системы являются седиментационно-устойчивыми, так как частицы их дисперсных фаз принимают участие в броуновском движении (вероятность взаимной компенсации импульсов при столкновениях молекул с мелкой частицей уменьшается). Однако коллоидно-дисперсные системы являются агрегативнонеустойчивыми. Это связано с большой величиной удельной поверхности дисперсной фазы и, как следствие, большим избытком энергии Гиббса на границах раздела фаз.

В коллоидно-дисперсных системах самопроизвольно протекает агрегация частиц – коагуляция. Пока процессы агрегации не приводят к нарушению седиментационной устойчивости (частицы становятся крупнее, но по размерам не выходят за границу коллоидно-дисперсного состояния), внешне коагуляция может проявляться только в изменении цвета золя. По мере укрупнения частиц система начинает постепенно терять и седиментационную устойчивость – появляется помутнение, а затем выпадает осадок.

Особенно золи чувствительны к добавлению электролитов, которые уменьшают заряд коллоидных частиц за счет сжатия диффузного слоя. Другими словами, электролиты значительно ослабляют действие стабилизирующего фактора: уменьшение электрического заряда частиц уменьшает электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц, которые легче агрегируют.

Электролитная коагуляция зольей проявляется только при достижении некоторой критической концентрации иона в золе c^* называемой порогом коагуляции. Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью.

Отношение величин коагулирующих способностей одно-, двух- и трехзарядных ионов составляет приблизительно 1 : 60 : 700, т.е. пропорционально шестой степени заряда иона, имеющего противоположный знак заряда по сравнению с коллоидной частицей (правило Шульце–Гарди).

Экспериментально порог коагуляции $C_{\text{пор}}$ определяют добавлением растворов электролита разных концентраций $c(X)$ к серии одинаковых коллоидных растворов; после некоторой экспозиции устанавливают минимальную концентрацию иона, вызвавшую коагуляцию.

Расчет проводят по формуле:

$$\tilde{N}_{i \hat{\delta}} = \frac{\tilde{n}(\delta)V_1}{V_0 + V_1},$$

где V_0 – объем золя; V_1 – минимальный объем раствора электролита, вызвавший коагуляцию золя.

Процесс дезагрегации частиц, обратный процессу коагуляции, называют пептизацией. В системе возможно установление равновесия между процессами агрегирования и дезагрегирования частиц фазы, этому состоянию соответствует определенная концентрация частиц в свободнодисперсной системе, равновесная по отношению к осадку. Пептизация тем более вероятна, чем меньше времени прошло с момента коагуляции. Это объясняется тем, что коагулят «стареет», коагуляционные контакты в нем постепенно переходят в конденсационные, частицы фазы срастаются и коагуляция принимает необратимый характер.

Пептизацию можно вызвать отмытием коагулята водой от электролита, вызвавшего коагуляцию золя. Концентрация электролита при этом снижается и становится меньше $\gamma_{\text{пор}}$. Пептизация поверхностно-активными веществами связана с тем, что дифильные

молекулы ПАВ адсорбируются на частицах осадка, повышая сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде в соответствии с правилом выравнивания полярностей Ребиндера, т.е. повышая в определенной степени лиофильность лиофобного золя.

Чаще всего пептизацию вызывают добавлением веществ, которые способны восстановить утраченный заряд коллоидных частиц. Пептизаторами могут быть ионы, способные к адсорбции на поверхности агрегатов по правилу избирательной адсорбции Панета–Фаянса, или вещества, реагирующие с частью коагулята с образованием таких ионов. В последнем случае пептизацию называют диссолюционной.

2. Строение коллоидных частиц

По общепринятой в настоящее время теории всякий золь состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. Под интермицеллярной жидкостью понимают дисперсионную среду, содержащую растворенные электролиты и неэлектролиты.

Мицеллы – электрически нейтральные структурные единицы, находящиеся в растворе и участвующие в броуновском движении. В центре мицеллы находится основа. Она представляет собой скопление большого количества молекул или атомов вещества дисперсной фазы.

На поверхности основы из дисперсионной среды непременно адсорбируются ионы того или иного знака. Совокупность основы с адсорбированными на поверхности ионами называется ядром. Обычно адсорбируются ионы, в составе которых находятся элементы или атомные группировки, имеющиеся в веществе ядра частицы (правило Пескова-Фаянса). Например, при образовании золя бромистого серебра из раствора, содержащего небольшой избыток KBr частицы $AgBr$, адсорбируя преимущественно ионы Br^- , заряжаются отрицательно. При получении того же золя $AgBr$, но при условии избытка $AgNO_3$ в растворе, частицы $AgBr$ заряжаются положительно вследствие адсорбции ионов Ag^+ . Ионы, адсорбирующиеся на поверхности основы и обуславливающие величину и знак электрического заряда частицы, называются потенциалопределяющими ионами.

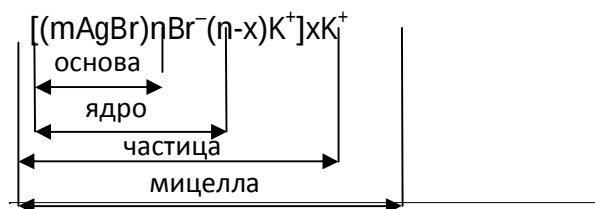
Ионы противоположного знака (противоионы) частично адсорбируются на поверхности ядра, образуя неподвижный (адсорбционный) слой ионов, а частично располагаются в жидкости вблизи гранулы, создавая так называемый диффузный или подвижный слой ионов.

Совокупность ядра с неподвижным (адсорбционным) слоем противоионов называется коллоидной частицей, или гранулой

Совокупность частицы с диффузным облаком противоионов называется мицеллой

Формулы мицелл золя AgBr можно записать так:

а) при избытке в растворе KBr

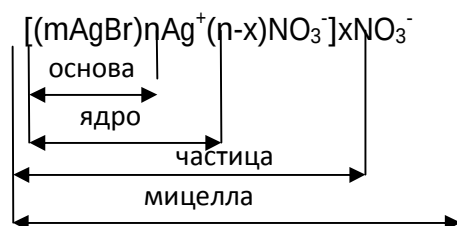


б) при избытке в растворе AgNO₃

Устойчивость частиц золя определяется величиной электрокинетического потенциала (ζ -потенциала), возникающего на границе адсорбционного и диффузного слоев при движении взвешенных в жидкости твердых частиц (броуновское движение). Величина ζ -потенциала у различных золь колеблется в пределах 50–70 мВ.

По современным представлениям основная причина устойчивости золь обусловлена наличием сольватных (гидратных) оболочек у ионов диффузного слоя. Обладая упругими свойствами, эти оболочки препятствуют слипанию частиц. Чем толще диффузный слой, тем плотнее сольватная (гидратная) оболочка вокруг одноименно заряженных частиц; тем выше ζ -потенциал частиц и стабильнее данный золь. В настоящее время для получения коллоидных растворов используют два принципиально различных метода – дисперсионный, основанный на раздроблении грубодисперсного вещества до размеров коллоидных частиц, и конденсационный, в основе которого лежит конденсация (укрупнение) частиц за счет слипания атомов или молекул вещества. При получении золь как первым, так и вторым способами вещество дисперсной фазы должно быть практически не растворимым в дисперсионной среде.

Растворы высокомолекулярных соединений хотя и содержат частицы, соответствующие по размерам коллоидной степени дис-



персности, тем не менее по многим свойствам они сходны с истин-

ными растворами. Как и истинные растворы, они образуются не-посредственно при соприкосновении вещества с подходящим растворителем.

Лабораторная работа «Получение лиофобных коллоидных растворов»

Цель: ознакомление с методами получения гидрофобных зольей, основанных на агрегации молекул и на пептизации осадков; изучение зависимости размера дисперсных частиц от концентрации реагирующих веществ.

Принадлежности для работы

Оборудование: мерный цилиндр на 10 мл; пробирки с пробками, электрическая плитка, термостойкий стакан на 250 мл; капельные пипетки, пробирки, стеклянные палочки, спиртовка.

Реактивы: 2 %-й раствор канифоли в этиловом спирте; 2 %-й раствор FeCl_3 , концентрированная HCl , 65 % HNO_3 , олово в гранулах; 0,005М, 0,1М раствор FeCl_3 и, 0,005М, 0,1М раствор желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, дистиллированная вода.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение гидрозоля канифоли. В мерную пробирку наливают 5 мл дистиллированной воды и по каплям добавляют 2 %-й спиртовой раствор канифоли, закрывают пробкой и энергично встряхивают. Образуется молочно-белый довольно устойчивый золь.

Опыт 2. Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ посредством гидролиза. В стакане на 250 мл нагревают до кипения 100 мл дистиллированной воды. Затем в кипящую воду выливают 10 мл 2 %-го раствора FeCl_3 и вновь доводят до кипения. Получают коллоидный раствор гидроксида железа интенсивного красно-коричневого цвета.

Опыт 3. Приготовление коллоидного раствора берлинской лазури. В стакан на 50 мл наливают 5 мл 0,005М раствора хлорида железа FeCl_3 и добавляют 5 мл 0,005М раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Доводят полученный раствор до 50 мл дистиллированной воды. Получается прозрачный коллоидный раствор берлинской лазури $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Опыт 4. Коагуляция золя. Выполняют то же, что и в опыте 5, используя 0,1М растворы хлорида железа (III) и желтой кровяной соли. Из мутного раствора выпадает осадок берлинской лазури.

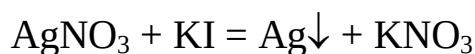
Обработка опытных данных

Написать уравнения происходящих реакций и схемы образования коллоидных систем. Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на степень дисперсности коллоидных частиц.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Золь иодида серебра получен смешиванием раствора нитрата серебра объемом 20 мл с $c(\text{AgNO}_3) = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и раствора иодида калия объемом 30 мл с. Назовите метод получения золя. Определите знак заряда коллоидных частиц.

Решение. Золь получен химическим конденсационным методом в результате реакции обмена:



Знак заряда коллоидных частиц зависит от того, какой электролит взят в избытке. Это определяют, рассчитав взятые количества вещества реагентов: $n(X) = c(X)V(X)$.

$$n(\text{KI}) = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ л} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

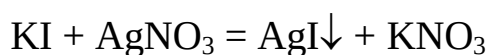
$$n(\text{KI}) > n(\text{AgNO}_3).$$

После образования золя в избытке иодида калия в растворе останутся ионы K^+ , NO_3^- , I^- . По правилу Панета–Фаянса на агрегатах AgI избирательно адсорбируются потенциалопределяющие ионы I^- , обуславливающие отрицательный знак заряда коллоидных частиц.

Пример 2. Пороги коагуляции для некоторого гидрозоля равны $c_{\text{пор}}(\text{CaCl}_2) = 0,3$ моль/л, $c_{\text{пор}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0209$ моль/л. Какой по знаку заряд несут частицы золя?

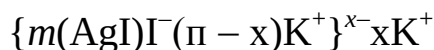
Решение. Коагулирующая способность сульфата натрия по отношению к золю выше коагулирующей способности хлорида кальция. По правилу Шульце–Гарди коагулирующая способность электролита тем больше, чем больше заряд коагулирующего иона. У Na_2SO_4 заряд анионов больше, чем у CaCl_2 . Значит, коагулирующими ионами являются анионы. Следовательно, частицы золя заряжены положительно.

Пример 3. Золь иодида серебра получен по реакции:



при некотором избытке KI. Его коагулируют растворами сульфата натрия и ацетата кальция. У какого электролита коагулирующая способность больше?

Р е ш е н и е. Так как стабилизатором золя является KI, то мицелла имеет строение:



гранула заряжена отрицательно. Следовательно, коагулирующими ионами являются катионы электролитов. Так как заряд иона Ca^{2+} больше заряда иона Na^+ , то коагулирующая способность ацетата кальция больше, чем сульфата натрия.

П р и м е р 4. Коагуляция гидрозоль железа (III) объемом 10 мл наступила при добавлении к нему раствора сульфата натрия объемом 2 мл с $\tilde{n}\left(\frac{1}{2\text{Na}_2\text{SO}_4}\right) = 0,00125$ экв/л. Вычислите порог коагуляции и коагулирующую способность электролита.

Р е ш е н и е. Для расчета порога коагуляции используют формулу (11.1) применительно к данной задаче:

$$\begin{aligned}\tilde{n}_{\text{экв}} &= \frac{\tilde{n}(\text{SO}_4^{2-})V(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{V(\text{Fe}(\text{OH})_3) + V(\text{Na}_2\text{SO}_4)} \\ &= \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ экв/л} \cdot 0,002 \text{ л}}{0,010 \text{ л} + 0,002 \text{ л}} = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ экв/л} = \\ &= 0,208 \text{ ммоль/л};\end{aligned}$$

где $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2}c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right)$.

Величину коагулирующей способности вычисляют по формуле

$$V_{\text{экв}} = 1/c_{\text{экв}} = \frac{1}{0,208 \text{ экв/л}} = 4,8 \text{ л/экв}.$$

О т в е т. $0,208 \text{ ммоль/л}; = 4,80 \text{ л/ммоль}.$

Пример 5. Порог коагуляции золя серебра ионами алюминия равен 0,186 ммоль/л. Какой объем 28 %-го раствора сульфата алюминия (пл. 1,33 г/мл) требуется для коагуляции золя объемом 2 л?

Решение. Рассчитаем молярную концентрацию 28 %-го раствора сульфата алюминия, подставив известные по условию задачи величины и молярную массу сульфата алюминия:

$$c = \frac{1000 \omega_p}{M} = \frac{1000 \cdot 0,28 \cdot 1,33}{342,15} = 1,09 \text{ моль/л}.$$

Поскольку $c(\text{Al}^{3+}) = 2c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, концентрация иона коагулятора будет равна $2 \cdot 1,09 \text{ моль/л} = 2,18 \text{ моль/л} = 2180 \text{ ммоль/л}$.

Уравнение для расчета порога коагуляции (11.1) преобразим следующим образом:

$$c_{\text{к}} [V(\text{к}) + V(\text{з})] = c(X) V(\text{з})$$

откуда

$$V(\text{з}) = \frac{c_{\text{к}} V(\text{к})}{c(X) - c_{\text{к}}}.$$

Подставим в это выражение известные по условию задачи величины и вычислим:

$$\begin{aligned} V(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) &= \frac{0,186 \text{ ммоль/л} \cdot 2 \text{ л}}{2180 \text{ ммоль/л} - 0,186 \text{ ммоль/л}} = \\ &= 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ л} = 0,17 \text{ мл}. \end{aligned}$$

Ответ. Для коагуляции требуется 0,17 мл раствора сульфата алюминия.

Задания для самостоятельного решения

1. Напишите формулу мицеллы для золя иодида серебра, полученного добавлением к раствору KI объемом 30 мл с концентрацией 0,006 моль/л раствор AgNO_3 объемом 40 мл с концентрацией 0,004 моль/л. Назовите части мицеллы.

2. Получены два золя иодида серебра из растворов AgNO_3 и KI с молярными концентрациями по 0,05 моль/л каждый. Один золь получен приливанием раствора AgNO_3 объемом 16 мл к раствору KI объемом 20 мл, другой – раствора KI объемом 16 мл к раствору

AgNO_3 объемом 20 мл. Будут ли наблюдаться какие-либо явления при смешивании этих золей? Ответ мотивируйте. Напишите формулы мицелл золей.

3. Золь гидроксида магния был получен смешением равных объемов растворов хлорида магния с концентрацией 0,01 моль/л и гидроксида калия с концентрацией 0,015 моль/л. Напишите формулу мицеллы золя и укажите, какой из электролитов: хлорид калия, сульфат натрия, нитрат алюминия – будет обладать наибольшей коагулирующей способностью к полученному золю.

4. Смешали равные объемы 1 %-х растворов хлорида кальция и серной кислоты (плотности принять равными 1 г/мл). Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя.

5. Какой объем раствора AgNO_3 с концентрацией 0,001 моль/л следует добавить к раствору NaCl объемом 10 мл с концентрацией 0,002 моль/л, чтобы получить золь, гранулы которого заряжены положительно? Напишите схему строения мицеллы золя.

6. При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешением равных объемов растворов нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

7. Какой минимальный объем раствора сульфида аммония с концентрацией 0,001 моль/л следует добавить к раствору хлорида марганца (II) объемом 15 мл с концентрацией 0,003 моль/л для того, чтобы получить золь с отрицательно заряженными частицами?

8. Какой максимальный объем раствора хлорида бария с концентрацией 0,1 моль/л можно добавить к насыщенному раствору сульфата кальция объемом 15 мл для получения золя BaSO_4 с отрицательно заряженными частицами?

9. Пороги коагуляции некоторого золя нитратом калия, хлоридом магния, сульфатом натрия равны соответственно 50,0; 0,9; > 19,0 ммоль/л. Как относятся между собой величины коагулирующих способностей этих электролитов?

10. Пороги коагуляции гидрозоль гидроксида железа (III) сульфатом натрия и хлоридом алюминия соответственно равны 0,32 и 20,50 ммоль/л. Определите знак заряда коллоидных частиц золя. Вычислите величины коагулирующей способности этих электролитов и сопоставьте их отношение с вычисленным по правилу Шульце-Гарди.

11. Коагуляция золя сульфида золота объемом 1,5 л наступила при добавлении раствора хлорида натрия объемом 570 мл с концен-

трацией 0,2 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя ионами натрия.

12. Коагуляция золя сульфида золота объемом 650 мл наступила при добавлении раствора сульфата хрома(III) объемом 1,18 мл с концентрацией 0,025 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

13. Коагуляция золя гидроксида железа (III) объемом 4 л наступила при добавлении 10 %-го раствора сульфата магния объемом 0,91 мл (пл. 1,1 г/мл). Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

14. Коагуляция гидроксида алюминия объемом 2 л наступила при добавлении раствора гексацианоферрата (II) калия объемом 10,6 мл с концентрацией 0,01 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя гексацианоферрат (II)-ионами.

15. Порог коагуляции золя гидроксида алюминия дихромат-ионами равен 0,63 ммоль/л. Какой объем 10 %-го раствора дихромата калия (пл. 1,07 г/мл) требуется для коагуляции золя объемом 1,5 л?

16. Порог коагуляции золя гидроксида железа фосфат-ионами равен 0,37 ммоль/л. Какой объем 5 %-го раствора Na_3PO_4 (пл. 1,05 г/мл) требуется для коагуляции золя объемом 750 мл?

17. Порог коагуляции золя сульфида золота ионами кальция равен 0,69 ммоль/л. Какой объем раствора хлорида кальция с концентрацией 0,5 моль/л требуется для коагуляции золя объемом 100 мл?

18. Порог коагуляции золя иодида серебра сульфат-ионами равен 2,12 ммоль/л. Какой объем раствора сульфата алюминия с концентрацией 0,4 моль/л требуется для коагуляции золя объемом 0,5 л?

19. Какой минимальный объем раствора дихромата калия с концентрацией 0,01 моль/л требуется для коагуляции гидрозоля гидроксида железа(III) объемом 1 л, если порог коагуляции этого золя дихромат-ионом равен 0,06 ммоль/л?

20. Золь иодида серебра был получен при смешивании растворов нитрата серебра и иодида аммония. Коагулирующая способность хлорида магния по отношению к этому золю больше коагулирующей способности сульфата натрия. Напишите формулу мицеллы этого золя.

З а н я № 7

Электрохимия. Окислительно-восстановительные реакции. Электропроводность растворов. Потенциометрия

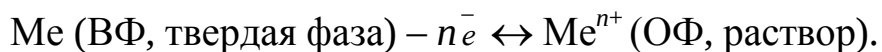
Цель работы: закрепление теоретических знаний по теме занятия: окислительно-восстановительные реакции (ОВР), электропроводность, потенциометрия, измерение электродного потенциала.

Теоретические основы

Окислительно-восстановительные реакции. В отличие от реакций обмена, окислительно-восстановительные процессы характеризуются изменением степени окисления реагентов. Вещества, принимающие электроны, называются окислителями. Вещества, отдающие электроны, называются восстановителями. Процесс отдачи электронов называется окислением, а процесс принятия электронов – восстановлением. Следовательно, восстановитель всегда окисляется, а окислитель – восстанавливается.

Гетерогенные окислительно-восстановительные системы.

В окислительно-восстановительных гетерогенных системах восстановленная форма (ВФ) и окисленная форма (ОФ) находятся в разных фазах, например:



На границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, что приводит к появлению скачка потенциала ($\varphi_{\bar{e}/e^{n+}}$). Его абсолютная величина определению не поддается, однако легко измеряется разность двух скачков, которая называется электродвижущей силой гальванического элемента ($\text{ЭДС} - \Delta\varphi$). Если в таких устройствах условно считать потенциал какого-то электрода равным нулю, то измерением ЭДС можно получить относительные значения других электродных потенциалов, что важно для сравнительной количественной характеристики окислительно-восстановительной способности различных систем.

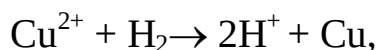
Условно за нуль при любой температуре принят потенциал нормального или стандартного водородного электрода, который состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью и частично погруженной в раствор кислоты с активностью ионов $a_{\text{H}^+} = 1$. Электрод омывается газообразным водородом под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па, это приводит к образованию системы



ЭДС гальванического элемента определяют вычитанием электродного потенциала отрицательного полюса из электродного потенциала положительного полюса:

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2.$$

В основе работы составленного элемента лежит реакция:



а его ЭДС равна

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2),$$

откуда

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \text{ЭДС} + \varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2).$$

Так как $\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2)$ принят за 0, то $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \Delta\varphi = 0,34$ В при стандартных условиях.

Электродные потенциалы металлов, измеренные по отношению к водородному электроду при стандартных условиях, т.е. концентрации ионов металла в растворе, равной 1 моль/л ($a = 1$), и температуре 25 °С (298 К), называют стандартными.

Величина электродных потенциалов зависит от концентрации ионов металла в растворе его соли (c_i), их заряда (n) и температуры (T), что находит выражение в формуле Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i,$$

при $T = 298$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_i;$$

при $c = 1$ моль/л $\varphi = \varphi^0$.

Величина ЭДС и изменение энергии Гиббса для химического процесса, лежащего в основе работы гальванического элемента, связаны соотношением:

$$\Delta G_{298}^0 = -nF\Delta\varphi.$$

Оно находит применение для определения ΔG окислительно-восстановительных реакций в растворах по измеренной величине ЭДС гальванических элементов, в которых они могут протекать, а также для выяснения возможности работы гальванического элемента на той или иной реакции, если для нее значение ΔG известно.

Гомогенные окислительно-восстановительные системы. В гомогенных окислительно-восстановительных системах ОФ и ВФ находятся в одной фазе. В этих случаях при составлении гальванических цепей в растворы, находящиеся в полуэлементах, вводятся инертные электроды (платиновые). Электродные потенциалы таких систем называют окислительно-восстановительными или редокс-потенциалами. Их стандартные значения также находятся по водородному электроду. Пользуясь таблицами редокс-потенциалов и зная, что в качестве окислителя всегда действует ОФ с большим алгебраическим значением потенциала, можно определить возможность и направленность тех или иных окислительно-восстановительных реакций. При одинаковом или очень близком значении электродных потенциалов двух систем реакция между ними не имеет преимущественного направления и обе системы находятся в состоянии подвижного равновесия. Различия между редокс-

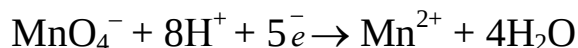
потенциалами таких систем можно увеличить повышением концентрации ОФ одной системы и ВФ другой системы, в результате чего появляется возможность направленного процесса.

Для гомогенных окислительно-восстановительных систем уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{(c_{\text{ОФ}})^x}{(\tilde{N}_{\text{ВФ}})^y},$$

где n – число электронов, принимаемых частицей окислителя; x и y – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

В окислительно-восстановительных реакциях могут участвовать молекулы воды (постоянная концентрация) и ионы H^+ и OH^- , переменная концентрация которых входит в уравнение Нернста. Так, для полуреакции:



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

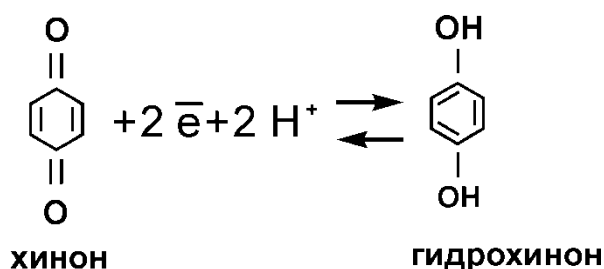
или

$$\varphi = \varphi^0 + 0,012 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,095 \text{pH}$$

Очевидно, чем кислее раствор, т.е. чем меньше значение pH, тем большее значение имеет электродный потенциал.

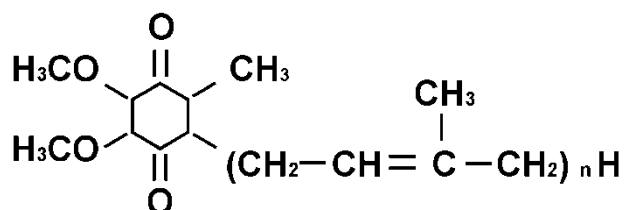
Биологически важные редокс-системы.

1. Соединения, содержащие хиноновый фрагмент. Хиноны способны к обратимым реакциям окисления-восстановления:



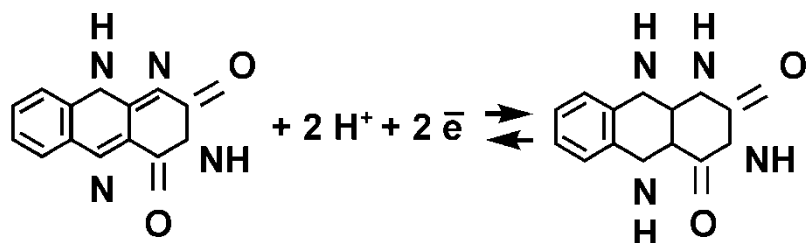
Система двойных связей в хиноне (две $C = C$ в цикле и две $C = O$ в карбонильных группах) называется хиноидной группировкой. Важнейшие представители этой группы – убихиноны, принимающие участие в клеточном дыхании и производные нафтохинона – витамины группы К флавины.

$$1 \leq n \leq 10$$



убихиноны

Соединения, содержащие изоаллоксазиновый фрагмент, также способны обратимо восстанавливаться:



изоаллоксазин

дигидроизоаллоксазин

Биологически активными являются 7,8-диметилпроизводные изоаллоксазина, называемые флавинами, представители которых находятся в организме в виде флавопротеинов – соединений с белком, которые принимают участие во многих окислительно-восстановительных процессах, и т. д.

П р и м е р. Можно ли окислить Mn^{2+} до MnO_4^- персульфатом калия $K_2S_2O_8$?

Р е ш е н и е.

Так как $\varphi^0(S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}) > \varphi^0(Mn^{2+}/MnO_4^-)$, то такую реакцию провести можно.

Перманганатометрия. Окислительно-восстановительные реакции в частности, реакции в которых в качестве окислителя используется раствор перманганата калия используется в аналитической химии для определения восстановителей и называется методом перманганатометрического титрования.

В основе метода лежит реакция окисления ионом перманганата (MnO_4^-) в кислой, щелочной или нейтральной средах. При реакции в кислой среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (II) по реакции



и малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата калия обесцвечивается. Окислительно-восстановительный потенциал при этом равен

$$E = E_0 + 0,059/5 \lg\{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]\},$$

$$E_0 = +1,52 \text{ В.}$$

При окислении в щелочной или нейтральной среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (IV), например, до марганцовистой кислоты $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

В перманганатометрии практически всегда реакции проводят в кислой среде, что обусловлено простотой обнаружения и регистрации точки эквивалентности, вследствие обесцвечивания раствора, а также вследствие того, что в кислой среде окислительно-восстановительный потенциал реакции значительно больше, чем в щелочной среде почти на 1 В.

Электропроводность растворов. Электролитами называются вещества, которые в среде с высокой диэлектрической постоянной (вода, спирты и др.) распадаются на ионы. Процесс распада вещества на ионы под действием полярных молекул растворителя называется электролитической диссоциацией.

Диссоциация веществ на ионы сопровождается взаимодействием ионов с полярными молекулами среды. Если средой является вода, процесс взаимодействия ионов с полярными молекулами воды называется гидратацией.

Процесс электролитической диссоциации является обратимым процессом, характеризующимся наличием в момент равновесия не только ионов, но и недиссоциированных молекул. Отношение числа молекул, распавшихся на ионы ($N_{\text{дис}}$), к общему числу молекул электролита (N) называется степенью электролитической диссоциации ($\alpha = N_{\text{дис}}/N$ или $\alpha = c_{\text{дис}}/c$, где $c_{\text{дис}}$ – концентрация продиссоциированных молекул; c – общая концентрация молекул данного вещества в растворе). По величине степени электролитической диссоци-

ации электролиты делятся на сильные ($\alpha > 30 \%$), средние ($30 \% > \alpha > 3 \%$) и слабые ($\alpha < 3 \%$).

Количественной характеристикой способности растворов проводить электрический ток является электрическая проводимость. Электропроводность растворов зависит от концентрации ионов в растворе и их скорости движения. Различают удельную (χ) и молярную электропроводность (λ). Удельная электропроводность – величина обратная удельному электросопротивлению (ρ) $\chi = 1/\rho$. Молярная электрическая проводимость определяется уравнением

$$\lambda = \chi/c.$$

В разбавленных растворах электропроводность осуществляется катионами и анионами не зависимо друг от друга. При одной и той же концентрации электропроводность сильного электролита больше электропроводности слабого электролита.

Потенциометрия. Сущность метода потенциометрического определения ионов заключается в том, что концентрацию иона $[X^{+z}]$ определяют по величине потенциала индикаторного электрода. Электрод, которым пользуются в данном случае обратим по отношению к определяемому иону. Потенциал электрода будет изменяться согласно уравнению:

$$E = E_0 + \text{const} \lg[X^{+z}],$$

где E_0 – потенциал электрода при $[X^{+z}] = 1$.

В данном уравнении принято, что коэффициент активности равен 1.

Потенциометрический метод используется для количественного определения рН, концентрации галогенов, иона аммония и ряда других ионов.

В данной работе в качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод. Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем трудно растворимой соли AgCl и опущенную в насыщенный раствор KCl . Согласно реакции, протекающей на хлорсеребряном электроде,



Потенциал его рассчитывается по уравнению

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a.$$

Для трудно растворимой соли AgCl активность ионов серебра равна активности ионов хлора ($\sqrt{I \text{ Д}}$), а тогда

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{I \text{ Д}}{a}$$

или

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg I \text{ Д} - \frac{2,3RT}{nF} \lg a.$$

Обозначая $E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg I \text{ Д} = A'$, получим

$$E = E' - \frac{2,3RT}{nF} \lg a,$$

т.е. потенциал хлорсеребряного электрода определяется активной концентрацией ионов хлора. В нашем случае потенциал хлорсеребряного электрода равен +0,222 В.

Измерение рН растворов осуществляется с использованием стеклянного электрода (рис. 1). Применение стеклянного электрода основано на том, что содержащиеся в структуре стекла катионы (калия, лития или натрия) могут обмениваться с катионами раствора (H^+), в то время как анионы стекла не могут обмениваться с раствором.

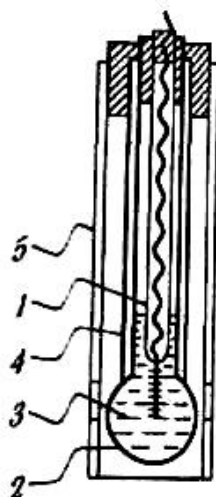
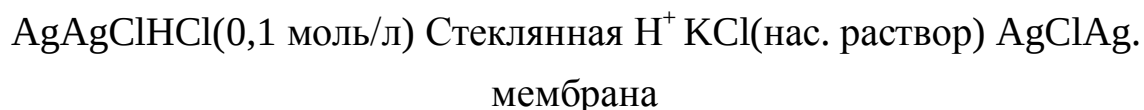


Рис. 1. Стеклянный электрод:

1 – внутренний электрод; 2 – мембрана; 3 – внутренний раствор;
4 – толстостенная трубка; 5 – защитная трубка для шарикового электрода

Таким образом, между стеклом и раствором устанавливается разность потенциалов, обусловленная неодинаковым распределением катионов водорода между стеклом и раствором. Непосредственно измерить эту разность потенциалов не представляется возможным, но можно измерить разность потенциалов между двумя растворами, расположенными по разные стороны стеклянной мембраны. Если внутри стеклянного шарика находится раствор с известной концентрацией ионов водорода, то разность потенциалов будет зависеть только от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе.

Измерение pH раствора осуществляется на приборе pH-метре, который измеряет ЭДС гальванической цепи:



ЭДС (ΔE) этой цепи определяется следующим уравнением:

$$\Delta E = E_{\text{хсэс}} - E_{\text{ст}}^0 - K \lg[\text{H}^+],$$

где $E_{\text{хсэс}}$ – потенциал хлорсеребряного электрода сравнения (0,222 В); $E_{\text{ст}}^0$ и K – постоянные стеклянного электрода, которые зависят от марки стекла.

Таким образом, ЭДС находится в линейной зависимости от pH раствора:

$$\Delta E = \text{const} + K_{\text{pH}}.$$

В начале титрования потенциал электрода будет изменяться медленно, но вблизи точки эквивалентности уже при добавлении незначительного количества реагента (1–2 капли) его потенциал изменится скачком (рис. 1), что и дает возможность определить точку эквивалентности.

При потенциометрическом титровании удобнее бывает следить не за изменением потенциала электрода E , а за отношением E к соответствующему изменению объема прибавленного реагента V . Это объясняется тем, что отношение E/V изменяется вблизи точки эквивалентности более резко, чем потенциал E , что позволяет точнее найти точку конечного момента титрования (рис. 2).



Рис. 1. Вид кривой титрования хлороводородной кислоты едким натром

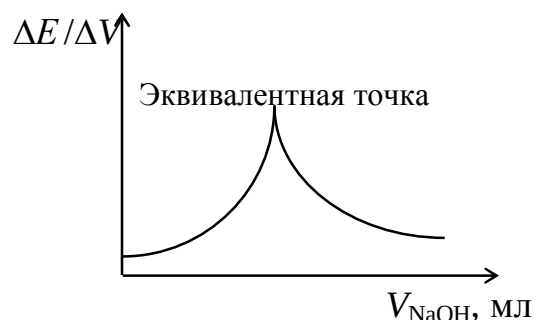


Рис. 2. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования хлороводородной кислоты едким натром

Потенциометрический метод титрования используется для количественного определения содержания в растворе кислот (метод нейтрализации), галогенов (метод осаждения) и ряда других ионов (метод комплексообразования).

При титровании кислот необходимо различать два случая:

- 1) титрование раствора сильной кислоты раствором сильного основания;
- 2) титрование раствора слабой кислоты раствором сильного основания.

В первом случае изменение концентрации ионов водорода идет только за счет реакции



В данном случае точку эквивалентности определяют по точке перегиба кривой (см. рис. 1, рис. 2).

При титровании слабых кислот скачек потенциала в эквивалентной точке выражен менее резко, чем в первом случае, что затрудняет точное определение точки перегиба и, следовательно, конечной точки титрования. Данное явление объясняется буферным свойством раствора слабой кислоты и образующейся при титровании ее соли. При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием в точке нейтрализации раствор будет уже не нейтральным, а щелочным, вследствие гидролиза солей.

Концентрация ионов водорода в этом случае может быть вычислена из уравнения

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дисс.}} \cdot K_w / c,$$

где $K_{\text{дисс.}}$ – константа диссоциации кислоты; K_w – ионное произведение воды; c – концентрация соли в эквивалентной точке.

При титровании смеси сильной и слабой кислот возможно определить содержание каждой кислоты в отдельности без предварительного отделения.

При титровании многоосновных кислот на кривой титрования имеет место несколько точек перегиба.

Лабораторная работа «Окислительно-восстановительные реакции»

Оборудование: вольтметр, рН-метр, кондуктометр, бюретки, пипетки, колбы, химические стаканы. Аналитические и технические весы, бюретки на 20–25 мл, мерные колбы на 250–500 мл, цилиндры на 10–25 мл, воронка и бюкс. Стакан для титрования, бюретка на 20–25 мл, рН-метр, цилиндры на 10–25 мл, стеклянный электрод, электрод сравнения, магнитная мешалка.

Реагенты: растворы сульфатов меди, никеля и цинка, хлороводородная и серная кислоты, медные, цинковые и железные пластинки, раствор уксусной кислоты, ацетат натрия, раствор хлороводородной кислоты и раствор гидроксида натрия. Растворы бихромата калия, нитрита натрия, серной кислоты, перманганата калия, сульфита натрия, гидроксида натрия или калия, дистиллированная вода, цинк. 0,05 н раствор перманганата калия, щавелевая кислота или ее натриевая соль и 10 % раствор серной кислоты. 0,1 н раствор гидроксида натрия и растворы соляной и уксусной кислоты, концентрации которых необходимо определить. 0,1 н растворы соляной и уксусной кислот; сульфаты магния, натрия, алюминия; хлориды натрия, калия и магния; хлорат калия; хлорид железа (III); нитрат серебра; раствор $K_4[Fe(CN)_6]$; порошок карбоната магния.

Порядок выполнения работы

В опытах 1–3 допишите уравнения реакций и уравняйте их.

Опыт 1. Окислительные свойства бихромата калия. В пробирку налейте немного раствора бихромата калия, добавьте серной кислоты, а затем прибавьте немного раствора нитрита натрия до изменения окраски.

Опыт 2. Вытеснение водорода из кислоты металлами. В пробирку налейте немного серной кислоты, а затем положите кусочек

цинка. Опишите Ваши наблюдения. Пользуясь рядом напряжения металлов, укажите, какие металлы могут являться восстановителями по отношению к водороду.

Опыт 3. Влияние среды на окислительные свойства перманганата калия. В три пробирки с раствором перманганата калия добавьте: в первую раствор серной кислоты, во вторую – воду, в третью – раствор гидроксида натрия или калия, а затем во все три пробирки прилейте раствор сульфита натрия. Опишите ваши наблюдения.

Опыт 4. Поскольку получить перманганат калия в чистом виде представляет значительную трудность, а также вследствие того, что дистиллированная вода содержит вещества, разлагающие раствор перманганата, получить титрованный раствор последнего путем взвешивания на аналитических весах не представляется возможным. Для приготовления 500 мл приблизительно 0,05 н раствора перманганата калия производят расчет навески, которую и взвешивают на технических весах.

Навеску помещают в мерную колбу на 500 мл и постепенно приливают небольшими порциями горячую воду (70–80 °С), перемешивая при этом раствор. После растворения кристаллов перманганата заполняют колбу водой до метки. По истечении некоторого времени раствор фильтруют через стеклянный фильтр для удаления оксида марганца. Готовый раствор хранят в стеклянной посуде из темного непрозрачного стекла.

Установку точной концентрации полученного раствора производят по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, при этом индикатор не применяется.

В том и в другом случае происходит окисление оксалат-иона до окиси углерода.

После проведения расчета необходимой навески щавелевой кислоты или ее натриевой соли, необходимой для приготовления 250 мл 0,05 н раствора, последнюю взвешивают на технических весах и помещают в бюкс для точного взвешивания на аналитических весах. Затем, навеску из бюкса переносят в колбу на 250 мл и растворяют в воде. Взвесив, пустой бюкс, определяют точную навеску реактива. Колбу заполняют водой до метки.

Для определения точной концентрации раствора перманганата калия проводят следующую работу. В колбу на 250 мл переносят 25 мл полученного раствора щавелевой кислоты или ее соли, добавляют 10–15 мл 10 %-й серной кислоты и нагревают до температуры 70–80 °С (не до кипения). Раствор перманганата калия помещают

в бюретку и начинают титровать, прибавляя последующие капли после исчезновения окраски. Титрование прекращают, когда избыточная капля раствора перманганата придаст раствору бледно-малиновую окраску.

Во время титрования раствор необходимо перемешивать и в случае необходимости подогревать, для поддержания температуры не менее 60 °С. Титрование проводят не менее трех раз, и находят среднее значение.

Обработка данных анализа. Вычисление результата анализа производят по формуле:

$$N_1V_1 = N_2V_2,$$

где N_1V_1 и N_2V_2 – нормальность и объем пробы щавелевой кислоты или ее соли и перманганата калия соответственно.

На основании проделанной работы по заданию преподавателя проводят определение концентрации в контрольной пробе нитрита натрия.

В кислой среде при нагревании нитриты окисляются перманганатом калия до нитратов по реакции



Ход определения. Точную навеску (взвешивают последовательно на технических и аналитических весах) нитрата натрия из расчета (делают студенты), что необходимо приготовить 250 мл 0,05 н раствора, и растворяют в мерной колбе на 250 мл. Доводят объем колбы до метки водой. Полученным раствором заполняют бюретку.

В коническую колбу на 500 мл приливают 25 мл раствора перманганата натрия и 50 мл раствора кислоты, разбавляют водой до 200–250 мл и титруют раствором нитрита натрия из бюретки до обесцвечивания раствора в колбе. Определение проводят не менее трех раз. Вычислив средний результат, сообщают его преподавателю.

Опыт 5. Перед выполнением работы знакомятся с инструкцией по работе на рН-метре и присоединяют электроды в соответствии с указанием по его эксплуатации.

В стакан для титрования приливают 20 мл неизвестной концентрации соляной кислоты, доливают водой до 100 мл, помещают магнитную мешалку, вставляют индикаторный и вспомогательный электроды и начинают титровать раствором 0,1 н гидроксида натрия до резкого изменения величины потенциала и сверх того прибавля-

ют еще 2–3 мл раствора щелочи. При этом в начале титрования реагент приливают большими порциями по 0,5–1 мл, а вблизи точки эквивалентности небольшими порциями по 0,1–0,05 мл. После каждого прибавления реагента производят тщательное перемешивание раствора, а затем записывают показания рН-метра.

Аналогично проводят титрование раствора уксусной кислоты.

Обработка данных анализа

Результаты титрования записывают в таблицу:

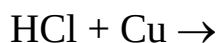
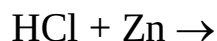
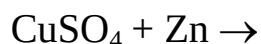
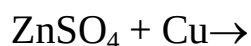
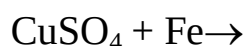
Объем прибавленной щелочи, мл (V)											
Показание рН-метра, E (мВ)											
Отношение E/V											

По данным таблицы на миллиметровой бумаге строят кривые титрования, из которых и находят неизвестные концентрации кислот.

Опыт 6. Определение электропроводности растворов сахара, уксусной кислоты и хлорида натрия. Для измерения электропроводности растворов в стакан емкостью 150–200 мл залейте анализируемый раствор и опустите в него графитовые электроды соединенные с источником постоянного тока (6–9 В) через лампочку накаливания.

По интенсивности свечения лампочки сделайте заключение о способности исследуемых растворов проводить электрический ток. Объясните Ваши наблюдения.

Опыт 6. Ряд напряжений. Исходя из величины стандартных потенциалов металлов, определить возможность протекания приведенных реакций:



Осуществите данные реакции в пробирках, налив по 1–2 мл кислоты или соли и опустив в них соответствующий металл.

Допишите эти уравнения. Составьте схемы и рассчитайте ЭДС гальванических элементов при стандартных условиях и концентрациях солей металлов 1 моль/л для реакций, которые могут протекать.

Произведите расчет электродных потенциалов Fe, Cu и Zn электродов, опущенных в растворы их солей при температуре 25 °С и концентрации солей, равной 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 и 1,0 моль/л. Постройте графическую зависимость потенциала от концентрации соли металла. Расположите данные металлы в ряд по возрастанию их активности.

Опыт 7. Гальванический элемент. Медную и цинковую пластинки опустите в. стаканчики с раствором сульфата меди и цинка соответственно. Соедините оба стаканчика изогнутой трубкой, заполненной раствором хлорида калия с примесью клея.

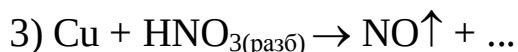
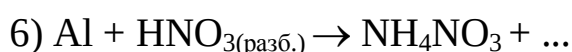
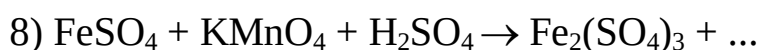
Подсоедините медную и цинковую пластинки с помощью проводов с вольтметром. Измерьте ЭДС гальванического элемента.

Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде, аноде, и суммарную реакцию данного гальванического элемента.

Произведите расчет электродных потенциалов Cu и Zn электродов, опущенных в растворы их солей при температуре 25 °С и концентрации солей, равной 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 моль/л. Определите ЭДС данного гальванического элемента и сравните с измеренным значением.

Контрольные вопросы

Допишите продукты следующих окислительно-восстановительных реакций и уравнивайте их методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель, запишите электронные формулы элементов в окисленной и восстановленной формах:



- 9) $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \dots$
- 10) $\text{NaClO} + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NaCl} + \dots$
- 11) $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- 12) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S}^0\downarrow + \dots$
- 13) $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO}_3 + \dots$
- 14) $\text{O}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- 15) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{MnSO}_4 + \dots$
- 16) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dots$
- 17) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
- 18) $\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S}^0\downarrow + \dots$
- 19) $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- 20) $\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- 21) $\text{NaBr}_{(\text{TB})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{KOHII})} \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \dots$
- 22) $\text{KI}_{(\text{TB})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{KOHII})} \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow + \dots$
- 23) $\text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + \dots$
- 24) $\text{Br}_2 + \text{KCrO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- 25) $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \dots$
- 26) $\text{MnO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \dots$
- 27) $\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \dots$
- 28) $\text{O}_3 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- 29) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{FeO}_4 + \text{NaNO}_2 + \dots$
- 30) $\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \dots$
- 31) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO}_3 + \dots$
- 32) $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \dots$
- 33) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
- 34) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{MnO}_2 + \dots$
- 35) $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$

Список литературы

1. Пузаков, С. А. Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. – М. : Высш. шк., 2004. – 255 с.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд [и др.] ; под ред. Ю. А. Ершова. – М. : Высш. шк., 2005. – 560 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб. : Иван Федоров, 2003. – 240 с.

Учебное издание

Химия

В трех частях

Под общей редакцией Ю. П. Перелыгина

Часть 2

Киреев Сергей Юрьевич,
Киреева Светлана Николаевна,
Семченко Татьяна Константиновна,
Колмаков Константин Михайлович

Физико-химические особенности протекания
биологических процессов

Компьютерная верстка *Н. В. Ивановой*

Подписано в печать 29.08.15.

Формат 60х84¹/16. Усл. печ. л. 6,74.

Тираж 800. Заказ № 649.

Издательство ПГУ

440026, Пенза, Красная, 40.

Тел./факс: (8412) 56-47-33; e-mail: iic@pnzgu.ru