

Воронежский государственный университет
LXXIV Московская олимпиада школьников по химии
Заключительный этап
Экспериментальный тур
11 класс

В семи пронумерованных пробирках находятся растворы:

- Сульфата цинка;
- Перманганата калия;
- Соляной кислоты;
- Гидроксида калия;
- Сульфата железа (II);
- Сульфата меди (II);
- Хлорида алюминия подкисленного соляной кислотой.

Различите данные растворы, используя не более 9 пустых пробирок. Для каждого случая открытия веществ запишите уравнения происходящих реакций и условия их проведения.

Приборы, реактивы и материалы:

- 1) 9 пустых пробирок;
- 2) Газовая горелка;
- 3) пробиркодержатель
- 4) 7 пробирок с растворами, которые необходимо различить:
 - Сульфата цинка;
 - Перманганата калия;
 - Соляной кислоты;
 - Гидроксида калия;
 - Сульфата железа (II);
 - Сульфата меди (II);
 - Хлорида алюминия подкисленного соляной кислотой.

Освобождать пробирки для их повторного использования не разрешено.

Критерии оценивания:

За открытие перманганата калия по цвету раствора – 1 балл.

За обоснованное открытие каждого из последующих веществ с написанием химической реакции и демонстрацией на практике по 2 балла.

Итого 10 баллов.

LXXIV Московская олимпиада школьников по химии
Заключительный этап
Экспериментальный тур
11 класс (МГУ имени М. В. Ломоносова, кафедра физ. химии)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ В ВОДЕ
В ОТКРЫТОМ КАЛОРИМЕТРЕ**

Растворение соли в воде сопровождается выделением или поглощением тепла. *Энтальпия растворения* – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе растворения при постоянном давлении, рассчитанное на единицу массы или количества вещества (г или моль). Величина энтальпии растворения зависит от природы растворителя и растворённого вещества, от температуры и концентрации раствора.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Калориметрически можно измерить теплоту, поглощаемую (выделяемую) в результате превращения исходных веществ (реагентов) в конечные продукты. Для процесса растворения исходными веществами являются растворяемое вещество (соль) и растворитель (или раствор), продуктом – конечный раствор. Теплота превращения, однако, будет зависеть от способа его проведения (от *пути процесса*). В двух случаях теплота превращения точно определена:

- Если процесс от начала до конца проводится при постоянном объёме системы V , тогда механическая работа не совершается и, согласно первому закону термодинамики, теплота процесса Q совпадает с изменением внутренней энергии U :

$$dU = \delta Q - pdV; \quad dV = 0; \quad \Delta U(T) = Q_V.$$

Величина Q_V называется *изохорным тепловым эффектом процесса*, $\Delta U(T)$ – изменением внутренней энергии процесса (энергией процесса).

- Если процесс от начала до конца проводится при постоянном внешнем давлении p_{ex} , теплота процесса совпадает с изменением энтальпии H :

$$dU = \delta Q - pdV; \quad p_{\text{ex}} = \text{const}; \quad \Delta U + p(V(\text{прод}) - V(\text{реаг})) = Q_p = \Delta H(T).$$

Величина Q_p называется *изобарным тепловым эффектом процесса*, $\Delta H(T)$ – энтальпией процесса.

В обоих случаях предполагается, что исходные вещества и продукты имеют одинаковую температуру T . В ходе самого процесса температура может меняться произвольно.

При растворении вещества объём продуктов и исходных веществ практически одинаков, поэтому

$$Q_p = \Delta H(T) \approx \Delta U(T).$$

Растворение соли можно условно разбить на два процесса: разрушение её кристаллической решётки и взаимодействие ионов соли с молекулами растворителя. Разрушение кристаллической решётки сопровождается эндотермическим тепловым эффектом ($\Delta H(\text{реш}) > 0$), а сольватация – экзотермическим ($\Delta_{\text{solv}}H < 0$). Изменение энтальпии в процессе растворения соли

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta H(\text{реш}) + \Delta_{\text{solv}}H, \quad (1)$$

следовательно, численное значение $\Delta_{\text{sol}}H$ определяется соотношением величин энтальпий кристаллической решётки и сольватации, например, KCl растворяется в воде с поглощением тепла ($\Delta_{\text{sol}}H > 0$), а LiCl с выделением тепла ($\Delta_{\text{sol}}H < 0$).

Основным источником получения термохимических величин служит метод калориметрии. *Современная калориметрия* – это совокупность методов определения количества теплоты, тепловой мощности и других тепловых величин (теплоёмкостей, теплот фазовых переходов), объединённых общностью теории измерений и измерительной техники. Эти измерения проводят в специальных приборах – *калориметрах*.

Для определения энтальпий растворения, в основном, используют калориметры переменной температуры, в которых мерой количества теплоты является изменение температуры калориметра. Для регулирования теплообмена калориметра с окружающей средой используются различные оболочки (например, изотермическая оболочка, которая даёт возможность поддерживать температуру постоянной, или адиабатическая оболочка, позволяющая поддерживать температуру оболочки равной температуре калориметра). Измерения энтальпий растворения обычно проводят в жидкостных калориметрах. В таких приборах теплота изучаемого процесса передаётся калориметрической жидкости, которой служит растворитель. Жидкостные калориметры предполагают обязательное наличие мешалки для перемешивания раствора. В зависимости от задачи исследования калориметры могут быть открытыми (негерметичными) или герметичными.

Калориметрический эксперимент по определению энтальпии растворения вещества в растворителе состоит из двух стадий: градуировки калориметра (определения теплового значения) и непосредственного измерения энтальпии растворения. При проведении опыта в калориметре переменной температуры теплоту Q происходящего в калориметре процесса вычисляют по уравнению:

$$Q = W \cdot \Delta T, \quad (8)$$

где W – тепловое значение калориметра, ΔT – изменение температуры калориметра.

Тепловое значение калориметра по физическому смыслу является эффективной теплоёмкостью калориметра. Величину теплового значения, как правило, определяют экспериментально, а не рассчитывают из данных о теплоёмкостях всех частей калориметра, т. к., во-первых, калориметрическая система не находится в полной изоляции от окружающей среды и не имеет строго определенных границ, а, во-вторых, значения теплоёмкостей отдельных частей калориметра часто не известны с достаточной точностью.

Для определения W в калориметр вводится известное количество теплоты $Q_{\text{изв}}$ и определяется вызванное им изменение температуры калориметра $\Delta T_{\text{изв}}$:

$$W = \frac{Q_{\text{изв}}}{\Delta T_{\text{изв}}}. \quad (9)$$

Обычно используют два способа введения тепла в калориметр: 1) проведение в калориметре процесса, тепловой эффект которого хорошо известен (в методе калориметрии растворения используется растворение стандартного вещества KCl в воде); 2) нагревание калориметра электрическим током при точном измерении затраченной энергии.

Если тепловое значение W найдено, то для определения теплоты исследуемого процесса Q_x необходимо измерить изменение температуры в опыте ΔT_x :

$$Q_x = W \cdot \Delta T_x = \frac{Q_{\text{изв}}}{\Delta T_{\text{изв}}} \cdot \Delta T_x. \quad (10)$$

Отметим, что при проведении градуировки и калориметрического опыта необходимо, чтобы начальные и конечные температуры были близки. Такой метод называют сравнительным. Его преимущество состоит в том, что ΔT_x и $\Delta T_{\text{изв}}$ можно измерять в любых условных единицах.

При проведении калориметрического опыта измеряемой величиной является изменение температуры по времени. Температуру определяют через равные промежутки времени, которые составляют 30 секунд. Этот интервал времени называют отсчётом. Калориметрический опыт принято делить на 3 периода. **Начальный период** – это часть опыта до начала проведения процесса растворения; в этом периоде наблюдают за изменением температуры во времени в отсутствие измеряемой теплоты (так называемым начальным ходом калориметра). Из-за влияния окружающей среды ход калориметра в начальном периоде может быть отличен от нуля, но является постоянным. **Главный период** – часть опыта, где происходит быстрое и часто неравномерное изменение температуры калориметра во времени. Главный период начинается иницированием реакции (растворения), а заканчивается, когда выделившаяся в процессе растворения теплота распределится в калориметрической системе. **Конечный период** начинается в тот момент, когда ход калориметра снова станет постоянным.

Теплообмен калориметра со средой обусловлен тремя механизмами передачи теплоты: теплопроводностью, конвекцией и тепловым излучением. При расчёте изменения температуры в опыте в измеряемую величину в главном периоде $\Delta T'$ должна вводиться поправка на теплообмен δ :

$$\Delta T = \Delta T' - \delta \quad (11)$$

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

Для определения энтальпии растворения соли в воде в настоящей работе применяется открытый калориметр. Достоинство этого калориметра состоит в простоте и наглядности проведения эксперимента, а главный недостаток заключается во влиянии колебаний температуры окружающей среды на калориметрические измерения. Температура опыта при работе с таким калориметром определяется температурой в комнате.

Калориметр состоит из следующих частей:

- 1) калориметрический сосуд (металлический стакан), где происходит процесс растворения;
- 2) мешалка и устройство для приведения её в движение;
- 3) метастатический термометр;
- 4) защитная оболочка калориметра.

Изменение температуры в опыте определяют с помощью метастатического термометра Бекмана. Особенность этого ртутного термометра состоит в наличии в его верхней части дополнительного резервуара, в который может быть перелита ртуть из основного резервуара. Это даёт возможность использовать термометр в различных интервалах температур. Шкала такого термометра имеет условный характер. Она рассчитана на 5–6 градусов, а наименьшее деление шкалы составляет 0.01 градуса. С

помощью лупы нетрудно отсчитывать температуру по термометру Бекмана с точностью до 0.001 градуса. Измерение температуры калориметра производят через равные промежутки времени, составляющие 30 секунд, по звонку зуммера. Зуммер даёт два длинных сигнала и третий короткий, отсчёт температуры производят по третьему сигналу.

2. Проведение опыта

Перед проведением калориметрического опыта сосуд заполняют необходимым количеством воды (2 литра воды отмеряют мерной колбой). Соль взвешивают в стаканчике с точностью до 0.01 г. Количество соли должно быть таким, чтобы в конечном растворе на 1 моль соли приходилось 200–300 моль воды. После окончания опыта взвешивают пустой стаканчик и по разности находят массу растворённой соли.

Сосуд, заполненный водой, помещают в защитную оболочку калориметра и включают мешалку. После достижения термического равновесия в системе (через 5–10 минут) начинают опыт.

Через 30 с (30 с = 1 отсчёт) по сигналу зуммера производят измерение температуры. Первые 11 отсчётов составляют начальный период калориметрического опыта. В момент 11-го отсчёта соль высыпают в сосуд с водой, начинается главный период опыта. Его продолжительность определяется скоростью растворения соли (обычно 4–6 отсчётов). Главный период следует считать оконченным, когда изменение температуры во времени (температурный ход) станет постоянным. В конечном периоде проводят 10 отсчётов температуры. Продолжительность начального, главного и конечного периодов опыта выбрана исходя из практики калориметрических измерений.

III. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Калориметрический опыт

Результаты калориметрического опыта следует оформить в виде таблицы 1.

Таблица 1. Протокол калориметрического опыта.

Начальный период		Главный период		Конечный период	
№ отсчёта	Температура калориметра, градус	№ отсчёта	Температура калориметра, градус	№ отсчёта	Температура калориметра, градус
1	... (T_0^*)	12	...	16	...
2	17	...
...	...	15	... (T_n)
10	...			24	...
11	... (T_0)			25	... (T_n^*)

В ходе опыта записывают только значения температуры через 30 секунд. После опыта полученные данные делят на три периода и для удобства обработки результатов обозначают температуру начала опыта T_0^* ; начальную температуру главного периода T_0 ; конечную температуру главного периода T_n и конечную температуру опыта T_n^* . Можно также пронумеровать отсчёты температур в главном периоде.

2. Поправка на теплообмен

Из результатов опыта необходимо найти изменение температуры с учетом поправки на теплообмен. Это можно сделать графически. Возможны три варианта графического определения изменения температуры калориметра с учетом поправки на теплообмен.

а) Усреднение с учетом «равенства площадей» (рис. 2). Постройте график зависимости температуры калориметра T от времени t . Через середину линии, соответствующей изменению температуры во времени в главном периоде, проведите вертикальную прямую таким образом, чтобы площади образовавшегося верхнего и нижнего треугольников были равны. Продлите линии температурных ходов в начальном и конечном периодах до пересечения с этой вертикальной линией. Отрезок, отсекаемый на вертикальной линии, будет искомым величиной ΔT .

б) Усреднение по температуре (рис. 3). На графике зависимости температуры калориметра от времени отложите на оси ординат температуры начала и конца главного периода опыта T_0 и T_n . Разделите этот отрезок пополам и проведите параллельно оси абсцисс прямую до пересечения с линией, отвечающей изменению температуры калориметра во времени в главном периоде. Через точку их пересечения проведите вертикальную прямую. Продлите до пересечения с ней линии начального и конечного ходов калориметра. Отрезок, отсекаемый на вертикали, будет соответствовать исправленной величине ΔT .

в) Усреднение по времени (рис. 4). На графике зависимости температуры калориметра от времени отложите на оси абсцисс время начала и конца главного периода t_0 и t_n (11-ый отсчёт и отсчёт, соответствующий температуре T_n). Разделите этот отрезок пополам и опустите в его середину перпендикуляр. Для определения ΔT найдите точки пересечения этой вертикальной линии с линиями продлённых в сторону главного периода начального и конечного ходов калориметра.

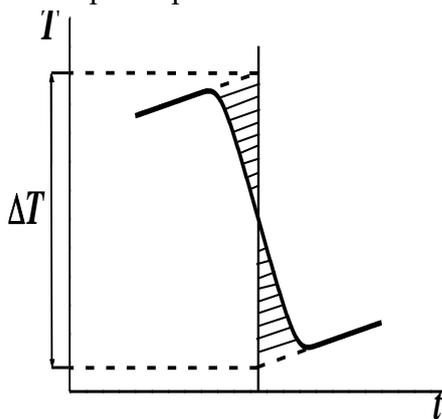


Рис. 2. Графическое определение изменения температуры калориметра в варианте «Усреднение с учетом «равенства площадей»».

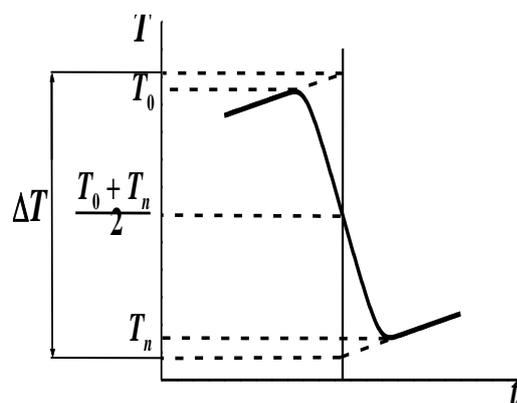


Рис. 3. Графическое определение изменения температуры калориметра в варианте «Усреднение по температуре».

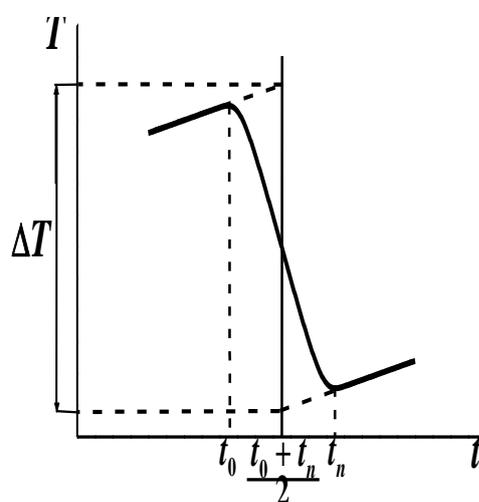


Рис. 4. Графическое определение изменения температуры калориметра в варианте «Усреднение по времени».

3. Расчёт количества теплоты

Количество теплоты, измеренное в опыте, вычисляется по формуле (8)

$$Q = W \cdot \Delta T \quad (\text{Дж}), \quad (8)$$

где W – тепловое значение калориметра, определенное при калибровке, ΔT – изменение температуры в опыте при растворении соли с учетом поправки на теплообмен. Удельная и молярная энтальпии растворения рассчитываются по формулам

$$-\Delta_{\text{sol}} H = \frac{Q}{g} \quad (\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}), \quad (12)$$

$$-\Delta_{\text{sol}} H_m = \frac{Q \cdot M_m}{g} \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}), \quad (13)$$

где g – масса растворённого вещества, M_m – молярная масса вещества, Q – количество теплоты, измеренное в опыте.

Отметим, что тепловой эффект будет иметь отрицательный знак, если соль растворялась с поглощением тепла, (например, при растворении хлорида калия в воде), и, наоборот, будет иметь положительный знак, если тепло при растворении соли выделялось. При этом используется термохимическая система знаков, в которой положительной

считается теплота, выделяющаяся в окружающую среду. В современной термодинамике принято термодинамическое правило знаков, согласно которому положительной считается теплота, которая поглощается системой от среды (и увеличивает внутреннюю энергию системы). Это следует учитывать при расчёте энтальпии растворения, например, если в процессе растворения KCl в воде тепло поглощается, то $\Delta_{\text{sol}}H > 0$.

4. Вычисление погрешности определения энтальпии

В погрешность определения энтальпии реакции и энтальпии растворения вносят свой вклад погрешности отдельных стадий эксперимента:

- 1) погрешности взвешивания растворителя и растворённого вещества;
- 2) погрешность определения температуры;
- 3) погрешность определения теплового значения.

Для расчёта погрешности обычно проводят несколько опытов по растворению вещества и выражают погрешность в виде 95 % доверительного интервала:

$$\sigma = \pm t_S \sqrt{\frac{\sum_i \Delta_i^2}{n(n-1)}}, \quad (14)$$

где Δ_i – отклонение результата каждого опыта от среднего значения, n – число опытов в серии, t_S – коэффициент Стьюдента.

IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт о работе должен включать:

1. Краткое описание работы с приведением уравнений реакций и формул, по которым будут проводиться все расчёты.
2. Протокол калориметрического опыта, занесенный в таблицу 1.
3. График для определения поправки на теплообмен (рис. 2, 3 или 4), вычисленное из него значение поправки и истинное изменение температуры.
4. Рассчитанную величину энтальпии растворения и случайную погрешность ее определения.

Критерии оценивания работ участников экспериментального тура

- | | |
|---|----------|
| 1. Правильность понимания цели поставленной экспериментальной задачи | 2 балла. |
| 2. Уровень сложности задаваемых вопросов по теоретической части задачи | 2 балла. |
| 3. Внимание и заинтересованность при выполнении экспериментальной части | 2 балла. |
| 4. Качество обработки полученных результатов | 2 балла. |
| 5. Скорость и правильность вычислений | 2 балла. |

Критерии оценки реферата

1. Четкость формулирования задачи реферата. Отсутствие ошибок в изложении. Логичность изложения. Оформление, общая грамотность 2 балла
2. Собеседование по реферату. Понимание места в химических науках, которое занимает тема реферата. Уточнение, объяснение основных положений/мыслей, изложенных в реферате. 3 балла

Всего 15 баллов

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 2. Термохимические свойства ряда солей в состоянии растворов и в кристаллическом состоянии при 298.15 К [4].

Вещество	Термохимическое свойство	ΔH , кДж·моль ⁻¹
KCl	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KCl} \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	17.54 ± 0.02
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KCl} \cdot 300\text{H}_2\text{O})$	17.55 ± 0.02
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KCl} \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	17.54 ± 0.02
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KCl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	17.20 ± 0.02
	$\Delta_f H^\circ(\text{KCl}, \text{cr})$	-436.56 ± 0.25
KNO ₃	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KNO}_3 \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	34.06 ± 0.13
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KNO}_3 \cdot 400\text{H}_2\text{O})$	34.60 ± 0.13
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KNO}_3 \cdot 600\text{H}_2\text{O})$	34.76 ± 0.13
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KNO}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	34.89 ± 0.13
	$\Delta_f H^\circ(\text{KNO}_3, \text{cr})$	-494.55 ± 0.54
NaNO ₃	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NaNO}_3 \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	19.96 ± 0.13
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NaNO}_3 \cdot 300\text{H}_2\text{O})$	20.21 ± 0.13
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NaNO}_3 \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	20.41 ± 0.13
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NaNO}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	20.41 ± 0.13
	$\Delta_f H^\circ(\text{NaNO}_3, \text{cr})$	-468.19 ± 0.54
NH ₄ NO ₃	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	25.68 ± 0.42
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 300\text{H}_2\text{O})$	25.80 ± 0.42
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	25.89 ± 0.42
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	25.69 ± 0.42
	$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{cr})$	-365.43 ± 0.42
NH ₄ Cl	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	15.26 ± 0.33
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	15.15 ± 0.33
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	14.77 ± 0.33
	$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{cr})$	-314.22 ± 0.33
K ⁺ (aq)	$\Delta_f H^\circ(\text{K}^+, \text{aq})$	-252.25 ± 0.13
Na ⁺ (aq)	$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq})$	-240.41 ± 0.13
Cl ⁻ (aq)	$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$	-167.11 ± 0.21
NH ₄ ⁺ (aq)	$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+, \text{aq})$	-132.34 ± 0.29
NO ₃ ⁻ (aq)	$\Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^-, \text{aq})$	-207.40 ± 0.50

LXXIV Московская олимпиада школьников по химии
Заключительный этап
Экспериментальный тур
11 класс (МГУ имени М. В. Ломоносова, кафедра физ. химии)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ И ДРУГИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ ПО СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ**

на примере реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

Цель и содержание работы. Определение теплоты реакции химической реакции в газовой фазе по ИК-спектрам поглощения на примере реакции диссоциации четырёхоксида азота. Освоение работы на инфракрасном Фурье-спектрометре, знакомство с количественным анализом по ИК-спектрам.

Спектральные методы могут использоваться для определения концентраций или давления паров веществ, и, соответственно, для получения термодинамических характеристик процессов, определяемых этими величинами: констант равновесия, энтальпий и энтропий химических реакций, фазовых переходов и т. д.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Химическое равновесие $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

Условие химического равновесия в реакции



имеет вид

$$2\mu(\text{NO}_2) - \mu(\text{N}_2\text{O}_4) = 0. \quad (2)$$

Из условия (2) следует, что

$$\left(2\mu^\circ(\text{NO}_2) - \mu^\circ(\text{N}_2\text{O}_4)\right) + RT \ln \frac{p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2}^\circ)^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ} = 0. \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) $\mu(\text{NO}_2)$, $\mu(\text{N}_2\text{O}_4)$ – химические потенциалы участников реакции, $\mu^\circ(\text{NO}_2)$, $\mu^\circ(\text{N}_2\text{O}_4)$ – стандартные химические потенциалы, p_{NO_2} , $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ – равновесные давления участников реакции, $p_{\text{NO}_2}^\circ$, $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ$ – стандартные давления, каждое из которых равно 1 бар. Из уравнения (3) прямо следует уравнение:

$$\Delta G^\circ(T) = \left(2\mu^\circ(\text{NO}_2) - \mu^\circ(\text{N}_2\text{O}_4)\right) = -RT \ln K, \quad (4)$$

$$K = \frac{p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2}^\circ)^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ}. \quad (5)$$

Величина K называется *термодинамической константой равновесия*. Очевидно, что она безразмерна. Выражение (4) справедливо всегда, выражение (5) – только в том случае, когда участники реакции (1) – идеальные газы. Если оксиды азота перестают подчиняться

законам идеальных газов, в уравнения (3) и (5) вместо давлений p_{NO_2} , $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ следует подставить фугитивности f_{NO_2} , $f_{\text{N}_2\text{O}_4}$. Если участники реакции (1) – идеальные газы, вместо безразмерной константы K часто используют константу K_p . Численно K и K_p равны, однако K_p – величина размерная. Для нашей реакции (1)

$$K_p = K \cdot \frac{(p_{\text{NO}_2}^\circ)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad (6)$$

и K_p имеет размерность бар.

Температурная зависимость констант равновесия определяется уравнением *изобары химической реакции*

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}. \quad (7)$$

На практике, однако, чаще используют интегральную форму уравнения (7). Предполагают, что в небольшом температурном интервале $\Delta_r H^\circ(T)$ не зависит от температуры, тогда:

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T} + C \quad (8)$$

и по коэффициенту линейной зависимости $R \ln K_p$ от $\frac{1}{T}$ можно получить энтальпию реакции, которая относится к средней температуре интервала. Отрезок на оси ординат даёт константу C , которая представляет собой энтропию реакции $\Delta_r S^\circ(T)$. Предполагается, что энтропия реакции не зависит от температуры, а полученное значение $\Delta_r S^\circ(T)$ соответствует средней температуре интервала.

Константу равновесия можно связать с *приведённым термодинамическим потенциалом* $\Delta_r \Phi'(T)$ (или $\Delta_r \Phi^\circ(T)$)

$$R \ln K = \Delta_r \Phi'(T) - \frac{\Delta_r H^\circ(298)}{T} \quad (9a)$$

или

$$R \ln K = \Delta_r \Phi^\circ(T) - \frac{\Delta_r H^\circ(0)}{T}. \quad (9b)$$

Расчёт константы равновесия по уравнениям (9a) и (9b) требует знания энтальпии реакции при температуре 298 К (или при температуре 0 К). Для расчёта приведённого термодинамического потенциала необходимо знать теплоёмкости участников реакции при температурах от 298 К до T (или от 0 К до T). Эти теплоёмкости измеряются экспериментально или рассчитываются методами статистической термодинамики.

Особенности определения констант равновесия спектральными методами

Применение спектральных методов для количественных измерений при исследовании физико-химических процессов и химических реакций основано на использовании закона светопоглощения Бугёра–Ламберта–Бёра о прямой пропорциональности между концентрацией (давлением) пара вещества и измеряемой оптической плотностью в полосе его поглощения:

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda c l, \quad (10)$$

где A – оптическая плотность, I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность света, прошедшего через образец, ε_λ – коэффициент молярного погашения (или экстинкции) при длине волны λ , c – концентрация вещества и l – толщина поглощающего слоя. Коэффициент молярного погашения ε_λ , измеряемый обычно в максимуме полосы поглощения, является молекулярной константой данного вещества и не зависит от концентрации вещества и толщины поглощающего слоя и присутствия в реакционной смеси других веществ. Поэтому фактически определение концентрации или парциального давления данного компонента связано только с измерением оптической плотности в его полосе поглощения.

Аналитические полосы выбираются с таким расчётом, чтобы они были достаточно (но не слишком) интенсивны и не накладывались друг на друга; иногда их выбор диктуется условиями эксперимента (материалом кюветы, доступной спектральной областью и др.). Измерения лучше проводить по интегральным интенсивностям полос, хотя измерения поглощения в максимумах также часто дают удовлетворительные результаты.

Используя уравнение состояния идеального газа $p = \frac{nRT}{V} = cRT$ из выражения (10) можно получить формулу для определения давления в виде

$$p = \frac{ART}{\varepsilon_\lambda l}. \quad (11)$$

Для химической реакции (1), протекающей в газовой фазе, выражение (6) для константы равновесия K_p принимает вид

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{A_{\text{NO}_2}^2 \varepsilon_{\lambda, \text{N}_2\text{O}_4}}{A_{\text{N}_2\text{O}_4} \varepsilon_{\lambda, \text{NO}_2}^2} \cdot \frac{RT}{l}. \quad (12)$$

Следовательно, для экспериментального определения константы равновесия следует измерить оптические плотности в полосах поглощения компонентов, иметь для них значения коэффициентов экстинкции, а также знать условия эксперимента: температуру и длину поглощающего слоя.

При спектральном определении констант равновесия сложности состоят, в основном, в отсутствии коэффициентов экстинкции полос, для нахождения которых следует по закону Бера построить калибровочные графики, что оказывается не всегда выполнимым вследствие недоступности индивидуальных компонентов, например, в случае быстрых равновесий и т. п.

Если известно хотя бы одно значение K_p (например, при температуре 25 °С из справочных данных), то с использованием экспериментальной информации можно рассчитать значения K_p при других температурах.

Для этого перепишем уравнение (11) в виде:

$$K_p = \frac{A_{\text{NO}_2}^2 \varepsilon_{\lambda, \text{N}_2\text{O}_4}}{A_{\text{N}_2\text{O}_4} \varepsilon_{\lambda, \text{NO}_2}^2} \cdot \frac{RT}{l} = \frac{A_{\text{NO}_2}^2}{A_{\text{N}_2\text{O}_4}} BT \quad (13a)$$

и определим величину

$$B = \frac{\varepsilon_{\lambda, \text{N}_2\text{O}_4}}{\varepsilon_{\lambda, \text{NO}_2}^2} \cdot \frac{R}{l} \quad (136)$$

по известному значению K_p и измеренным оптическим плотностям компонентов, а затем рассчитаем значения K_p при других температурах.

Для экспериментального определения термодинамических параметров процесса измеряют интенсивности полос поглощения компонентов при разных температурах и находят зависимость отношения оптических плотностей от обратной температуры. При этом температурной зависимостью коэффициентов экстинкции (точнее, их отношения, см. уравнение (12)) пренебрегают, что в большинстве случаев является достаточно хорошим приближением.

Реакция диссоциации N_2O_4 (реакция 1) является примером равновесия, константа которого сильно зависит от температуры. За протеканием реакции легко наблюдать, например, по изменению окраски равновесной смеси. При общем давлении 1 атм газовая смесь практически бесцветна при температуре -20°C (содержит только N_2O_4), а при температуре около 100°C имеет темно-бурую окраску (содержит в основном NO_2).

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура и область измерения спектров

Фурье-спектрометр. Термостат. Нагреваемая термостатируемая камера со стенками из теплоизолирующего материала, шаровая кварцевая кювета, заполненная равновесной смесью N_2O_4 и NO_2 до определённого (измеренному манометром) давления при комнатной температуре.

ИК-спектр смеси регистрируется в области $2800\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, где расположены полосы поглощения молекул NO_2 (составная полоса $\nu_1 + \nu_3$ с максимумом около 2918 см^{-1}) и N_2O_4 (составная полоса $2\nu_7 + \nu_9$ с максимумом около 3114 см^{-1}). Поскольку спектр записывается в достаточно узком спектральном интервале, и, следовательно, за достаточно короткое время, то можно принять, что температура эксперимента остаётся постоянной. Следует также помнить, что в каждом эксперименте запись спектра надо начинать в области, где нет полос поглощения (для определения нулевой линии), а заканчивать записью линии, соответствующей 100 % поглощения.

2. Порядок выполнения работы

1. Совместно с сотрудником практикума установите нагреваемую камеру с спектрофотометра и включите Фурье-спектрометр. Пустите в змеевик камеры холодную воду, комнатной температуры и запишите первый спектр.
2. Включите нагрев термостата, предварительно установив контактным термометром температуру на $5\text{--}7^\circ$ выше минимальной. Убедитесь, что достигнутая температура действительно не меняется, и после этого запишите следующий спектр.
3. Аналогичным образом запишите еще несколько спектров с интервалом температур $5\text{--}7^\circ$.
4. По окончании работы выключите спектрофотометр и систему нагревания камеры.

III. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

По полученным спектрам рассчитайте значения оптических плотностей зарегистрированных полос колебаний молекул NO_2 и N_2O_4 (см. рис. 1).

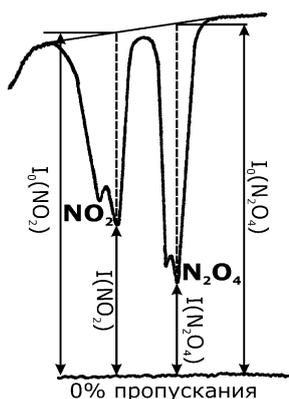


Рис. 1. Определение I и I_0 из спектров поглощения.

Задание.

Если один из экспериментов проводили при температуре 25 °С, то:

1. Рассчитайте для этой температуры величину $\ln\left(\frac{A_{\text{NO}_2}^2}{A_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot T\right)$ и, используя справочное значение $K_p(298)$, по уравнению (13а) константу B , а затем K_p при остальных температурах.
2. Полученные значения представьте в виде таблиц 1 и 2.

1. Рассчитайте величины $\frac{A_{\text{NO}_2}^2}{A_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot T$ и полученные значения представьте в виде таблицы .

Таблица 3

$T, ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$	Полоса NO_2			Полоса N_2O_4			$\frac{A_{\text{NO}_2}^2}{A_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot T$	$\ln\left(\frac{A_{\text{NO}_2}^2}{A_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot T\right)$
		I_0	I	A	I_0	I	A		

2. По данным этой таблицы постройте график $\ln\left(\frac{A_{\text{NO}_2}^2}{A_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot T\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, аппроксимируйте его линейной зависимостью $y = ax + b$. Определите энтальпию реакции по коэффициенту $a = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{R}$ в соответствии с уравнением (8).

IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт о работе должен включать:

1. Краткое описание содержания задачи с уравнениями, необходимыми для расчёта K_p , $\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r S^\circ(T)$.
2. Образцы полученных спектров с их обработкой.
3. Результаты расчётов в виде таблиц вариантов 1 или 2.

4. График $\ln\left(\frac{A_{\text{NO}_2}^2}{A_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot T\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

5. Результаты компьютерных расчётов: уравнение для зависимости $\ln\left(\frac{A_{\text{NO}_2}^2}{A_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot T\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и величины термодинамических функций реакции $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r S^\circ(T)$ с оценкой их погрешности.

Критерии оценивания работ участников экспериментального тура

- | | |
|---|----------|
| 1. Правильность понимания цели поставленной экспериментальной задачи | 2 балла. |
| 2. Уровень сложности задаваемых вопросов по теоретической части задачи | 2 балла. |
| 3. Внимание и заинтересованность при выполнении экспериментальной части | 2 балла. |
| 4. Качество обработки полученных результатов | 2 балла. |
| 5. Скорость и правильность вычислений | 2 балла. |

Критерии оценки реферата

- | | |
|--|---------|
| 1. Четкость формулирования задачи реферата. Отсутствие ошибок в изложении. Логичность изложения. Оформление, общая грамотность | 2 балла |
| 2. Собеседование по реферату. Понимание места в химических науках, которое занимает тема реферата. Уточнение, объяснение основных положений/мыслей, изложенных в реферате. | 3 балла |

Всего 15 баллов

LXXIV Московская олимпиада школьников по химии
Заключительный этап
Экспериментальный тур
11 класс (РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева)

Изучение равновесия в растворах карбоновых кислот

Цель работы: 1) ознакомление с одним из методов изучения химического равновесия на примере реакций диссоциации уксусной (этановой) и муравьиной (метановой) кислот, 2) овладение способами расчета константы и степени диссоциации по экспериментальным данным.

Необходимо измерить значения рН в растворах уксусной кислоты и муравьиной кислоты с различными концентрациями и произвести расчеты значений констант диссоциации и степеней диссоциации. Исходными растворами являются растворы уксусной и муравьиной кислот с концентрациями 0,1 моль/л.

Результаты эксперимента нужно было представить в виде таблицы 1.

Таблица 1

Исходные данные, результаты измерений и расчетов равновесия в растворах уксусной и муравьиной кислот

№	Формула растворенного вещества и концентрация раствора, моль/л	рН раствора	Рассчитанные значения		
			[H ⁺], моль/л	α, %	K _{кисл}

Задание

1. Сделайте выводы об изменении степени диссоциации в зависимости от концентрации раствора.
2. Сравните рассчитанное Вами на основании экспериментальных данных значение константы диссоциации для растворов с разной концентрацией кислот. Изменяется ли значение $K_{\text{кисл}}$ с изменением концентрации кислоты?
3. Запишите выражение константы равновесия диссоциации уксусной кислоты, исходя из закона действующих масс для химического равновесия.
4. Объясните различие констант диссоциации уксусной и муравьиной кислот на основании электронных эффектов.

КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Реферат – оформление, понимание содержания, ответы на вопросы по содержанию	5 баллов
Выполнение задания	Баллы
Правильно заполнена таблица с результатами эксперимента	1
Аккуратность при выполнении практической работы	1

Правильность вычислений констант и степеней диссоциации	4
Ответы на вопросы Задания	4
Максимальна сумма баллов	10

LXXIV Московская олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

Экспериментальный тур

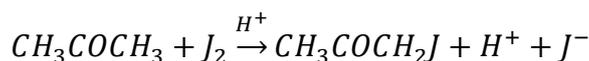
11 класс (РХТУ имени Д. И. Менделеева)

Задание

Определить константу скорости реакции йодирования ацетона при заданной температуре методом отбора проб (титрованием).

Теоретические основы работы

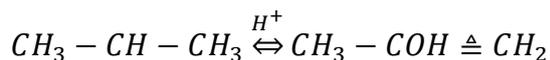
Реакция йодирования ацетона протекает по уравнению:



В отсутствие катализатора процесс протекает очень медленно. Наличие ионов водорода ускоряет процесс. Реакция протекает автокаталитически, так как ускоряется одним из продуктов (ионами водорода).

Йодирование ацетона протекает в две стадии:

- 1) обратимая реакция енолизации ацетона



- 2) взаимодействие йода с енольной формой



Первая стадия протекает медленно, вторая – быстро. Общая скорость реакции определяется стадией енолизации ацетона, поэтому концентрация йода не влияет на скорость реакции, но она зависит от концентрации ацетона и ионов водорода.

Таким образом, йодирование ацетона протекает в соответствии с кинетическим уравнением автокаталитической реакции 2-го порядка, которое записывается в следующем виде:

$$k = \frac{1}{\tau (c_{0,\text{ac}} + c_{0,\text{H}^+})} \ln \frac{c_{0,\text{ac}}(c_{0,\text{H}^+} + c_x)}{c_{0,\text{H}^+}(c_{0,\text{ac}} - c_x)}$$

где $c_{0,\text{ac}}$ – начальная концентрация ацетона;

c_{0,H^+} – начальная концентрация кислоты;

c_x – концентрация ацетона, подвергшегося превращению за время τ ;

τ – время от начала реакции до данного измерения.

Ход реакции контролируется по анализу проб, периодически отбираемых из реакционной смеси.

Реактивы: 0,1 М J_2 в 4%-ном растворе КJ, 1 М HCl, 1М раствор ацетона, 0,1 М $NaHCO_3$, 0,01 Н $Na_2S_2O_3$, крахмал.

Оборудование: колба мерная на 250 мл, колба для титрования на 100 или 200 мл, цилиндр мерный на 25 мл, пипетка на 25 мл, груша резиновая, бюретка на 25мл, воронка для заполнения бюретки.

Последовательность выполнения работы

В мерную колбу на 250 мл налить 25 мл 0,1 М раствора йода в 4%-ном растворе КJ, добавить заданный объём 1М соляной кислоты и долить водой, чтобы до метки оставалось 25–30 мл. Колбу погрузить в воду термостата, куда поместить также колбу с дистиллированной водой.

Колбы в термостате выдержать 10 – 15 мин., затем в колбу с реакционной смесью влить 25 мл 1М раствора ацетона, после чего объём раствора в ней довести до метки дистиллированной водой, выдержанной в термостате, тщательно взболтать и поместить обратно в термостат.

Момент вливания ацетона отметить по часам (время начала реакции $\tau = 0$).

Первую пробу отобрать пипеткой (25 мл) через 5 минут после начала реакции.

Отобранную пробу вылить в колбу для титрования, содержащую 25–30 мл 0,1 М раствора $NaHCO_3$.

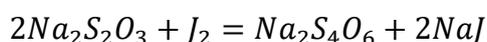
Содержание йода во взятой пробе определить титрованием 0,01 Н раствором $Na_2S_2O_3$.

К анализируемой пробе по каплям из бюретки добавлять раствор $Na_2S_2O_3$ до изменения окраски раствора из красно-бурой в светло-желтую. После чего к раствору добавить несколько капель раствора крахмала (раствор приобретает синий цвет) и продолжить титрование до полного обесцвечивания.

Всего отобрать 4 пробы через каждые 10 минут.

Во время отбора проб колбу из термостата не вынимают. После каждого отбора пробы колбу с реакционной смесью закрывают пробкой во избежание улетучивания ацетона.

При титровании протекает следующая реакция:



Концентрация ацетона, вступившего в реакцию, определяется по уравнению:

$$c_x = \frac{v_0 - v_\tau}{25} \cdot \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{2}$$

где v_τ – объем 0,01 н. $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование данной пробы, мл;

v_0 – объем 0,01 н. $Na_2S_2O_3$, который должен был быть израсходован на титрование в момент начала реакции, мл;

$N_{Na_2S_2O_3}$ – нормальность раствора тиосульфата натрия.

Значение v_0 практически определить не удастся, так как от момента вливания ацетона до момента отбора первой пробы протекает значительное время.

Для нахождения v_0 построить график в координатах $v - \tau$ и экстраполяцией полученной прямой до $\tau = 0$ по отсекаемому на оси ординат отрезку определить v_0 .

Результаты измерений и расчёта представить в виде таблицы.

Температура опыта

№	Время от начала реакции τ , мин	Объем $Na_2S_2O_3$, v_τ , мл	$c_{0,ac}$, моль/л	c_{0,H^+} , моль/л	c_x , моль/л	Константа скорости k , $\frac{л}{моль \cdot мин}$

Критерии оценивания работы

№	Критерии	Баллы
1.	Правильность выполнения эксперимента (соблюдение последовательности по прописи)	3
2.	Точность титрования (сравнение полученных результатов с эталоном)	3
3.	Качество графика (аккуратность, умение подобрать масштаб) и правильность расчета константы скорости реакции	2
4.	Оформление работы, умение сформулировать вывод	2
5.	Реферат (понимание темы, оформление, логика изложения, ответы на вопросы по реферату)	5
	Итого	15