



*Е.В. Степанова,
А.И. Степанов*

**Х
И
М
И
Я**

Санкт-Петербург
РГМУ
2018

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Е.В. Степанова, А.И. Степанов

ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

РГГМУ
Санкт-Петербург
2018

УДК 542; 546
ББК 24.1; 24я73
С79

Рецензент: Астратьев А.А. – д.х.н., зам. директора по научной работе ФГУП «СКТБ «Технолог» Минобрнауки России.

С79 Степанова Е.В., Степанов А.И.

Химия. Учебно-методическое пособие. – СПб.: РГГМУ, 2018. – 248 с.

Рассмотрены избранные разделы общей химии. Каждый раздел состоит из двух частей – теоретической и экспериментальной. Экспериментальная часть включает подробные описания лабораторных работ. Предлагаются задания для самостоятельной работы, примеры решения типовых задач. Приложения содержат необходимые справочные материалы.

Предназначено для студентов всех направлений и профилей подготовки метеорологического факультета.

УДК 542; 546
ББК 24.1; 24я73

ISBN978-5-86813-463-0

© Степанова Е.В., Степанов А.И., 2018
© Российский государственный гидрометеорологический университет (РГГМУ), 2018

1. Основные классы неорганических соединений

ЦЕЛЬ: ознакомиться с методами получения и химическими свойствами основных классов неорганических соединений.

1.1. Теоретическая часть

ЗАДАЧИ: изучить химические свойства основных классов неорганических соединений, научиться составлять уравнения химических реакций, иллюстрирующие эти свойства, и выявлять генетическую связь между неорганическими соединениями.

1.1.1. Общие принципы классификации химических веществ

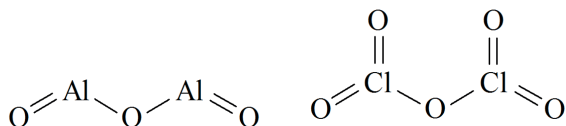
Все вещества подразделяются на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента, например, водород H_2 , углерод C , медь Cu . Понятие «простое вещество» нельзя отождествлять с понятием «химический элемент». Простое вещество характеризуется определенными свойствами (плотностью, температурами кипения и плавления и т. п.), которые относятся к совокупности атомов, в то время как свойства химического элемента относятся к его отдельным атомам. Многие химические элементы образуют несколько простых веществ, различных по строению и свойствам. Это явление называется аллотропией, а образующиеся вещества – аллотропными модификациями. Так, например, химический элемент кислород образует две аллотропные модификации – кислород O_2 и озон O_3 , а химический элемент фосфор – одиннадцать аллотропных модификаций, основными из которых являются белый, красный и черный фосфор. Простые вещества подразделяются на металлы и неметаллы. К неметаллам относятся вещества, образованные атомами двадцати двух химических элементов: водорода, благородных газов, галогенов, кислорода, серы, селена, теллура, азота, фосфора, мышьяка, углерода, кремния, бора. Все остальные химические элементы и их простые вещества – металлы.

Сложные вещества, или химические соединения, состоят из атомов различных элементов. Сложные вещества очень многочисленны и разнообразны по составу и свойствам; их изучение облегчает классификация, так как, зная особенности того или иного класса химических соединений, можно охарактеризовать свойства их отдельных представителей. Кроме того, классификация весьма полезна для понимания генетических связей между различными неорганическими соединениями. Необходимо, однако, иметь в виду, что ни одна классификация не является совершенной и всеобъемлющей.

Сложные вещества условно можно разделить на две большие группы – неорганические и органические. В рамках простейшей классификации неорганических соединений принято выделять оксиды, гидроксиды и соли.

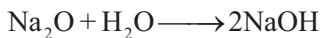
1.1.2. Оксиды

Оксиды – бинарные соединения химических элементов с кислородом, в которых степень окисления кислорода равна – 2. Не образуют оксидов фтор и легкие инертные газы – гелий, неон и аргон. Ниже приведены структурно-графические формулы оксида алюминия Al_2O_3 и оксида хлора(V) Cl_2O_5 :

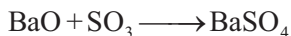


Все оксиды по химическим свойствам делятся на несолеобразующие и солеобразующие. Последние, в свою очередь, подразделяются на три группы: основные, кислотные и амфотерные. Несолеобразующие оксиды не образуют солей ни с кислотами, ни с основаниями. По сравнению с другими видами, количество несолеобразующих оксидов невелико; их образуют, как правило, атомы неметаллов в одно- и двухвалентном состояниях, например: CO , N_2O , NO , SiO , H_2O .

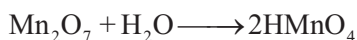
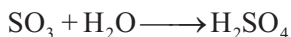
К основным оксидам относят оксиды металлов, в которых атомы металлов находятся в степенях окисления +1 и +2. Оксиды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), щелочноземельных (Ca, Sr, Ba, Ra) и некоторых других металлов, например, магния и таллия(I), при непосредственном взаимодействии с водой образуют основания:



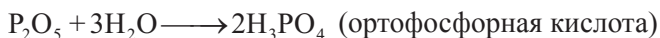
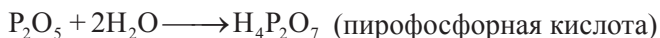
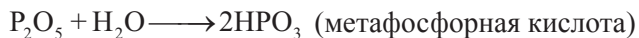
Основные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей, причем с сильными кислотами и их ангидридами реагируют все основные оксиды:



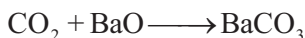
К кислотным относят оксиды неметаллов, а также оксиды металлов в высоких степенях окисления (+5 и выше). Многие кислотные оксиды при непосредственном взаимодействии с водой образуют кислоты:



Кислотные оксиды также называют ангидридами кислот (дословно – «обезвоженными кислотами»), например, SO_3 – серный ангидрид, SO_2 – сернистый ангидрид. Молекулы некоторых ангидридов могут присоединять разные количества молекул воды. Образующиеся при этом кислоты с наименьшим содержанием воды называют мета-кислотами, а содержащие наибольшее количество воды – орто-кислотами, например:

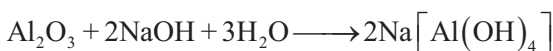
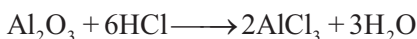
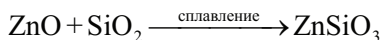


Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями и основными оксидами с образованием солей:

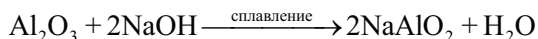


К амфотерным оксидам относят в большинстве случаев оксиды металлов в степенях окисления +3 и +4, а также оксиды некоторых металлов в степени окисления +2 (например, BeO , ZnO , PbO , SnO , GeO).

Амфотерные оксиды не вступают во взаимодействие с водой. Амфотерные оксиды реагируют как с кислотами и кислотными оксидами, так и с основаниями и основными оксидами с образованием солей. При этом в реакциях с кислотами и кислотными оксидами они ведут себя как основные, а в реакциях с основаниями и основными оксидами – как кислотные оксиды:



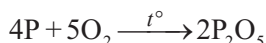
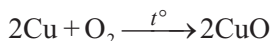
Последняя реакция описывает химическое превращение, протекающее в водном растворе. Реакция, протекающая при сплавлении амфотерного оксида и щелочи, описывается уравнением:



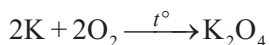
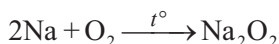
Амфотерные оксиды не обладают ярко выраженными основными и кислотными свойствами.

Оксиды можно получить:

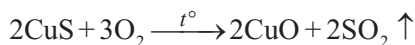
- Окислением простых веществ – металлов и неметаллов:



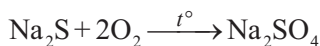
Этот метод неприменим для щелочных металлов, за исключением лития, которые при окислении обычно образуют пероксиды и надпероксиды:



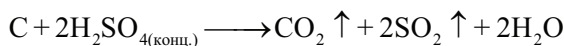
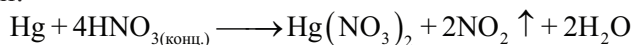
- Окислительным обжигом сульфидов (многие металлы существуют в природе в виде сульфидов):



Данный метод неприменим к сульфидам активных металлов, окисляющихся в таких условиях до сульфатов:

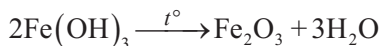


• Взаимодействием металлов и неметаллов с кислотами-окислителями:

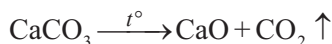


• Термическим разложением некоторых сложных веществ, например:

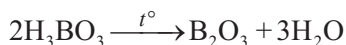
– гидроксидов металлов (за исключением гидроксидов щелочных металлов):



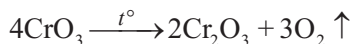
– солей кислородсодержащих кислот (особенно легко осуществляется для карбонатов и нитратов):



– ряда кислородсодержащих кислот:



– ряда оксидов:

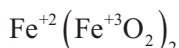


Помимо таких оксидов металлов, в которых атомы металла находятся в одной из своих возможных степеней окисления, известны также оксиды, содержащие в своем составе атомы металла в двух различных степенях окисления. Такие оксиды называют смешанными, например:

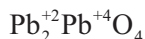
– Fe_3O_4 или $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – железный сурик, оксид железа(II, III);
 – Pb_3O_4 или $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ – свинцовый сурик, оксид свинца(II, IV);
 – Mn_3O_4 или $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ – минерал гаусманит, оксид марганца(II, IV).

С точки зрения строения такие оксиды можно рассматривать как соли, а именно:

– Fe_3O_4 – метаферрит железа(II), соль метажелезистой кислоты HFeO_2 :



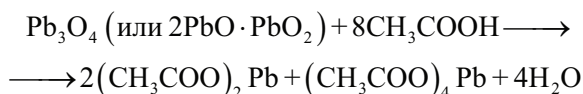
– Pb_3O_4 – ортоплюмбат свинца(II), соль ортосвинцовой кислоты H_4PbO_4 :



– Mn_3O_4 – ортоманганит марганца(II), соль ортомарганцоватистой кислоты H_4MnO_4 :



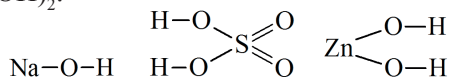
В большинстве химических реакций смешанные оксиды ведут себя как смесь двух оксидов, например:



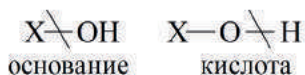
1.1.3. Гидроксиды

Продукты прямого или косвенного взаимодействия солеобразующих оксидов с водой называют гидроксидами. В зависимости от характера кислотно-основных свойств оксидов их гидроксиды являются либо основаниями (основными гидроксидами), либо кислотами (кислотными гидроксидами), либо амфотерными гидроксидами – веществами, способными проявлять как свойства оснований, так и свойства кислот. Известны также бескислородные кислоты, не относящиеся к гидроксидам, например, HCl , H_2S , HCN и др., и находящиеся потому вне рамок рассматриваемой здесь классификации неорганических соединений. Их водные растворы проявляют характерные кислотные свойства, поэтому далее кислородсодержащие и бескислородные кислоты мы будем рассматривать совместно.

Рассмотрим структурно-графические формулы гидроксидов различного типа: основания NaOH , кислоты H_2SO_4 и амфотерного гидроксида $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



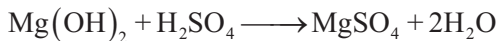
Из приведенных формул видно, что отличительной чертой гидроксидов любого типа является наличие в составе их молекул гидроксогруппы $-\text{OH}$. При этом для типичных оснований наиболее характерны реакции с разрывом связи $\text{X}-\text{OH}$, а для типичных кислот – с разрывом связи $\text{O}-\text{H}$:



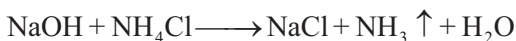
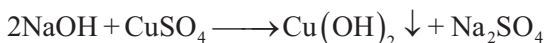
Состав оснований выражается общей формулой $\text{Kat}(\text{OH})_z$, где Kat^{z+} – катион металла, образующего гидроксид (или катион аммония NH_4^+), z – стехиометрический индекс, соответствующий заряду катиона. В зависимости от числа гидроксогрупп основания подразделяют на однокислотные (NH_4OH – гидроксид аммония, LiOH – гидроксид лития), двухкислотные ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ – гидроксид никеля(II), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гидроксид кальция) и т. д.

Сильные водорастворимые основания называют щелочами.

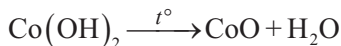
Основания реагируют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей:



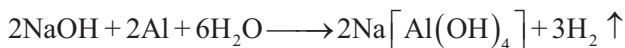
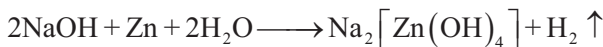
Сильные основания вступают во взаимодействие с солями при условии, что хотя бы один из продуктов реакции малорастворимый или летучий:



Слабые основания, а также гидроксиды щелочноземельных металлов и лития, подвергаются термическому разложению с образованием оксида металла в соответствующей степени окисления и воды:



Щелочи способны растворять активные металлы, гидроксиды которых обладают амфотерными свойствами:



Основания можно получить взаимодействием:

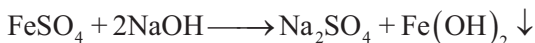
- щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



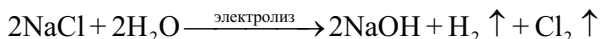
- оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



- солей со щелочами:



Щелочи в промышленных условиях получают электролизом водных растворов хлоридов:



Состав кислот выражается общей формулой H_zAn , где An^{z-} – анион кислотного остатка, z – стехиометрический индекс, соответствующий заряду кислотного остатка. Кислоты можно классифицировать по целому ряду признаков; некоторые критерии классификации кислот перечислены ниже.

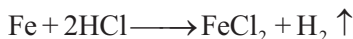
- По числу атомов водорода в составе молекулы, способных замещаться атомами металла, кислоты делятся на одно-, двух-, трех-основные и т. д., например: HNO_3 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_6TeO_6 .

- По элементному составу кислоты подразделяют на кислород-содержащие, представляющие собой гидроксиды кислотного характера (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.), и бескислородные – не являющиеся гидроксидами (HI , H_2Se , HCN и др.).

- По устойчивости кислоты подразделяют на два типа: устойчивые, существующие в чистом виде, и неустойчивые, которые получены только в водных растворах (например, HNO_2 , H_2CO_3 , H_2SO_3 , HMnO_4 , HClO , HClO_2 , HClO_3).

- По летучести кислоты принято делить на летучие (например, HNO_3 , HClO_4 , HF , HCl , HBr , HI , HCN , H_2S) и нелетучие (H_3BO_3 , H_2SO_4 , H_2CrO_4 , H_3PO_4 и др.).

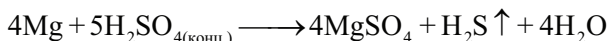
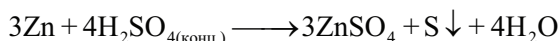
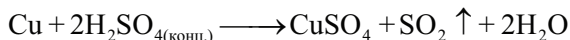
Разбавленные кислоты, за исключением азотной, взаимодействуют с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода, с выделением водорода:



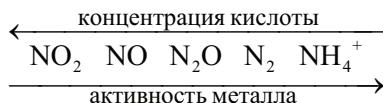
Так называемые кислоты-окислители, к которым относятся, например, азотная и концентрированная серная кислоты, реагируют также с рядом металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений между водородом и серебром включительно, за счет центрального атома кислотного остатка; водород при этом

не выделяется. Состав продуктов восстановления таких кислот зависит от активности металла и концентрации кислоты.

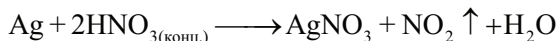
В случае серной кислоты, чем активнее металл, тем более глубоко протекает восстановление серы. Малоактивные металлы восстанавливают концентрированную серную кислоту до оксида серы(IV), активные металлы – до свободной серы или сероводорода:



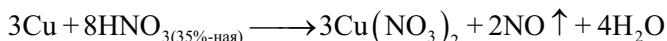
В случае азотной кислоты, чем активнее металл и в большей степени разбавлена кислота, тем более глубоко протекает восстановление азота:



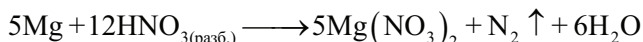
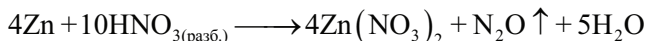
Например, при взаимодействии концентрированной азотной кислоты с малоактивными металлами образуется оксид азота(IV):



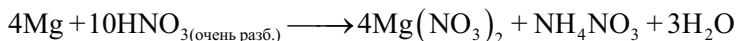
При действии более разбавленной азотной кислоты на малоактивные металлы может выделяться оксид азота(II):



При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с активными металлами образуется оксид азота(I) или свободный азот:



Сильно разбавленная азотная кислота при взаимодействии с активными металлами может восстанавливаться до иона аммония NH_4^+ , который образует с кислотой нитрат аммония:



Кислоты реагируют с основаниями и основными оксидами с образованием солей:

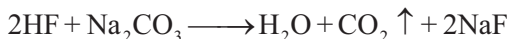
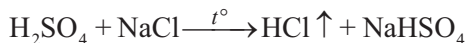


Кислоты также взаимодействуют с:

- солями более слабых кислот:



- солями более летучих или менее устойчивых кислот:

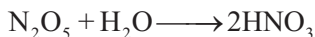


- такими солями, взаимодействие с которыми приводит к образованию малорастворимых продуктов реакции:

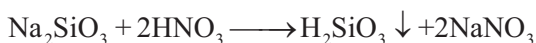


Кислоты можно получить:

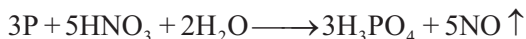
- взаимодействием кислотных оксидов с водой:



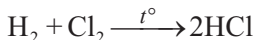
- взаимодействием солей с кислотами:



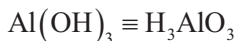
- окислением простых веществ:



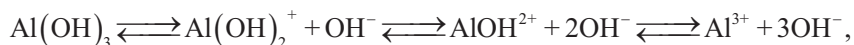
Галогеноводороды, водные растворы которых относят к бескислородным кислотам, можно получить при непосредственном взаимодействии соответствующих простых веществ:



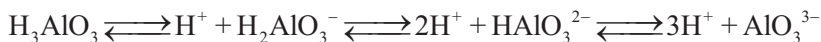
Гидраты амфотерных оксидов, как и сами оксиды, обладают амфотерными свойствами и называются амфотерными гидроксидами. Амфотерные гидроксиды, с точки зрения теории электролитической диссоциации, – это сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе как гидроксид-ионы, так и ионы водорода, и проявляющие вследствие этого как основные, так и кислотные свойства. Например, гидроксид алюминия



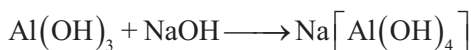
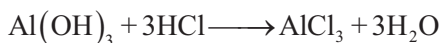
в кислой среде диссоциирует как основание:



а в щелочной среде – как кислота:



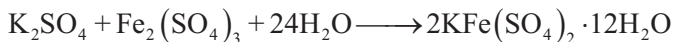
Амфотерные свойства гидроксида алюминия могут быть проиллюстрированы уравнениями реакций его взаимодействия с кислотой и со щелочью:



1.1.4. Соли

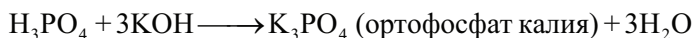
Состав солей в самом общем виде может быть выражен формулой $K_x^y A_y$, где K^{y+} – катион металла или катион аммония, A^{x-} – анион кислотного остатка.

Соли, образованные разными анионами (разными кислотными остатками), называют смешанными, например, $\text{Na}_2\text{IO}_3(\text{NO}_3)$ – нитрат-иодат натрия, $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ – хлорид-гипохлорит кальция, а соли, содержащие разные катионы – двойными: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат алюминия-калия, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ – сульфат диаммония-железа(II) и др. Многие подобные соли могут быть получены путем совместной кристаллизации при охлаждении из раствора смеси солей:

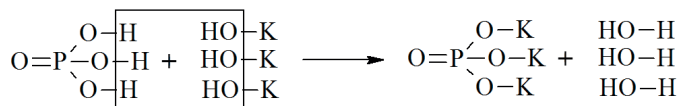


Соли можно рассматривать как продукты взаимодействия соответствующих кислот и оснований. В зависимости от химического состава различают средние, кислые и основные соли.

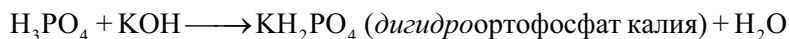
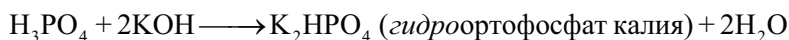
Средние соли представляют собой продукты полного замещения атомов водорода в кислоте на металл или ион аммония, т. е. продукты полной нейтрализации. Так, ортофосфат натрия представляет собой продукт полной нейтрализации ортофосфорной кислоты гидроксидом натрия:



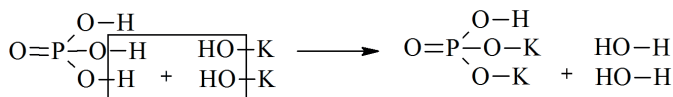
Запишем для большей наглядности эту реакцию, используя структурно-графические формулы:



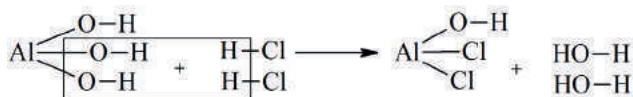
Кислые соли представляют собой продукты неполного замещения атомов водорода многоосновных кислот атомами металла или ионами аммония, т. е. продукты неполной нейтрализации кислоты основанием:



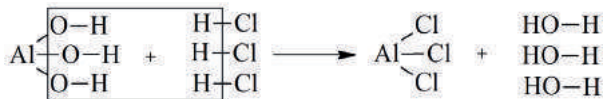
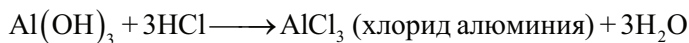
или соответственно с использованием структурных формул:



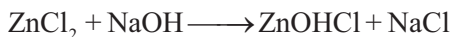
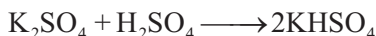
Основные соли представляют собой продукты неполного замещения гидроксигрупп многокислотных оснований кислотными остатками, т. е. продукты неполной нейтрализации основания кислотой:



Продуктом полной нейтрализации гидроксида алюминия соляной кислотой является хлорид алюминия – средняя соль:

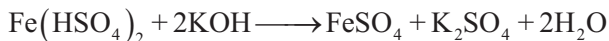


Кислые и основные соли могут быть получены не только в результате реакций неполной нейтрализации, но и из соответствующих средних солей при дополнительном подкислении или подщелачивании раствора:

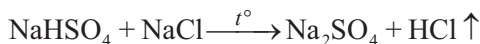


Перевести кислую соль в соответствующую среднюю можно:

- добавлением сильного основания:



- взаимодействием с другой солью при условии образования летучего продукта:



- нагреванием:



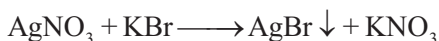
Основную соль можно перевести в среднюю добавлением соответствующей кислоты:



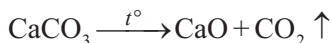
Отметим, что в большинстве случаев основные соли обладают меньшей, а кислые – большей растворимостью, чем соответствующие средние соли, например, ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ нерастворим в воде, гидроортофосфат CaHPO_4 малорастворим, а дигидроортофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – растворимая в воде соль.

Выше уже упоминались некоторые химические свойства солей. Все рассмотренные реакции представляют собой реакции обмена; еще одним примером реакций такого типа является взаимодействие

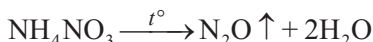
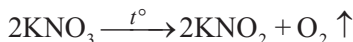
между солями. Эти реакции протекают в том случае, если образуется соль, менее растворимая, чем исходные:



Соли кислородсодержащих кислот подвергаются термическому разложению, наиболее легко оно осуществляется в случае карбонатов и нитратов. Карбонаты разлагаются на оксид металла и углекислый газ:



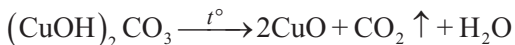
Продукты разложения нитратов зависят от активности металла. Так, нитраты наиболее активных металлов разлагаются на нитрит и кислород, нитраты менее активных металлов (от магния до меди) – на оксид металла, оксид азота(IV) и кислород, нитраты еще менее активных металлов – на металл, оксид азота(IV) и кислород, а нитрат аммония – на оксид азота(I) и воду:



Кислые соли кислородсодержащих кислот подвергаются термическому разложению, часто – с образованием средних солей:



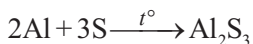
Основные соли при термическом разложении образуют обычно оксиды металлов:



Также соли вступают в окислительно-восстановительные реакции с металлами, более активными, чем металл, катион которого входит в состав соли:



Главные способы получения солей уже были рассмотрены выше. Многие соли бескислородных кислот получают непосредственным соединением металлов с неметаллами, например:



С основными правилами номенклатуры неорганических соединений можно ознакомиться в Приложении 2.

1.1.5. Задания для самоконтроля

1. Составьте молекулярные и структурно-графические формулы перечисленных ниже оксидов и укажите характер их кислотно-основных свойств:

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1) оксид железа(III) | 11) оксид тория(IV) |
| 2) оксид селена(VI) | 12) оксид франция |
| 3) оксид никеля(II) | 13) оксид титана(IV) |
| 4) оксид бора | 14) оксид рения(VII) |
| 5) оксид стронция | 15) оксид бария |
| 6) оксид лития | 16) оксид бериллия |
| 7) оксид свинца(IV) | 17) оксид иода(V) |
| 8) оксид осмия(VIII) | 18) оксид скандия(III) |
| 9) оксид золота(III) | 19) оксид галлия(III) |
| 10) оксид германия(II) | 20) оксид марганца(IV) |

2. Составьте молекулярные и структурно-графические формулы кислот, ангидридами которых являются перечисленные ниже оксиды, и назовите эти кислоты:

- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1) оксид мышьяка(V) | 11) оксид молибдена(VI) |
| 2) оксид ниобия(V) | 12) оксид хлора(VII) |
| 3) оксид хрома(VI) | 13) оксид мышьяка(III) |
| 4) оксид технеция(VII) | 14) оксид вольфрама(VI) |
| 5) оксид фосфора(III) | 15) оксид фосфора(V) |
| 6) оксид сурьмы(V) | 16) оксид марганца(VII) |
| 7) оксид рутения(VIII) | 17) оксид теллура(IV) |
| 8) оксид азота(III) | 18) оксид азота(V) |
| 9) оксид селена(IV) | 19) оксид хлора(I) |
| 10) оксид германия(IV) | 20) оксид ванадия(V) |

3. Составьте уравнения реакций между перечисленными ниже веществами и назовите продукты реакций:

- | | |
|---|--|
| 1) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и H_3AsO_4 | 6) N_2O_5 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ |
| 2) As_2O_5 и NaOH | 7) KOH и H_2GeO_3 |
| 3) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и KOH | 8) CdCl_2 и RbOH |
| 4) $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ | 9) GeO и H_2SO_4 |
| 5) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | 10) AgNO_3 и FeBr_3 |

11) H_2WO_4 и CsOH

12) Mn_2O_7 и NaOH

13) HClO_4 и $\text{Zn}(\text{OH})_2$

14) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$

15) Na_2SiO_3 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

16) N_2O_3 и Li_2O

17) K_2SO_3 и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

18) Cl_2O_7 и K_2O

19) Al_2O_3 и HCl

20) NiSO_3 и HCl

4. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схемам:

1) гидроксид меди(II) → нитрат гидроксомеди(II) → нитрат меди(II) → гидроксид меди(II) → оксид меди(II) → хлорид меди(II);

2) сульфид натрия → сероводородная кислота → гидросульфид лития → сульфид лития → сероводородная кислота → сульфид свинца(II);

3) оксид магния → карбонат магния → сульфат магния → гидросульфат магния → гидроксид магния → сульфат гидроксомагния;

4) хлорид никеля(II) → гидроксид никеля(II) → сульфат гидроксоникеля(II) → сульфат никеля(II) → гидросульфат никеля(II);

5) оксид алюминия → сульфат алюминия → сульфат гидроксоалюминия → сульфат дигидроксоалюминия → гидроксид алюминия → гексагидроксоалюминат натрия;

6) оксид серы(IV) → гидросульфит натрия → сульфит натрия → оксид серы(IV) → сульфит бария → сульфат бария;

7) гидроксид железа(III) → хлорид дигидроксожелеза(III) → хлорид гидроксожелеза(III) → хлорид железа(III) → гидроксид железа(III) → сульфат железа(III);

8) нитрат аммония → гидроксид аммония → сульфат аммония → гидросульфат аммония → сульфат аммония → сульфат свинца(II);

9) сульфат железа(II) → сульфат гидроксожелеза(II) → гидроксид железа(II) → оксид железа(II) → хлорид железа(II) → гидроксид железа(II);

10) оксид углерода(IV) → гидрокарбонат кальция → карбонат кальция → оксид углерода(IV) → карбонат лития → хлорид лития;

11) хлорид олова(II) → гидроксид олова(II) → сульфат гидроксоолова(II) → сульфат олова(II) → гидроксид олова(II) → бромид гидроксоолова(II);

12) гидроксид аммония → гидросульфит аммония → сульфит аммония → сульфит магния → оксид серы(IV) → сернистая кислота;

13) оксид кремния(IV) → силикат натрия → кремниевая кислота → оксид кремния(IV) → силикат рубидия → силикат магния;

14) гидроксид натрия → сульфид натрия → сероводородная кислота → сульфид аммония → гидроксид аммония → гидросульфат аммония;

15) оксид азота(V) → нитрат марганца(II) → гидроксид марганца(II) → хлорид гидроксомарганца(II) → хлорид марганца(II) → хромат марганца(II);

16) оксид фосфора(V) → ортофосфорная кислота → дигидроортофосфат кальция → гидроортофосфат кальция → ортофосфат кальция → гидроксид кальция;

17) гидроксид хрома(III) → хлорид дигидроксохрома(III) → хлорид хрома(III) → гидроксид хрома(III) → гексагидроксохромат(III) калия → сульфат калия;

18) нитрат свинца(II) → нитрат гидроксо свинца(II) → гидроксид свинца(II) → оксид свинца(II) → хлорид свинца(II) → тетрагидроксоплюмбат(II) натрия;

19) оксид мышьяка(V) → метамышьяковая кислота → ортомышьяковая кислота → гидроортоарсенат аммония → ортоарсенат аммония → аммиак;

20) селеновая кислота → селенат гидроксогаллия(III) → гидроксид галлия(III) → оксид галлия(III) → сульфат галлия(III) → гидросульфат галлия(III).

5. Составьте уравнения реакций образования всех гипотетически возможных солей при взаимодействии перечисленных ниже веществ, используя молекулярные и структурно-графические формулы, и назовите продукты реакций:

1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4

2) H_3AsO_4 и NaOH

3) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaOH

4) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_3AsO_4

5) CH_3COOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$

6) H_2SO_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$

7) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и H_2SeO_3

8) $\text{Co}(\text{OH})_2$ и H_2SeO_4

9) $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и HNO_3

10) CsOH и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

11) H_2S и $\text{Ba}(\text{OH})_2$

12) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и HBr

13) AuPO_4 и RbOH

14) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2SO_4

15) KOH и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

16) NaOH и H_2S

17) H_2SiO_3 и LiOH

18) RbOH и H_2CrO_4

19) $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и CsOH

20) KOH и $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$

6. Сколько моль гидроксида кальция следует взять, чтобы превратить один моль ортофосфорной кислоты в гидроортофосфат кальция? Составьте уравнение соответствующей реакции.

7. Сколько моль хлороводорода следует взять, чтобы превратить один моль гидроксида железа(III) в хлорид гидроксожелеза(III)? Составьте уравнение соответствующей реакции.

8. Сколько моль гидроксида бария следует взять, чтобы превратить один моль ортомышьяковой кислоты в ортоарсенат бария? Составьте уравнение соответствующей реакции.

9. Сколько моль серной кислоты следует взять, чтобы превратить два моль гидроксида хрома(III) в сульфат дигидроксохрома(III)? Составьте уравнение соответствующей реакции.

10. Составьте уравнения реакций образования перечисленных ниже солей из соответствующих кислот и оснований, используя молекулярные и структурно-графические формулы:

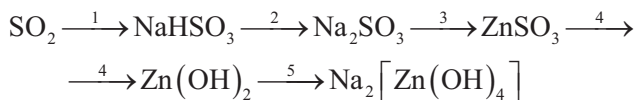
- | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| 1) гидроселенат кадмия | 2) перхлорат гидроксоцинка |
| 3) гидросульфат железа(II) | 4) ортоарсенат гидроксокальция |
| 5) гидрокарбонат стронция | 6) нитрат дигидроксоиндия(III) |
| 7) гидрооксалат цезия | 8) дигидроортофосфат таллия(I) |
| 9) гидросульфат галлия(III) | 10) ортофосфат гидроксожелеза(II) |
| 11) гидросульфат натрия | 12) сульфат железа(III) |
| 13) цианид рубидия | 14) иодид дигидроксолантана(III) |
| 15) гидросульфит кальция | 16) дигидроортоарсенат рубидия |
| 17) роданид гидроксобария | 18) ортофосфат дигидроксохрома(III) |
| 19) гидротеллурат магния | 20) гидроортоарсенит магния |

1.1.6. Примеры решения задач

Пример 1

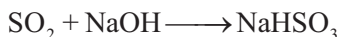
Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения в соответствии со схемой: оксид серы(IV) → гидросульфит натрия → сульфит натрия → сульфит цинка → гидроксид цинка → тетрагидроксоцинкат натрия.

Решение. Прежде всего следует записать заданную цепочку превращений, используя химические формулы соответствующих веществ:

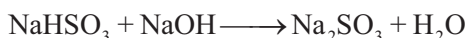


1. Оксид серы(IV) – кислотный оксид, ангидрид сернистой кислоты. Для того чтобы из кислотного оксида получить соль,

необходимо воспользоваться соответствующим основанием, в данном случае – гидроксидом натрия. Если на один моль оксида взять один моль гидроксида натрия, образуется необходимая нам кислая соль (при взаимодействии одного моль оксида серы(IV) с двумя моль гидроксида натрия образовалась бы средняя соль – сульфит натрия):



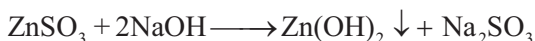
2. Перевести кислую соль в среднюю можно добавлением раствора сильного основания, в данном случае – гидроксида натрия:



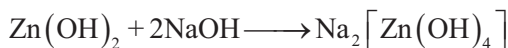
3. Чтобы из сульфита натрия получить сульфит цинка, следует взять любую растворимую соль цинка; подобная реакция возможна, поскольку образующийся сульфит цинка – соединение малорастворимое:



4. Превратить среднюю соль в гидроксид можно добавлением достаточного количества раствора сильного основания; эта реакция возможна, так как гидроксид цинка – соединение менее растворимое, чем сульфит цинка:



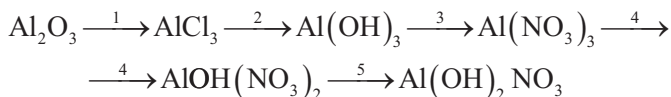
5. Гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства. Поскольку в тетрагидроксоцинкате натрия цинк входит в состав кислотного остатка, очевидно, что в данном случае должна протекать химическая реакция, в условиях которой гидроксид цинка будет проявлять кислотные свойства, для этого он должен вступить во взаимодействие с соответствующим основанием:



Пример 2

Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения в соответствии со схемой: оксид алюминия → хлорид алюминия → гидроксид алюминия → нитрат алюминия → нитрат гидроксиалюминия → нитрат дигидроксиалюминия.

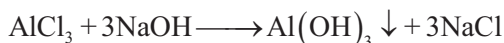
Решение. Прежде всего, следует записать заданную цепочку превращений, используя химические формулы соответствующих веществ:



1. Для того чтобы из оксида металла получить соль, необходимо воспользоваться соответствующей кислотой. Оксид алюминия – амфотерный оксид; взаимодействуя с кислотой, он ведет себя как основной оксид:



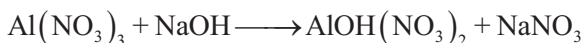
2. Превратить соль в гидроксид можно под действием раствора сильного основания; в данном случае реакция возможна, так как образующийся гидроксид алюминия – соединение малорастворимое:



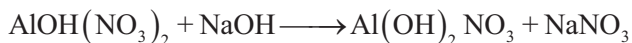
3. Чтобы из гидроксида получить среднюю соль, необходимо осуществить его полную нейтрализацию соответствующей кислотой:



4. Перевести среднюю соль в основную можно добавлением раствора сильного основания, в данном случае на один моль средней соли потребуется один моль щелочи:



5. Для того чтобы осуществить переход между гидроксосолью и дигидроксосолью, потребуется еще один моль щелочи:

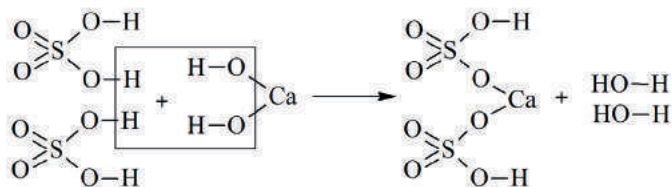
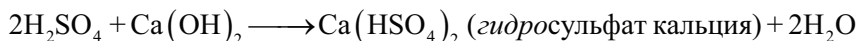
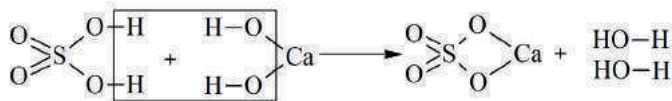


Пример 3

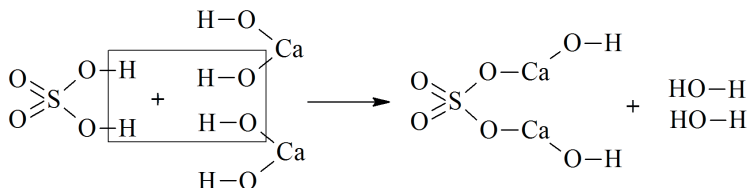
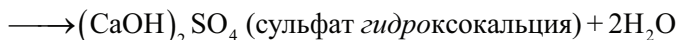
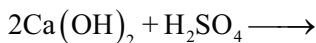
Составьте уравнения реакций образования всех гипотетически возможных солей при взаимодействии серной кислоты и гидроксида кальция, используя как молекулярные, так и структурно-графические формулы. Назовите продукты реакций.

Решение. Серная кислота – двухосновная, следовательно, при взаимодействии с основанием возможна как ее полная нейтрализация, сопровождающаяся замещением на металл двух атомов водорода с образованием средней соли, так и неполная – приводящая

к замещению только одного из двух атомов водорода с образованием кислой соли:



В то же время гидроксид кальция представляет собой двухкислотное основание, поэтому при взаимодействии с кислотой возможна как его полная нейтрализация, сопровождающаяся замещением на кислотный остаток двух гидроксильных групп с образованием средней соли, так и неполная, приводящая к замещению только одной из гидроксогрупп с образованием основной соли:

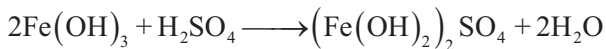


Таким образом, при взаимодействии серной кислоты и гидроксида кальция гипотетически возможно образование трех разных солей: средней, кислой и основной, в зависимости от мольных соотношений кислоты и основания.

Пример 4

Сколько моль серной кислоты следует взять, чтобы превратить один моль гидроксида железа(III) в сульфат дигидроксожелеза(III)? Ответ проиллюстрируйте уравнением соответствующей реакции.

Решение. Запишем уравнение реакции:



Из стехиометрических коэффициентов в данном уравнении видно, что для превращения двух моль гидроксида железа(III) в сульфат дигидроксожелеза(III) требуется один моль серной кислоты, следовательно, на один моль гидроксида железа(III) потребуется 0,5 моль серной кислоты.

1.2. Экспериментальная часть

ЗАДАЧИ: освоить некоторые методы получения веществ, относящихся к разным классам неорганических соединений, и экспериментально подтвердить их химические свойства.

Реактивы

Вещество	Концентрация (для растворов)	Примечание
вода дистиллированная		
<i>Кристаллические вещества</i>		
ацетат натрия		
карбонат магния		
магний		стружка
медь		стружка
мел		кусочки
оксид меди(II)		
сера		порошок
цинк		гранулы
<i>Растворы кислот</i>		
серная	1н.	
соляная	1н.	в том числе во флаконе-капельнице
ортофосфорная	1н.	флакон-капельница
уксусная	1н.	

Вещество	Концентрация (для растворов)	Примечание
<i>Растворы оснований</i>		
гидроксид аммония	1н.	
гидроксид кальция	насыщенный	
гидроксид натрия	1н.	в том числе во флаконе-капельнице
<i>Растворы солей</i>		
иодид калия	1н.	
нитрат алюминия	1н.	
нитрат калия	насыщенный	
нитрат свинца(II)	1н.	
силикат натрия	1н.	
сульфат меди(II)	1н.	
сульфат цинка	1н.	
сульфид натрия	1н.	флакон-капельница
хлорид аммония	1н.	
хлорид железа(III)	1н.	
хлорид кобальта(II)	1н.	
хромат калия	1н.	
<i>Индикаторы</i>		
лакмус	0,5%	в 80–90% этиловом спирте
фенолфталеин	1%	в 80% этиловом спирте

Оборудование и материалы (на одно рабочее место)

Наименование	Характеристика	Количество, шт.
набор пробирок в штативе		1
колба коническая	100 мл	2
термостойкий химический стакан	250 мл	1
стеклянная палочка		1
железная ложечка		2
лапка-держатель для пробирок		1
пинцет		1
фильтровальная бумага	полоски	1
ватман	листы формата А4	1
ватный тампон		1
деревянная лучина		1

Наименование	Характеристика	Количество, шт.
спиртовка		1
электрическая плитка		1
сушильный шкаф		1
защитные очки		1

Рекомендации к оформлению отчета по выполненной работе

В отчете должны быть отражены:

- название работы;
- дата выполнения работы;
- цель работы;
- задачи работы.

По каждому опыту в отдельности требуется:

- указать название опыта;
- записать уравнения всех химических реакций, указав условия их протекания;
- назвать продукты реакций;
- указать, к какому типу относится каждая реакция;
- описать явления, наблюдаемые при протекании каждой из химических реакций;
- ответить на поставленные вопросы.

Опыт № 1. Получение и исследование химических свойств оксидов

1-1. Получение и свойства оксида серы(IV)

Поместите в железную ложечку небольшое количество серы и нагревайте ее над пламенем спиртовки до тех пор, пока сера не загорится (**работать под тягой и в защитных очках!**). Затем ложечку с горячей серой поместите в колбу с водой, не касаясь поверхности воды, и прикройте колбу ватным тампоном. Когда горение серы прекратится, ложечку выньте из колбы, содержимое колбы взболтайте до полного растворения продукта горения в воде. Добавьте в полученный раствор 2–3 капли раствора лакмуса. Почему раствор окрасился в красный цвет? Укажите кислотно-основный характер полученного оксида.

1-2. Получение и свойства оксида магния

- Поместите в железную ложечку небольшое количество магниевой стружки и нагревайте над пламенем спиртовки до возгорания магния (**работать в защитных очках!**). Магний горит ярким белым пламенем со вспышками, покрываясь белым налетом оксида магния. Продукт горения высыпьте в колбу с водой, хорошо перемешайте содержимое пробирки. Добавьте в полученный раствор 2–3 капли раствора фенолфталеина. Почему индикатор приобрел в растворе малиновую окраску? Укажите кислотно-основный характер полученного оксида.

- Получите оксид магния термическим разложением соли магния. Для этого в сухую пробирку насыпьте небольшое количество карбоната магния и осторожно нагрейте над пламенем спиртовки (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок. Затем внесите в пробирку горящую лучину и отметьте затухание пламени. Какой газ выделяется?

Опыт № 2. Получение и исследование химических свойств оснований

В три пробирки налейте по 1 мл раствора сульфата меди(II) и добавьте в каждую равный объем раствора гидроксида натрия. Обратите внимание на цвет образовавшегося осадка. Затем в одну из пробирок добавьте еще 2 мл раствора гидроксида натрия, а в другую – примерно столько же соляной кислоты. В какой из двух пробирок осадок растворился? Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

Содержимое третьей пробирки осторожно нагрейте над пламенем спиртовки (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок. Наблюдайте за изменением вида и цвета осадка. Дайте отстояться содержимому пробирки в течение нескольких минут. Что представляет собой бесцветная прозрачная жидкость над осадком?

Опыт № 3. Получение и исследование химических свойств амфотерных гидроксидов

- В две пробирки налейте по 1 мл раствора нитрата алюминия и добавьте в каждую равный объем раствора гидроксида натрия.

Обратите внимание на цвет образовавшегося осадка. Проверьте растворимость гидроксида алюминия в кислоте и в избытке щелочи, для этого в одну из пробирок добавьте еще 1 мл раствора гидроксида натрия, а в другую – примерно столько же соляной кислоты.

- Повторите весь эксперимент с раствором сульфата цинка. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

Опыт № 4. Получение кислот

4-1. Получение сероводорода

Налейте в пробирку пять капель раствора сульфида натрия и добавьте пять капель соляной кислоты (**работать под тягой!**). Отметьте специфический запах выделяющегося газа. Используя пинцет, поместите в верхнюю часть пробирки полоску фильтровальной бумаги, смоченной предварительно раствором нитрата свинца(II) и отметьте ее почернение. Какое химическое соединение образовалось на фильтровальной бумаге? На основании наблюдений сделайте вывод об относительной силе и летучести сероводородной и соляной кислот.

4-2. Получение угольной кислоты

Поместите в пробирку небольшой кусочек мела и добавьте 2 мл соляной кислоты. Внесите в пробирку горящую лучину (**работать в защитных очках!**). Дайте объяснение наблюдаемым явлениям. На основании наблюдений сделайте вывод об относительной силе и устойчивости угольной и соляной кислот.

4-3. Получение уксусной кислоты

Поместите в пробирку небольшое количество кристаллического ацетата натрия и добавьте 0,5 мл раствора серной кислоты. Обратите внимание на появление запаха уксуса. При необходимости слегка нагрейте пробирку над пламенем спиртовки (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок. На основании наблюдений сделайте вывод об относительной силе и летучести уксусной и серной кислот.

4-4. Получение кремниевой кислоты

Налейте в пробирку 1 мл раствора силиката натрия и добавьте 1 мл соляной кислоты. Через 4–5 минут переверните пробирку вверх дном. Объясните наблюдаемые явления.

Опыт № 5.

Исследование химических свойств кислот

5-1. Взаимодействие с основаниями

Налейте в пробирку 1 мл раствора гидроксида аммония и добавьте 2–3 капли раствора фенолфталеина. Отметьте окраску индикатора. Приливайте по каплям соляную кислоту до исчезновения окраски раствора. Чем объясняется обесцвечивание раствора? Как называют реакции взаимодействия кислот с основаниями и почему?

5-2. Взаимодействие с оксидами

Поместите в пробирку небольшое количество оксида меди(II), добавьте 1 мл серной кислоты и нагрейте содержимое пробирки над пламенем спиртовки (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок. Объясните изменение цвета раствора.

5-3. Взаимодействие с металлами

- Поместите в пробирку одну гранулу цинка и налейте 2 мл соляной кислоты.
- Повторите опыт еще дважды, используя вместо цинка магниевую и медную стружку. Одинаково ли ведут себя цинк, магний и медь в соляной кислоте, и почему? Сделайте вывод об относительной активности этих металлов.

Опыт № 6. Получение солей

6-1. Получение средней соли

Налейте в термостойкий химический стакан 150 мл дистиллированной воды и нагрейте ее на электрической плитке до начала закипания. Затем добавьте 1 мл раствора уксусной кислоты для подавления гидролиза нитрата свинца(II) и более полного протекания реакции, а также по 1 мл растворов нитрата свинца(II) и иодида калия. Оставьте раствор охлаждаться. Наблюдайте выпадение осадка иодида свинца(II) в виде «золотого дождя».

6-2. Получение кислой соли

Налейте в пробирку 2 мл насыщенного раствора гидроксида кальция (известковой воды) и добавьте по каплям раствор ортофосфорной кислоты до выпадения осадка средней соли – ортофосфата

кальция. Продолжайте добавлять ортофосфорную кислоту до растворения осадка и образования кислой соли – дигидроортофосфата кальция.

6-3. Получение основной соли

Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида кобальта(II) и добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до выпадения серо-голубого осадка основной соли – хлорида гидроксокобальта(II). Продолжайте добавлять раствор гидроксида натрия до изменения цвета осадка. Какое соединение образовалось при добавлении избытка щелочи?

Опыт № 7.

Исследование химических свойств солей

7-1. Взаимодействие с металлами

Налейте в пробирку 1 мл раствора сульфата меди(II) и поместите в раствор одну гранулу цинка. Нагрейте пробирку над пламенем спиртовки (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок, до кипения. Наблюдайте за обесцвечиванием раствора медного купороса и выделением меди на поверхности цинка. Сделайте вывод об относительной активности меди и цинка.

7-2. Взаимодействие с солями

Налейте в пробирку 1 мл раствора нитрата свинца(II) и добавьте равный объем раствора хромата калия. Наблюдайте выпадение осадка.

7-3. Взаимодействие с щелочами

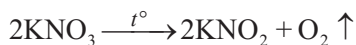
Налейте в одну пробирку 1 мл раствора хлорида железа(III), а во вторую – 1 мл раствора хлорида аммония. Добавьте в каждую из пробирок по 1 мл раствора гидроксида натрия. В первом случае обратите внимание на цвет образующегося осадка, а во втором – на характерный запах аммиака.

7-4. Термическое разложение

Соли кислородсодержащих кислот подвергаются термическому разложению; наиболее легко подвергаются термическому разложению карбонаты и нитраты. Термическое разложение карбоната

можно было наблюдать при выполнении опыта 1-2; этот процесс сопровождался выделением углекислого газа, не поддерживающего горения.

При термическом разложении нитратов щелочных металлов образуются нитриты и выделяется кислород, поддерживающий горение:



На листе бумаге при помощи стеклянной палочки нарисуйте волнистую линию (она должна быть непрерывной, без пересечений) насыщенным раствором нитрата калия и отметьте карандашом конец линии. Поместите рисунок в сушильный шкаф, нагретый до 100 °С. После того как рисунок высохнет, прикоснитесь тлеющей лучиной к метке. Наблюдайте, как огонь будет продвигаться по рисунку.

Сопровождаются ли изменением степеней окисления атомов элементов реакции термического разложения карбонатов? Нитратов?

2. Основные закономерности протекания химических процессов

ЦЕЛЬ: ознакомиться с основными термодинамическими и кинетическими закономерностями протекания химических реакций.

2.1. Теоретическая часть

ЗАДАЧИ: изучить теоретические основы термодинамических и кинетических закономерностей протекания химических реакций, научиться выполнять термодинамические и кинетические расчеты, расчеты химических равновесий, определять условия и направление смещения равновесий в химических системах.

2.1.1. Основы химической термодинамики. Термохимия

Химическая термодинамика изучает переходы энергии из одной формы в другие и от одной совокупности тел к другим, а также возможность, направление и глубину осуществления химических процессов и фазовых переходов. Объектом изучения термодинамики являются термодинамические системы – тела или группы тел, отделенные от окружающей среды воображаемой или реальной границей раздела. По характеру взаимодействия с окружающей средой выделяют изолированные, закрытые и открытые термодинамические системы. Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией, и представляет собой физическую абстракцию. Закрытая система через поверхность раздела обменивается с окружающей средой только энергией и не обменивается веществом. Открытая система обменивается с окружающей средой как веществом, так и энергией.

Отдельная часть системы, имеющая на всем протяжении одинаковые физические свойства, однородный химический состав и обладающая поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы изменяются скачкообразно, называется фазой. Системы, состоящие из одной фазы, называются гомогенными

(например, смесь газов, истинный раствор), состоящие из нескольких фаз – гетерогенными.

Состояние системы задается термодинамическими параметрами, характеризующими какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы, например, давлением, концентрацией, температурой, объемом и др., и функциями этих параметров состояния. Такие функции параметров состояния, значения которых зависят только от параметров состояния и не определяются, в частности, процессами, предшествующими этому состоянию, называются функциями состояния системы Φ . Изменение функций состояния системы $\Delta\Phi$ в результате какого-либо процесса зависит только от начального и конечного состояния системы, но не от пути и способа, которым это состояние достигнуто:

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1$$

К функциям состояния относят внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, свободную энергию Гиббса, свободную энергию Гельмгольца, теплоемкость при постоянном давлении и теплоемкость при постоянном объеме.

Химические реакции протекают с выделением или поглощением теплоты. Энергетический эффект химической реакции возникает за счет изменения в системе внутренней энергии, вызванного разрывом одних химических связей и возникновением других. Количество выделенного или поглощенного тепла называется тепловым эффектом реакции.

Каждая химическая термодинамическая система обладает определенным запасом энергии, называемым внутренней энергией. Внутренняя энергия системы U складывается из энергии всех видов движения и взаимодействия входящих в систему частиц, в том числе энергии поступательного, вращательного и колебательного движений атомов и молекул, энергии внутри- и межмолекулярного взаимодействия, энергии электронных оболочек атомов. В понятие внутренней энергии не входят кинетическая энергия движения системы как целого и ее потенциальная энергия во внешних силовых полях.

Определить запас внутренней энергии вещества невозможно, однако для решения задач химической термодинамики интерес представляет изменение внутренней энергии системы ΔU при химических процессах и фазовых переходах, а не абсолютное значение внутренней энергии. Внутренняя энергия является функцией

состояния; это означает, что изменение внутренней энергии не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и равно разности величин внутренней энергии U_2 и U_1 в этих состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

В общем случае, если система поглощает некоторое количество теплоты Q , то эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы A против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A \quad (1)$$

или:

$$\Delta U = Q - A \quad (2)$$

Уравнение (2) является математическим выражением первого начала термодинамики: изменение внутренней энергии системы равно количеству переданной системе теплоты за вычетом работы, совершенной системой против внешних сил. Первое начало термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии.

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении, например, в открытой колбе, или при постоянном объеме, в автоклаве. В химической термодинамике под работой против внешних сил обычно подразумевается работа против внешнего давления – работа расширения. Для изобарных процессов ($p = \text{const}$) она равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV при ее переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (3)$$

На основании уравнений (1) и (3) запишем выражение для теплового эффекта изобарного процесса Q_p :

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (4)$$

Введем новую функцию состояния системы – энтальпию H , тождественно равную сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H \equiv U + pV,$$

тогда уравнение (4) преобразуется к виду:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5)$$

Таким образом, тепловой эффект реакции при постоянном давлении определяет изменение энтальпии системы. Уравнение (5)

означает, что теплота, поглощенная извне или выделенная в окружающую среду в процессе, который протекает при постоянном давлении, равна соответственно увеличению или уменьшению энтальпии системы. Следовательно, тепловой эффект протекающего при постоянном давлении процесса и вызванное им изменение энтальпии системы равны по абсолютному значению, но имеют противоположные знаки. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении, взятый с обратным знаком, называют энтальпией реакции ΔH (кДж):

$$\Delta H = -Q_p$$

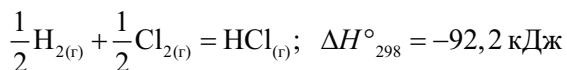
При изохорных процессах ($V = \text{const}$) изменения объема не происходит и, в соответствии с уравнением (3), работа расширения равна нулю. В таком случае, как следует из уравнения (1), тепловой эффект изохорного процесса Q_V равен изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (6)$$

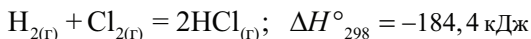
Поскольку обычно химические реакции проводят при постоянном давлении, их энергетический эффект оценивают именно изменением энтальпии.

Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$), и во внешнюю среду выделяется теплота ($Q > 0$), называют экзотермическими. Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ($\Delta H > 0$), и система поглощает теплоту извне ($Q < 0$), называются эндотермическими. Для сравнения тепловых эффектов различных реакций значения этих величин обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные. В качестве стандартных условий выбрано нормальное атмосферное давление 101,3 кПа и температура 25 °C (298,15 K). Стандартные тепловые эффекты принято обозначать ΔH°_{298} .

Уравнения химических реакций с указанием тепловых эффектов и агрегатных состояний (аллотропных модификаций) веществ называют термохимическими уравнениями. В таких уравнениях значение ΔH относят к количеству моль веществ, участвующих в реакции. Так, запись:

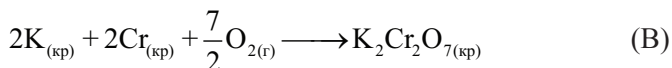
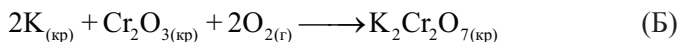
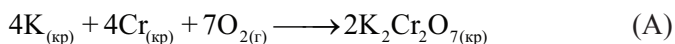


означает, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного хлора в один моль газообразного хлороводорода при 25 °С и 101,3 кПа сопровождается выделением 92,2 кДж теплоты. На основании данного термохимического уравнения можно сделать вывод, что при образовании, например, двух моль хлороводорода в тех же условиях выделится в два раза больше теплоты:



Изменением энтальпии системы сопровождаются не только химические реакции, но и фазовые переходы, такие как плавление, испарение, возгонка (сублимация), кристаллизация, конденсация, а также аллотропные переходы. Однако тепловые эффекты подобных процессов обычно значительно меньше таковых для химических реакций.

Тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из простых веществ, находящихся в состояниях, наиболее устойчивых при стандартных условиях, называют стандартной энтальпией образования вещества ΔH°_{f298} (кДж/моль). Не всегда процесс образования сложного вещества из простых, которому соответствует ΔH°_{f298} , можно рассматривать как способ получения этого вещества. Так, из всех приведенных ниже гипотетических реакций образования дихромата калия, тепловой эффект только одной из них – реакции (В) – отвечает стандартной энтальпии образования кристаллического дихромата калия:

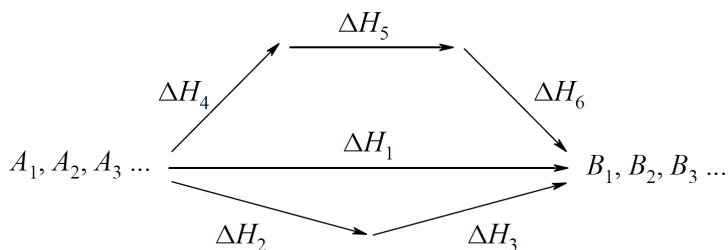


Энтальпии образования простых веществ в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты реакций, называется термохимией; основным законом термохимии является закон Гесса: тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути ее протекания. Закон Гесса

справедлив для процессов, протекающих в изобарно-изотермических ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) или изохорно-изотермических ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) условиях. Также предполагается, что система не совершает никакой работы, кроме работы против внешнего давления, связанной с изменением объема, т. е. работы расширения. Закон Гесса является частным случаем первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям.

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ $A_1, A_2, A_3 \dots$ в продукты реакции $B_1, B_2, B_3 \dots$, который может быть осуществлен различными способами в одну или несколько стадий:



Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta H = \sum_i (v_i \Delta H_{fi})_{\text{прод.}} - \sum_j (v_j \Delta H_{fi})_{\text{пер.}}, \quad (7)$$

где v_i , v_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Например, для некоторой химической реакции:



изменение стандартной энтальпии системы (стандартная энтальпия реакции) равно:

$$\Delta H^\circ_{298} = (c \cdot \Delta H^\circ_{f298}(C) + d \cdot \Delta H^\circ_{f298}(D)) - (a \cdot \Delta H^\circ_{f298}(A) + b \cdot \Delta H^\circ_{f298}(B))$$

Тенденция к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией, т. е. экзотермичность реакции, является одним из факторов, определяющих направление самопроизвольного протекания процесса. Тем не менее, возможно самопроизвольное протекание и эндотермических реакций. Это связано с тем, что протекание большинства процессов сопровождается не только энергетическими эффектами, но и изменением степени упорядоченности расположения частиц относительно друг друга: частицам присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Состояние любой совокупности частиц можно охарактеризовать, указав:

- значения непосредственно измеряемых свойств системы – характеристик ее макросостояния, таких, например, как температура и давление;

- мгновенные характеристики каждой частицы системы – положение в пространстве, скорость и направление перемещения, т. е. характеристики микросостояния системы. Поскольку химическая система состоит из очень большого числа частиц, каждому ее макросостоянию отвечает огромное число различных микросостояний. Число микросостояний, которые составляют данное макросостояние системы, называется термодинамической вероятностью системы W .

Термодинамическая функция состояния, характеризующая степень неупорядоченности системы, называется энтропией S (Дж/К). Энтропия пропорциональна термодинамической вероятности системы:

$$S = k \ln W, \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Энтропия вещества тем выше, чем меньше упорядоченность частиц этого вещества. Наименьшее значение энтропии, равное 2 Дж/(моль·К), из всех простых веществ при 25 °С имеет углерод в аллотропной форме алмаза, так как для кристаллической решетки алмаза характерна особенно высокая упорядоченность. Наиболее неупорядоченным агрегатным состоянием является газообразное состояние.

Согласно второму началу термодинамики, энтропия изолированной системы не может самопроизвольно убывать:

$$\Delta S \geq 0$$

Следовательно, на основании уравнения (8), второе начало термодинамики можно сформулировать также следующим образом: изолированная система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Согласно третьему началу термодинамики, изменение энтропии в любых изотермических процессах уменьшается с понижением температуры и при температуре, стремящейся к абсолютному нулю, обращается в ноль:

$$\Delta S \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0$$

В соответствии с постулатом Планка, при абсолютном нуле энтропии любых индивидуальных веществ, находящихся в форме идеальных кристаллов, обращаются в ноль:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Постулат Планка представляет собой другую формулировку третьего начала термодинамики.

Таким образом, в отличие от энтальпии образования вещества, характеризующей изменение энтальпии при протекании строго определенной реакции и имеющей условную точку отсчета – стандартную энтальпию образования простого вещества, равную нулю, энтропия является абсолютной величиной для каждого вещества. Действительно, для вещества в состоянии идеального кристалла термодинамическая вероятность W равна единице, т. е. наивысшему значению степени упорядоченности, откуда, согласно второму началу термодинамики в статистической формулировке (8), энтропия этого вещества равна нулю. Это и есть точка отсчета значений энтропий всех веществ.

Поскольку энтропия есть функция состояния, ее изменение может быть рассчитано по уравнению, аналогичному уравнению (7), на основании величин энтропий реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta S = \sum_i (\nu_i S_i)_{\text{прод.}} - \sum_j (\nu_j S_j)_{\text{реак.}} \quad (9)$$

Стремление системы к беспорядку проявляется тем в большей степени, чем выше температура; произведение $T\Delta S$ количественно оценивает эту тенденцию и называется энтропийным фактором.

Реакцию, протекающую без воздействия внешних факторов, называют самопроизвольной. Движущие силы химической реакции

в общем случае обусловлены одновременным действием двух факторов – энтальпийного, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии ($\Delta H < 0$), и энтропийного, отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности ($T\Delta S > 0$). Термодинамическим критерием возможности самопроизвольного протекания химических реакций в закрытых системах в изобарно-изотермических условиях является отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса, или изобарно-изотермического потенциала G (кДж), т. е. понижение свободной энергии системы:

$$\Delta G < 0 \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

Величина изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической реакции есть мера химического сродства исходных веществ, т. е. их способности к химическому взаимодействию между собой в данных условиях. Необходимо подчеркнуть, что критерий (10) позволяет оценить лишь принципиальную возможность протекания процесса.

На основании уравнения (11) можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину ΔG и сделать выводы о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин ΔH и ΔS . Рассмотрим четыре возможных случая.

- Экзотермические реакции, $\Delta H < 0$:

а) если $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$ при любых значениях T , следовательно, экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, могут протекать самопроизвольно при любых температурах;

б) если $\Delta S < 0$, реакция может протекать самопроизвольно при $\Delta H > T\Delta S$, т. е. при низких температурах.

- Эндотермические реакции, $\Delta H > 0$:

а) если $\Delta S > 0$, процесс может протекать самопроизвольно при $\Delta H < T\Delta S$, т. е. при высоких температурах;

б) если $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ при любых температурах, следовательно, самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Из приведенных рассуждений следует, что, если для некоторой реакции знаки ΔH и ΔS одинаковые, то существует такая температура, при которой ΔG меняет знак, что говорит о смене направления разрешенного процесса.

Значения стандартных энтальпий образования и энтропий ряда веществ с учетом их агрегатных состояний и аллотропных модификаций можно найти в Приложении 4.

2.1.2. Основы химической кинетики

Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций. В химической кинетике реакции подразделяются на простые и сложные. Простые реакции протекают без образования промежуточных соединений, в одну стадию, сложные – с образованием промежуточных продуктов, т. е. в несколько стадий. Каждая стадия сложной реакции может рассматриваться как простая реакция. Среди последовательных стадий сложной реакции всегда имеется одна стадия, которая ограничивает скорость протекания всей реакции в целом; она называется лимитирующей стадией. Совокупность элементарных реакций, из которых складывается сложная химическая реакция, называют механизмом химической реакции.

Количественной мерой скорости химической реакции v является изменение количества вещества (Δn , моль) одного из реагентов или продуктов реакции в единицу времени в единице объема системы для гомогенных систем или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных систем:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta t} \quad (12)$$

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t}, \quad (13)$$

где Δt – интервал времени, в котором определяют скорость реакции, V – объем системы, S – площадь поверхности раздела фаз, на которой идет химическая реакция.

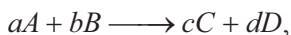
Скорость химической реакции, как правило, выражается в моль/(л·с) для гомогенных систем и в моль/(м²·с) для гетерогенных систем. Знак «±» в уравнениях (12) и (13) вводится в связи с тем, что изменение количества вещества имеет положительный знак для продуктов реакции, но отрицательный – для реагентов, тогда как скорость реакции – величина положительная.

Поскольку отношение количества вещества к объему системы есть молярная концентрация данного вещества (C_M , моль/л), уравнение (12) может быть преобразовано к виду:

$$v = \pm \frac{\Delta C_M}{\Delta t} \quad (14)$$

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из них являются концентрации реагентов, температура и присутствие в системе катализатора.

Количественно зависимость скорости реакции от концентрации определяется законом действующих масс: при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. В общем случае для гомогенной реакции, протекающей в соответствии с уравнением:



математическое выражение закона действующих масс (кинетическое уравнение) имеет вид:

$$v = k \cdot C_M^{x_A}(A) \cdot C_M^{x_B}(B), \quad (15)$$

где k – константа скорости реакции, $C_M(A)$ и $C_M(B)$ – молярные концентрации реагентов A и B , x_A и x_B – частные кинетические порядки реакции по веществам A и B соответственно.

Константа скорости реакции численно равна скорости данной реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость химической реакции, но не зависит от концентраций реагирующих веществ.

Сумма частных порядков реакции ($x_A + x_B$) представляет собой общий кинетический порядок реакции x . Существуют реакции нулевого ($x = 0$), первого ($x = 1$), второго ($x = 2$) и, в редких случаях, третьего порядка ($x = 3$). Для простых по механизму реакций, протекающих в одну стадию, частные порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами перед формулами реагентов в уравнении реакции. Для сложной реакции общий кинетический порядок не совпадает с суммой коэффициентов, но совпадает с порядком ее лимитирующей стадии. Иногда порядок сложной реакции выражается не целым, а дробным числом. Для некоторых сложных реакций кинетический порядок совпадает со стехиометрическими коэффициентами; такие реакции в химической кинетике называются формально простыми. В общем случае по виду уравнения реакции сделать однозначный вывод о порядке химической реакции нельзя. Кинетический порядок реакции определяют экспериментально.

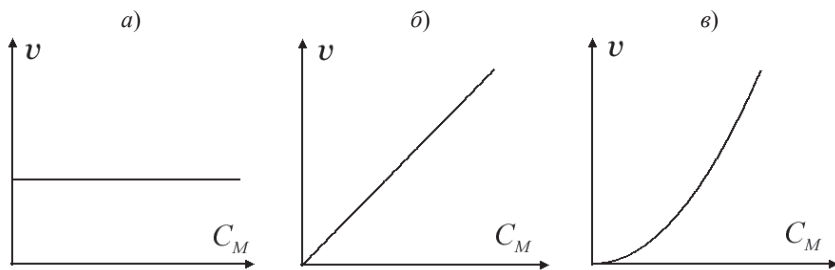
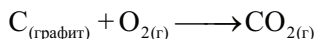


Рис. 1. Зависимость скорости от концентрации в реакциях нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядка

В реакциях нулевого порядка скорость остается постоянной; график экспериментальных данных в координатах скорость – концентрация в таком случае представляет прямую линию, параллельную оси абсцисс (рис. 1 а). В реакциях первого порядка скорость реакции увеличивается пропорционально концентрации (рис. 1 б). В реакциях, порядок которых больше единицы, между скоростью и концентрацией наблюдается экспоненциальная зависимость (рис. 1 в).

В случае гетерогенных реакций в математическое выражение закона действующих масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся совместно в одной, наименее упорядоченной, фазе – в газовой фазе или в растворе. Вещества, находящиеся в более упорядоченной фазе, реагируют только в пределах поверхности раздела фаз. Концентрации таких веществ принимаются постоянными и включаются в константу скорости реакции. Например, для реакции горения угля



с учетом постоянства его концентрации в твердой фазе закон действующих масс запишется следующим образом:

$$v = k' \cdot \text{const} \cdot C_M(O_2) = k \cdot C_M(O_2),$$

где

$$k = k' \cdot \text{const}$$

Влияние температуры на скорость гомогенных реакций описывается эмпирическим правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается в среднем в 2–4 раза; математически правило Вант-Гоффа выражается уравнением:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (16)$$

где v_{T_1} – скорость реакции при температуре T_1 , v_{T_2} – скорость реакции при температуре T_2 , γ – температурный коэффициент скорости химической реакции (температурный коэффициент Вант-Гоффа), показывающий, во сколько раз возрастает скорость химической реакции при повышении температуры в системе на 10 °С. Температурный коэффициент разных реакций различен, однако при обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4. Для биохимических реакций температурный коэффициент находится в интервале от 7 до 10, т. е. скорость биохимических реакций в большей степени зависит от температуры. Правилу Вант-Гоффа не подчиняются реакции, в которых принимают участие громоздкие молекулы, например, белки в биологических системах.

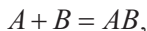
Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры дает теория активных соударений С. Аррениуса, согласно которой химическая реакция возможна, если взаимодействующие частицы обладают определенным запасом энергии, который необходим для преодоления взаимного отталкивания электронных оболочек атомов и молекул, разрыва или ослабления связей между атомами исходных веществ. Если сталкивающиеся частицы не обладают такой энергией, столкновение будет неэффективным и не приведет к образованию частицы нового вещества. Минимально необходимый запас энергии, позволяющий сделать столкновение взаимодействующих частиц эффективным, т. е. приводящим к химической реакции между ними, называют энергией активации реакции (E_A , кДж/моль), или ее энергетическим барьером. С ростом температуры число активных частиц – частиц, энергия которых больше или равна энергии активации, – быстро возрастает, что приводит к увеличению скорости реакции. Константа скорости и энергия активации химической реакции связаны уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (17)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, характеризующий общее число эффективных соударений частиц (его размерность совпадает с размерностью константы скорости реакции), R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К), T – абсолютная температура, К.

Из уравнения Аррениуса следует, что при постоянной температуре скорость реакции определяется энергией активации. Ее величина является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Согласно уравнению Аррениуса, существуют две принципиальные возможности ускорения термодинамически возможной химической реакции: увеличение температуры проведения реакции и снижение энергии активации.

Для снижения энергии активации реакции применяют катализаторы. Принцип действия катализатора состоит в том, что он направляет процесс по другому, более энергетически доступному, реакционному пути. Так, на рис. 2 представлена энергетическая схема гомогенной реакции:



протекающей в отсутствие катализатора через образование активированного комплекса $A \cdots B$; этот процесс характеризуется высоким значением энергии активации E_a . При введении в систему катализатора K данная реакция протекает через две промежуточные стадии с образованием других активированных комплексов – $A \cdots K$ и $K \cdots A \cdots B$, причем величины энергий активации каждой из этих стадий (E'_a и E''_a) меньше энергии активации реакции в отсутствие

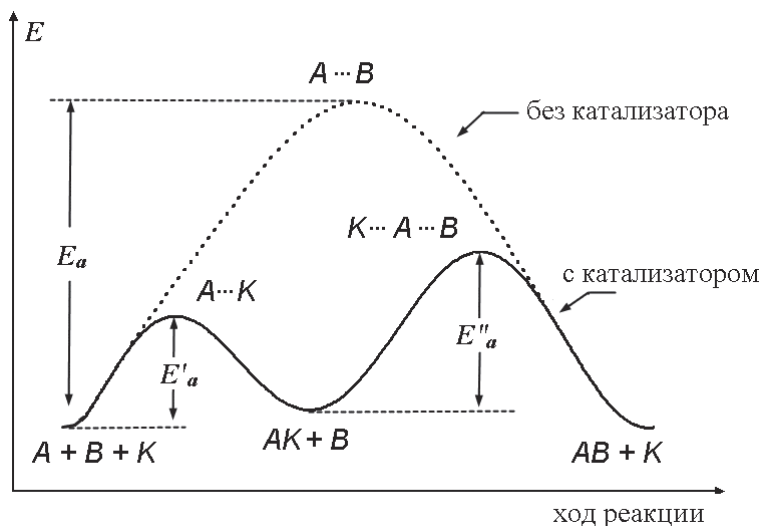


Рис. 2. Влияние катализатора на энергию активации реакции

катализатора. При этом самая высокая энергия активации одного из новых переходных состояний (в рассматриваемом случае – E_a'') и будет определять энергию активации каталитической реакции.

Можно выделить следующие общие закономерности каталитических реакций:

- катализатор снижает энергию активации как прямой, так и обратной реакций;
- катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия. Он в одинаковой степени изменяет константы скорости прямой и обратной реакций и только ускоряет наступление равновесия;
- катализатор не входит в состав ни исходных веществ, ни продуктов реакции, поэтому он не оказывает влияния на величину изменения изобарно-изотермического потенциала реакции;
- катализатор не может вызвать протекание термодинамически запрещенных реакций, для которых в данных условиях $\Delta G > 0$.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу, в случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

2.1.3. Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на две группы: необратимые и обратимые. Необратимые реакции протекают в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Химические реакции, которые осуществляются во взаимно противоположных направлениях при одних и тех же условиях, называют обратимыми реакциями. В случае обратимой реакции ни одно из веществ-участников реакции не расходуется полностью.

В обратимых реакциях существует общий предел скоростей прямой и обратной реакций: по мере расходования реагентов и накопления продуктов реакции возрастает скорость обратной реакции, в то время как скорость прямой реакции уменьшается в соответствии с законом действующих масс (15). Так продолжается до тех пор, пока скорости прямой $v_{пр}$ и обратной $v_{обр}$ реакций не станут равны, т. е. до наступления состояния химического равновесия (рис. 3):

$$v_{пр} = v_{обр} \quad (18)$$

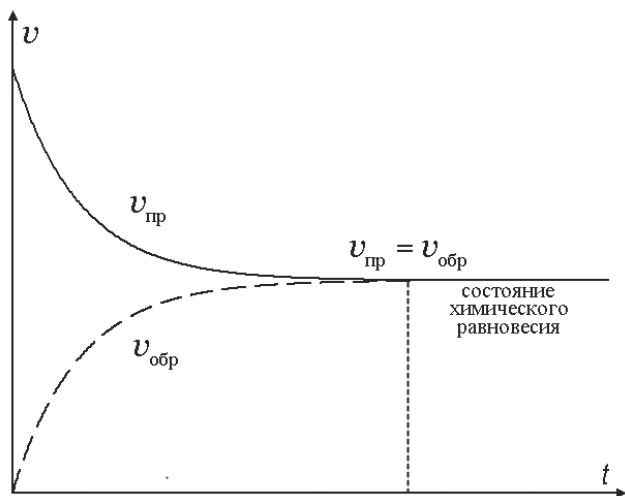


Рис. 3. Изменение скоростей прямой и обратной реакций с течением времени

В химической термодинамике равновесие определяется как такое состояние реагирующей системы, при котором величина ее изобарно-изотермического потенциала более не изменяется:

$$\Delta G = 0$$

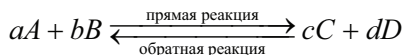
Химическое равновесие является динамическим. Это означает, что в состоянии равновесия химические реакции в системе не прекращаются, при этом сколько частиц продуктов реакции в единицу времени образуется, столько их и превращается в исходные вещества.

В состоянии химического равновесия концентрации всех веществ – реагентов и продуктов – сохраняются постоянными и не изменяются до тех пор, пока не изменятся условия проведения реакции. Концентрации веществ-участников химической реакции, установившиеся при равновесии, называют равновесными концентрациями и обозначают квадратными скобками, например: $[X]$ – равновесная молярная концентрация вещества X .

Количественной характеристикой химического равновесия служит константа равновесия K , определяемая как отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} \quad (19)$$

Для обратимой гомогенной реакции, протекающей в соответствии со схемой:



на основании условия химического равновесия (18) и с учетом закона действующих масс (15) можно записать:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (20)$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные молярные концентрации веществ A , B , C , D ; a , b , c , d – показатели степени, численно равные стехиометрическим коэффициентам перед формулами соответствующих веществ в уравнении реакции.

В условиях равновесия концентрации всех веществ-участников реакции взаимосвязаны. Изменение концентрации любого из этих веществ влечет за собой изменение концентраций всех остальных веществ; в итоге в системе устанавливаются новые концентрации, однако соотношение между ними останется прежним, отвечающим величине константы равновесия.

При значениях константы равновесия, больших единицы, равновесие реакции смещено в сторону образования продуктов реакции, а при значениях, меньших единицы, – в сторону образования исходных веществ.

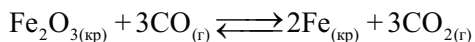
Константа равновесия химической реакции зависит только от природы реагирующих веществ и от температуры в системе.

Константу равновесия можно рассчитать не только по равновесному составу системы (уравнение (20)), но и по термодинамическим данным. Константа равновесия при некоторой температуре связана со стандартным изменением свободной энергии Гиббса уравнением:

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_T, \quad (21)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, К.

В случае гетерогенных реакций в выражение для константы равновесия (20) входят концентрации только тех веществ, которые находятся совместно в газовой фазе или в растворе. Например, константа равновесия химической реакции



имеет вид:

$$K = \frac{[\text{CO}_2]^3}{[\text{CO}]^3}$$

При изменении условий, в которых находится система, химическое равновесие нарушается. Через некоторое время в системе снова устанавливается химическое равновесие, отвечающее новым условиям. Переход из одного равновесного состояния в другое называется сдвигом, или смещением, равновесия. Влияние различных факторов на равновесие системы описывается принципом Ле Шателье-Брауна: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо внешнее воздействие, равновесие сместится в сторону той из реакций – прямой или обратной, – которая ослабит это воздействие. Вызвать смещение равновесия можно, изменяя температуру проведения реакции, уменьшая или увеличивая концентрации веществ-участников реакции, изменяя давление в системе (только для реакций, протекающих с изменением числа молекул газообразных веществ).

При повышении температуры равновесие смещается в сторону того из двух встречных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, т. е. в сторону эндотермической реакции. Понижение температуры приводит к противоположному результату: равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого сопровождается выделением теплоты, т. е. в сторону экзотермической реакции.

При увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расходования этого вещества; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества. Изменение количества вещества в твердой фазе не вызывает смещения гетерогенного химического равновесия.

Если в реакции участвуют вещества в газообразном состоянии, смещение равновесия может быть вызвано изменением давления в системе путем уменьшения или увеличения ее объема. При увеличении давления за счет сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газообразных веществ, т. е. в сторону понижения давления. При уменьшении давления равновесие сдвигается в направлении возрастания числа молекул газообразных веществ, т. е. в сторону увеличения давления. Если в ходе

реакции общее число молекул газообразных веществ не изменяется, то сжатие или расширение системы не приводит к нарушению равновесия.

Смещение положения равновесия химической реакции под воздействием катализатора невозможно, так как вблизи состояния равновесия катализатор в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции.

Обобщая сказанное выше, перечислим главные признаки химического равновесия:

- состояние системы не зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию – со стороны исходных веществ или со стороны продуктов реакции;
- состояние системы остается неизменным при отсутствии внешних воздействий;
- состояние системы изменяется при изменении внешних условий, сколь бы малы они ни были.

2.1.4. Задания для самоконтроля

1. Составьте уравнения реальных или гипотетических химических реакций, тепловые эффекты которых при стандартных условиях соответствовали бы стандартным энтальпиям образования перечисленных ниже веществ:

- 1) жидкая азотная кислота
- 2) кристаллический силикат натрия
- 3) газообразный аммиак
- 4) кристаллический нитрат свинца(II)
- 5) газообразный фосген
- 6) кристаллический оксид алюминия
- 7) жидкий этанол
- 8) кристаллический сульфат меди(II)
- 9) газообразный метан
- 10) кристаллический карбонат калия

2. Какое количество теплоты выделится при сгорании 165 л в пересчете на нормальные условия ацетилен с образованием паров воды и оксида углерода(IV)?

3. При взаимодействии оксида углерода(II) с водородом образовались метан и пары воды. Какое количество теплоты выделилось в результате этой реакции, если было получено 100 л метана в пересчете на нормальные условия?

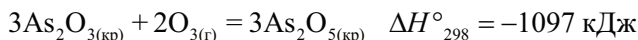
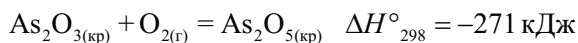
4. Какое количество теплоты выделилось при восстановлении оксида железа(III) металлическим алюминием, если было получено 400 г железа?

5. При сгорании газообразного аммиака образовались пары воды и оксид азота(II). Какое количество теплоты выделилось в результате реакции, если было получено 75 л оксида азота(II) в пересчете на нормальные условия?

6. При растворении 16 г карбида кальция в воде выделяется 31,15 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования гидроксида кальция.

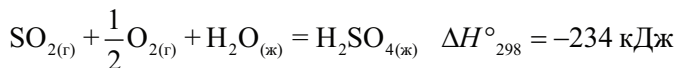
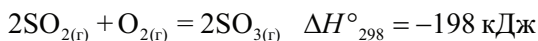
7. Вычислите стандартную энтальпию образования оксида меди(II), зная, что при восстановлении 40 г его углем выделяется оксид углерода(II) и поглощается 25,9 кДж теплоты.

8. Исходя из тепловых эффектов реакций окисления оксида мышьяка(III) кислородом и озоном:

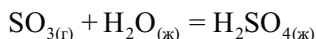


вычислите тепловой эффект процесса превращения одного моль кислорода в озон.

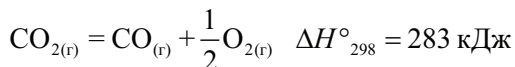
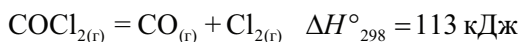
9. Исходя из тепловых эффектов реакций:



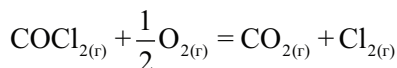
вычислите тепловой эффект реакции



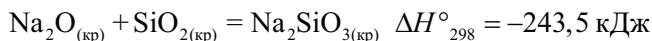
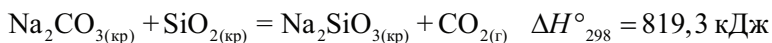
10. Исходя из тепловых эффектов реакций:



вычислите тепловой эффект реакции

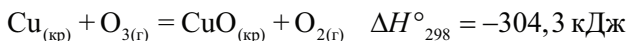
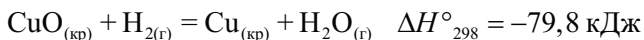


11. Исходя из тепловых эффектов реакций:



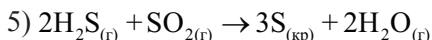
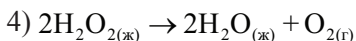
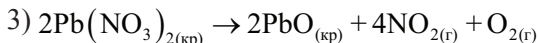
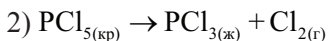
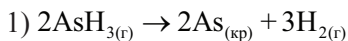
вычислите количество теплоты, необходимое для разложения 200 г карбоната натрия до оксида натрия и углекислого газа.

12. Исходя из тепловых эффектов реакций восстановления оксида меди(II) водородом и окисления меди озоном:

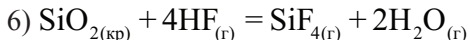
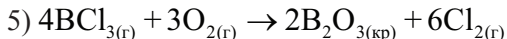
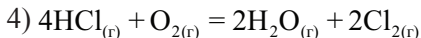
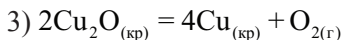
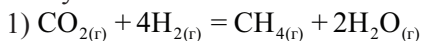


вычислите тепловой эффект процесса окисления одного моль водорода озоном с образованием паров воды и кислорода.

13. Предскажите, аргументируя свои предположения, знак изменения энтропии при протекании перечисленных ниже реакций, а затем проверьте правильность ваших оценок термодинамическими расчетами:



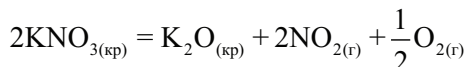
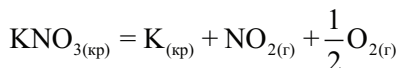
14. Вычислите изменение изобарно-изотермических потенциалов при протекании приведенных ниже реакций и установите, в каком направлении они могут протекать самопроизвольно при стандартных условиях:



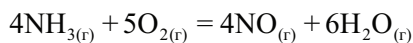
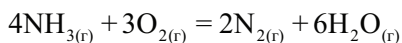
15. При каких температурах возможно термодинамическое равновесие в химических системах, приведенных в задании № 14? При каких температурах возможно протекание этих реакций в прямом

направлении? Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой можно пренебречь.

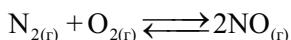
16. Какая из реакций разложения нитрата калия при 1500 К термодинамически более вероятна? Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой можно пренебречь:



17. Какая из реакций окисления аммиака при 600 К термодинамически более вероятна? Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой можно пренебречь:

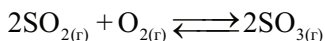


18. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе:



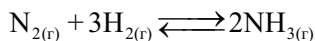
при повышении давления в системе в 5 раз? Подтвердите ответ соответствующими вычислениями. Сместится ли при этом равновесие в системе? Почему? Запишите выражение для константы равновесия данной реакции.

19. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе:



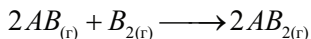
если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза? Подтвердите ответ соответствующими вычислениями. В каком направлении при этом сместится равновесие в системе? Запишите выражение для константы равновесия данной реакции.

20. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе:



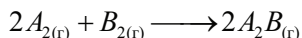
при повышении давления в системе в 5 раз? Подтвердите ответ соответствующими вычислениями. В каком направлении при этом сместится равновесие в системе? Запишите выражение для константы равновесия данной реакции.

21. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества B_2 , чтобы при уменьшении концентрации вещества AB в 5 раз скорость гомогенной реакции третьего порядка:



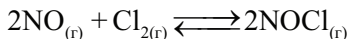
не изменилась? Аргументируйте ответ соответствующими вычислениями.

22. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества A_2 , чтобы при уменьшении концентрации вещества B_2 в 100 раз скорость гомогенной реакции третьего порядка:



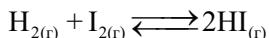
не изменилась? Аргументируйте ответ соответствующими вычислениями.

23. Исходные концентрации веществ в химической реакции:



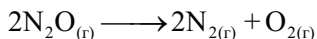
равны 2,1 и 0,60 моль/л для оксида азота(II) и хлора соответственно. Константа скорости прямой реакции при данной температуре равна $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. Вычислите скорость прямой реакции в начальный момент времени и в момент времени, к которому прореагирует 30% хлора.

24. Константа скорости прямой реакции:



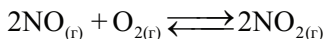
при некоторой температуре равна 0,16 л/(моль·с). Начальные концентрации водорода и иода равны 0,04 и 0,05 моль/л соответственно. Вычислите скорость прямой реакции в момент времени, к которому в системе останется 0,03 моль/л водорода.

25. Константа скорости реакции разложения оксида азота(I), протекающей по уравнению:



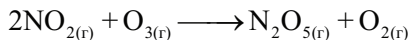
при некоторой температуре равна $5 \cdot 10^{-4} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Начальная концентрация оксида азота(I) равна 6,0 моль/л. Вычислите скорость реакции в момент времени, когда разложится 75% оксида азота(I).

26. Исходные концентрации веществ в химической реакции:



равны 0,24 и 0,40 моль/л для оксида азота(II) и кислорода соответственно. Вычислите, как изменится скорость прямой реакции, если увеличить концентрацию оксида азота(II) до 0,40 моль/л, а концентрацию кислорода – до 0,50 моль/л.

27. Константа скорости реакции:



при некоторой температуре равна $2 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с). Начальные концентрации оксида азота(IV) и озона были равны 3,0 и 2,0 моль/л соответственно. Вычислите скорость реакции в момент времени, когда прореагирует 60% оксида азота(IV).

28. Как изменится скорость некоторой химической реакции при повышении температуры ее проведения на 60 °С, если при понижении температуры на 20 °С скорость данной реакции уменьшается в 4 раза?

29. Как изменится скорость некоторой химической реакции при понижении температуры ее проведения на 30 °С, если при повышении температуры на 20 °С скорость данной реакции увеличивается в 16 раз?

30. Некоторая химическая реакция при 20 °С заканчивается за 16 мин, а при 70 °С – за 0,5 мин. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?

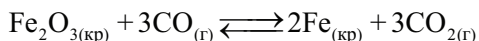
31. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции, протекающей при 25 °С, если ее энергию активации уменьшить на 4 кДж/моль?

32. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции при повышении температуры от 28 °С до 42 °С, если ее энергия активации равна 130 кДж/моль?

33. Вычислите энергию активации химической реакции, константа скорости которой увеличивается в 70 раз при повышении температуры от 290 К до 350 К.

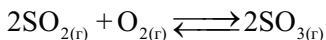
34. Чему равна энергия активации некоторой химической реакции, скорость которой при 300 К в 10 раз больше, чем при 280 К?

35. Константа равновесия реакции:



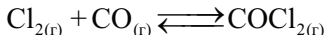
при некоторой температуре равна 0,125. Рассчитайте равновесные концентрации CO и CO₂, если известно, что начальная концентрация оксида углерода(II) была равна 0,032 моль/л.

36. Вычислите константу равновесия системы:



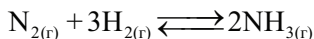
при температуре 1000 К, если известно, что исходные концентрации кислорода и оксида серы(IV) были равны соответственно 6,89 и 0,6 моль/л, а равновесие в системе установилось при концентрации оксида серы(VI), равной 0,5 моль/л.

37. Вычислите константу равновесия системы:



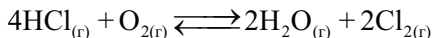
при некоторой температуре, если известно, что исходные концентрации хлора и оксида углерода(II) были равны соответственно 0,9 и 1,2 моль/л, а равновесие в системе установилось при концентрации фосгена, равной 0,4 моль/л.

38. При некоторой температуре в системе:



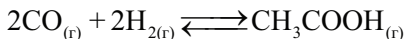
равновесие установилось при концентрациях азота, водорода и аммиака, равных соответственно 3, 9 и 4 моль/л. Вычислите начальные концентрации азота и водорода.

39. При некоторой температуре равновесие в системе:



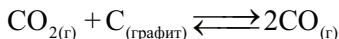
установилось при концентрациях хлороводорода, кислорода, паров воды и хлора, равных 0,8, 1,2, 4,0 и 4,0 моль/л соответственно. Вычислите начальные концентрации хлороводорода и кислорода.

40. При температуре 550 К в системе:

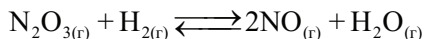


равновесие установилось при концентрациях оксида углерода(II), водорода и уксусной кислоты, равных соответственно 0,6, 1,4 и 2 моль/л. Вычислите начальные концентрации оксида углерода(II) и водорода.

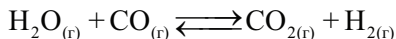
41. Используя табличные термодинамические данные, вычислите константу равновесия данной реакции при 500 °С. Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой можно пренебречь:



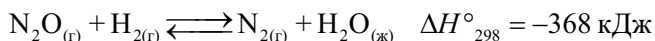
42. Используя табличные термодинамические данные, вычислите константу равновесия данной реакции при 1000 К. Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой можно пренебречь:



43. Используя табличные термодинамические данные, вычислите константу равновесия данной реакции при 500 К. Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой можно пренебречь:

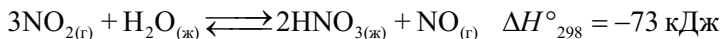


44. В каком направлении сместится химическое равновесие в системе:



при а) понижении температуры, б) уменьшении объема системы? Аргументируйте ответ.

45. В каком направлении сместится химическое равновесие в системе:



при а) повышении температуры, б) уменьшении давления в системе? Аргументируйте ответ.

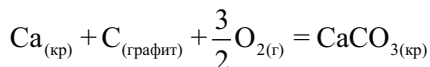
2.1.5. Примеры решения задач

Пример 1

Составьте уравнение реальной или гипотетической химической реакции, тепловой эффект которой при стандартных условиях соответствовал бы стандартной энтальпии образования кристаллического карбоната кальция.

Решение. Стандартной энтальпией образования вещества $\Delta H^\circ_{f, 298}$ (кДж/моль) называют тепловой эффект реакции образования одного моль данного вещества из простых веществ, находящихся в состояниях, наиболее устойчивых при стандартных условиях.

Запишем уравнение, отображающее процесс образования одного моль карбоната кальция в кристаллическом состоянии из простых веществ в агрегатных/аллотропных состояниях, наиболее устойчивых при стандартных условиях. Это кристаллический кальций, углерод в аллотропной модификации графита и газообразный кислород. Мольные соотношения простых веществ подберем таким образом, чтобы в соответствии со схемой реакции образовывался один моль карбоната кальция:



Пример 2

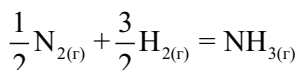
Какое количество теплоты выделится при образовании 112 л газообразного аммиака, измеренного при нормальных условиях, в результате взаимодействия водорода и азота в газовой смеси?

Решение. Вычислим, какое количество молей n аммиака при нормальных условиях содержится в заданном объеме V . Согласно следствию из закона Авогадро, один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем, равный 22,4 л. Следовательно:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{V(\text{NH}_3)}{V_m} = \frac{112 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 5 \text{ моль},$$

где V_m – молярный объем газа, равный 22,4 л/моль.

Запишем уравнение, отображающее процесс образования одного моля газообразного аммиака из азотно-водородной газовой смеси:



Тепловой эффект реакции образования одного моля данного вещества из простых веществ, находящихся в состояниях, наиболее устойчивых при стандартных условиях, есть стандартная энтальпия образования вещества ΔH°_{f298} . Найдем значение стандартной энтальпии образования аммиака, воспользовавшись Приложением 4:

$$\Delta H^\circ_{f298}(\text{NH}_{3(\text{г})}) = -46,2 \text{ кДж/моль}$$

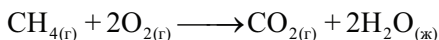
Таким образом, если при образовании одного моля аммиака выделяется 46,2 кДж теплоты, то при образовании 5 молей аммиака выделится в пять раз больше теплоты:

$$\Delta H^\circ_{298} = -46,2 \text{ кДж/моль} \cdot 5 \text{ моль} = -231 \text{ кДж}$$

Пример 3

Сколько теплоты выделится при сгорании 1 л метана, измеренного при нормальных условиях, до образования жидкой воды и оксида углерода(IV)?

Решение. Составим уравнение данной химической реакции с указанием агрегатных состояний веществ:



Вычислим тепловой эффект реакции в стандартных условиях ΔH°_{298} на основании следствия из закона Гесса (7):

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{f298}(\text{CO}_{2(\text{г})}) + 2 \cdot \Delta H^\circ_{f298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \\ - (\Delta H^\circ_{f298}(\text{CH}_{4(\text{г})}) + 2 \cdot \Delta H^\circ_{f298}(\text{O}_{2(\text{г})}))$$

Энтальпии образования простых веществ в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю:

$$\Delta H^\circ_{f298}(\text{O}_{2(\text{г})}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

Величины стандартных энтальпий образования остальных веществ-участников реакции найдем в Приложении 4:

$$\Delta H^\circ_{298} = 1 \text{ моль} \cdot (-393,5 \text{ кДж/моль}) + 2 \text{ моль} \cdot (-285,8 \text{ кДж/моль}) - \\ - 1 \text{ моль} \cdot (-74,9 \text{ кДж/моль}) = -890,2 \text{ кДж}$$

Из стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции видно, что вычисленный тепловой эффект характеризует реакцию сгорания 1 моль метана. Согласно условию задачи нам требуется вычислить тепловой эффект реакции сгорания 1 л метана. Для этого определим, сколько моль метана содержится в 1 л метана при нормальных условиях:

$$n(\text{CH}_4) = \frac{1 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} \approx 0,0446 \text{ л/моль},$$

где 22,4 л/моль – молярный объем газа при нормальных условиях.

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ моль} & - & -890,2 \text{ кДж} \\ 0,0446 \text{ моль} & - & x \text{ кДж} \end{array}$$

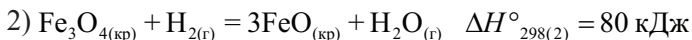
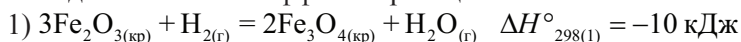
Таким образом, тепловой эффект реакции сгорания 1 л метана при стандартных условиях равен:

$$\Delta H^\circ_{298} \approx -39,7 \text{ кДж}$$

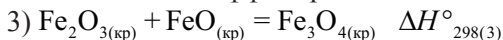
Следовательно, выделится 39,7 кДж теплоты.

Пример 4

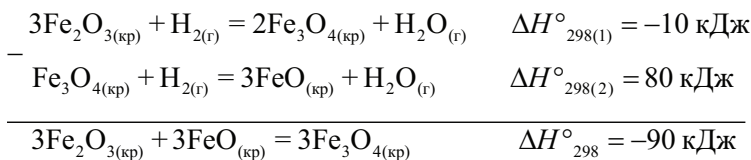
Исходя из тепловых эффектов реакций:



вычислите тепловой эффект реакции



Решение. Воспользуемся одним из следствий закона Гесса, согласно которому с термохимическими уравнениями можно обращаться точно так же, как и с обычными математическими уравнениями: складывать, вычитать, умножать на константу и тем самым рассчитывать тепловой эффект других реакций. Для решения данной задачи составим такую алгебраическую комбинацию уравнений реакций с известными нам величинами тепловых эффектов (уравнения 1 и 2), которая приводила бы к уравнению реакции, тепловой эффект которой нужно определить (уравнение 3). Вычтем из уравнения 1 уравнение 2:

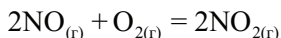


Мы получили уравнение, которое представляет собой утроенное искомое уравнение 3. Следовательно, тепловой эффект реакции, описываемой уравнением 3, будет в три раза меньше:

$$\Delta H^\circ_{298(3)} = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{3} = \frac{-90 \text{ кДж}}{3} = -30 \text{ кДж}$$

Пример 5

Вычислите изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции:



на основании величин стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий веществ-участников реакции и сделайте вывод о возможности протекания данной реакции в стандартных условиях.

Решение. Изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции (свободной энергии Гиббса) может быть вычислено на основании уравнения (11):

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - 298,15 \cdot \Delta S^\circ_{298},$$

где 298,15 К – стандартная температура, ΔH°_{298} и ΔS°_{298} – стандартные энтальпия и энтропия реакции.

Вычислим стандартную энтальпию реакции на основании следствия из закона Гесса (7):

$$\Delta H^\circ_{298} = 2 \cdot \Delta H^\circ_{f298}(\text{NO}_{2(\text{г})}) - (2 \cdot \Delta H^\circ_{f298}(\text{NO}_{(\text{г})}) + \Delta H^\circ_{f298}(\text{O}_{2(\text{г})}))$$

Стандартные энтальпии образования простых веществ в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю:

$$\Delta H^\circ_{f298}(\text{O}_{2(\text{г})}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

Величины стандартных энтальпий образования остальных веществ-участников реакции найдем в Приложении 4 и произведем соответствующие вычисления:

$$\Delta H^\circ_{298} = 2 \text{ моль} \cdot 33,5 \text{ кДж/моль} - 2 \text{ моль} \cdot 90,3 \text{ кДж/моль} = -113,6 \text{ кДж.}$$

Стандартную энтропию реакции определим по уравнению (9):

$$\Delta S^\circ_{298} = 2 \cdot S^\circ_{298}(\text{NO}_{2(\text{г})}) - (2 \cdot S^\circ_{298}(\text{NO}_{(\text{г})}) + S^\circ_{298}(\text{O}_{2(\text{г})}))$$

Величины стандартных энтропий веществ-участников реакции найдем в Приложении 4 (обратите внимание на то, что стандартные энтропии простых веществ S°_{298} , в отличие от стандартных энтальпий образования простых веществ, не равны нулю):

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{298} &= 2 \text{ моль} \cdot 240,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} - \\ &- (2 \text{ моль} \cdot 210,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} + 1 \text{ моль} \cdot 205,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}) = \\ &= -145,8 \text{ Дж/К} = -145,8 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} \end{aligned}$$

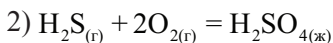
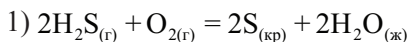
Вычислим изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции на основании уравнения (11):

$$\Delta G^\circ_{298} = -113,6 \text{ кДж} - 298,15 \text{ К} \cdot (-145,8 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К}) \approx -70,1 \text{ кДж} < 0$$

Отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса, т. е. понижение свободной энергии системы, является критерием принципиальной возможности самопроизвольного протекания процесса. Таким образом, данная реакция в принципе может протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

Пример 6

Какая из реакций окисления сероводорода при 350 К термодинамически более вероятна? Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой можно пренебречь.



Решение. Мерой химического сродства исходных веществ, т. е. их способности к химическому взаимодействию между собой в данных условиях, является величина изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической реакции. При этом критерием возможности самопроизвольного протекания химических реакций в закрытых системах в изобарно-изотермических условиях является отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G < 0$$

Следовательно, из двух данных реакций термодинамически более вероятна реакция, изменение свободной энергии Гиббса которой при данной температуре будет наименьшим (наиболее отрицательным).

Вычислим изменения стандартных изобарно-изотермических потенциалов для каждой из реакций по аналогии с предыдущим примером.

Для реакции № 1:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{298} &= 2 \cdot \Delta H^\circ_{f298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) + 2\Delta H^\circ_{f298}(\text{S}_{(\text{кр})}) - \\ &\quad - (2 \cdot \Delta H^\circ_{f298}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}) + \Delta H^\circ_{f298}(\text{O}_{2(\text{r})})) = \\ &= 2 \text{ моль} \cdot (-285,8 \text{ кДж/моль}) - 2 \text{ моль} \cdot (-20,4 \text{ кДж/моль}) = -530,8 \text{ кДж} \\ \Delta S^\circ_{298} &= 2 \cdot S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) + 2S^\circ_{298}(\text{S}_{(\text{кр})}) - (2 \cdot S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}) + S^\circ_{298}(\text{O}_{2(\text{r})})) = \\ &= (2 \text{ моль} \cdot 70,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} + 2 \text{ моль} \cdot 31,9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}) - \\ &\quad - (2 \text{ моль} \cdot 205,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} + 1 \text{ моль} \cdot 205,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}) = \\ &= -412,4 \text{ Дж/К}\end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ_{350} = -530,8 \text{ кДж} - 350 \text{ К} \cdot (-0,4124 \text{ кДж/К}) \approx -386,5 \text{ кДж}$$

Для реакции № 2:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{298} &= \Delta H^\circ_{f298}(\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}) - (\Delta H^\circ_{f298}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}) + 2 \cdot \Delta H^\circ_{f298}(\text{O}_{2(\text{r})})) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot (-814,2 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-20,4 \text{ кДж/моль}) = \\ &= -793,8 \text{ кДж}\end{aligned}$$

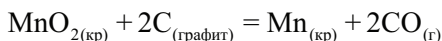
$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}_{298} &= S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}) - (S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}) + 2 \cdot S^{\circ}_{298}(\text{O}_{2(\text{г})})) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 156,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) - \\ &- (1 \text{ моль} \cdot 205,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) + 2 \text{ моль} \cdot 205,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) = \\ &= -458,8 \text{ Дж}/\text{К}\end{aligned}$$

$$\Delta G^{\circ}_{350} = -793,8 \text{ кДж} - 350 \text{ К} \cdot (-0,4588 \text{ кДж}/\text{К}) \approx -633,2 \text{ кДж}$$

Сравнивая величины ΔG двух реакций при 350 К, можно сделать вывод, что при данной температуре термодинамически более вероятна вторая реакция – окисление сероводорода до серной кислоты.

Пример 7

Возможна ли в стандартных условиях следующая реакция?



Существует ли температурный интервал, в котором ее самопроизвольное протекание термодинамически разрешено?

Решение. Для того чтобы ответить на вопрос о возможности протекания реакции в стандартных условиях, вычислим изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала в ходе реакции по аналогии с предыдущими примерами:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{298} &= 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{f298}(\text{CO}_{(\text{г})}) + \Delta H^{\circ}_{f298}(\text{Mn}_{(\text{кр})}) - \\ &- (2 \cdot \Delta H^{\circ}_{f298}(\text{C}_{(\text{графит})}) + \Delta H^{\circ}_{f298}(\text{MnO}_{2(\text{кр})})) = \\ &= 2 \text{ моль} \cdot (-110,5 \text{ кДж}/\text{моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-521,5 \text{ кДж}/\text{моль}) = \\ &= 300,5 \text{ кДж}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}_{298} &= 2 \cdot S^{\circ}_{298}(\text{CO}_{(\text{г})}) + S^{\circ}_{298}(\text{Mn}_{(\text{кр})}) - \\ &- (2 \cdot S^{\circ}_{298}(\text{C}_{(\text{графит})}) + S^{\circ}_{298}(\text{MnO}_{2(\text{кр})})) = \\ &= (2 \text{ моль} \cdot 197,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) + 1 \text{ моль} \cdot 32,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) - \\ &- (2 \text{ моль} \cdot 5,74 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) + 1 \text{ моль} \cdot 53,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) \approx \\ &\approx 362,4 \text{ Дж}/\text{К}\end{aligned}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = 300,5 \text{ кДж} - 298,15 \text{ К} \cdot 0,3624 \text{ кДж}/\text{К} \approx 192,4 \text{ кДж} > 0$$

Положительное значение изменения свободной энергии Гиббса, т. е. повышение свободной энергии системы, свидетельствует о невозможности самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении при стандартной температуре 298,15 K.

Найдем температуру, при которой ΔG изменит знак, что будет свидетельствовать о смене направления термодинамически разрешенного процесса. Если пренебречь температурными зависимостями ΔH и ΔS , на основании уравнения (11) ΔG будет равным нулю при выполнении условия:

$$\Delta H = T\Delta S$$

Отсюда:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{300,5 \text{ кДж}}{0,3624 \text{ кДж/К}} \approx 829 \text{ K}$$

Мы вычислили температуру, при которой в рассматриваемой системе наступит термодинамическое равновесие. Для того, чтобы выполнялось условие

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0,$$

необходимо, чтобы:

$$\Delta H < T\Delta S,$$

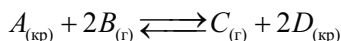
т. е.

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Следовательно, для того, чтобы прямая реакция была термодинамически разрешена, необходимо поддерживать в системе температуру более 829 K (556 °C).

Пример 8

Химическая реакция второго порядка описывается уравнением:



Как изменится скорость прямой реакции, если уменьшить объем реакционной системы в два раза? Напишите выражение для константы равновесия этой реакции. В каком направлении сместится равновесие в данной системе при понижении в ней давления? Аргументируйте ответ.

Решение. Запишем выражение для закона действующих масс (15) применительно к данной реакции; при этом следует учесть, что рассматриваемая реакция – гетерогенная, и потому концентрация вещества в твердой фазе не входит в кинетическое уравнение:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot C_B^2$$

Изменение объема реакционной системы сказывается только на концентрациях газообразных веществ. В данном случае уменьшение объема системы в два раза приведет к удвоению концентрации вещества B :

$$C_{B2} = 2 \cdot C_{B1},$$

где C_{B1} – исходная концентрация вещества B , C_{B2} – концентрация вещества B после изменения давления в системе.

Чтобы рассчитать, как изменится скорость реакции, построим отношение:

$$\frac{v_{\text{пр}2}}{v_{\text{пр}1}},$$

где $v_{\text{пр}1}$ – скорость прямой реакции в исходных условиях, $v_{\text{пр}2}$ – ее скорость после изменения давления в системе. При этом следует помнить, что константа скорости химической реакции не зависит от концентраций реагирующих веществ, т. е.:

$$k_{\text{пр}1} = k_{\text{пр}2} = k_{\text{пр}}$$

Таким образом, получим:

$$\frac{v_{\text{пр}2}}{v_{\text{пр}1}} = \frac{k_{\text{пр}} \cdot C_{B2}^2}{k_{\text{пр}} \cdot C_{B1}^2} = \frac{(2 \cdot C_{B1})^2}{C_{B1}^2} = \frac{4 \cdot C_{B1}^2}{C_{B1}^2} = 4$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличится в 4 раза.

На основании уравнения (20) запишем выражение для константы равновесия данной реакции, учитывая, что реакция гетерогенна:

$$K = \frac{[C]}{[B]^2}$$

Оценить влияние различных факторов на состояние равновесия системы позволяет принцип Ле Шателье-Брауна. Изменение давления в системе вызывает смещение химического равновесия

только в случае реакций, протекающих с изменением числа молекул газообразных веществ. В рассматриваемой реакции из двух моль газообразного вещества B образуется один моль газообразного вещества C , т. е. реакция протекает с уменьшением числа молекул газообразных веществ. Согласно принципу Ле Шателье-Брауна, понижение давления в системе приводит к смещению равновесия в направлении повышения давления, т. е. в направлении образования большего числа молекул газообразных веществ. Следовательно, в данном случае равновесие сместится в сторону обратной реакции (в направлении образования вещества B).

Пример 9

Как изменится скорость некоторой химической реакции при повышении температуры ее проведения на $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, если при повышении температуры на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость данной реакции возрастает в три раза?

Решение. Из условия задачи следует, что температурный коэффициент скорости данной химической реакции (температурный коэффициент Вант-Гоффа) γ , показывающий, во сколько раз возрастает скорость химической реакции при повышении температуры в системе на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, равен трем:

$$\gamma = 3$$

Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается уравнением (16). В случае, если задан только интервал изменения температур ΔT , и неизвестны непосредственно значения T_1 и T_2 , можно воспользоваться иной формой уравнения (16):

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}},$$

где v_1 – скорость реакции при температуре T_1 , v_2 – скорость реакции при температуре T_2 .

Чтобы установить, как изменится скорость реакции при изменении температуры ее проведения, вычислим отношение v_2/v_1 :

$$\frac{v_2}{v_1} = 3^{\frac{40}{10}} = 81$$

Таким образом, скорость данной химической реакции при повышении температуры ее проведения на $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличится в 81 раз.

Пример 10

Вычислите энергию активации химической реакции, скорость которой увеличивается в два раза при повышении температуры от 400 К до 800 К.

Решение. Из закона действующих масс (15) следует, что при условии постоянства концентраций реагирующих веществ отношение скоростей реакции при двух разных температурах равно отношению соответствующих констант скорости реакции, т. е. в данном случае:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = 2,$$

где v_1 и v_2 – скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно, k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 .

Зависимость константы скорости химической реакции от энергии активации реакции и температуры ее проведения выражается уравнением Аррениуса (17). Чтобы вычислить величину энергии активации реакции, построим отношение k_2/k_1 :

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_1}}} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)}$$

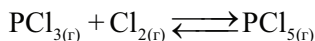
Отсюда:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

$$E_A = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 400 \text{ К} \cdot 800 \text{ К} \cdot \ln 2}{(800 - 400) \text{ К}} \approx \\ \approx 4608 \text{ Дж}/\text{моль} \approx 4,61 \text{ кДж}/\text{моль}$$

Пример 11

Рассчитайте константу равновесия реакции:



при некоторой температуре, если известно, что ко времени достижения равновесия в реакцию вступило 75% хлорида фосфора(III),

а начальные концентрации хлорида фосфора(III) и хлора составляли 2,8 и 3,2 моль/л соответственно.

Решение. Запишем выражение для константы равновесия данной реакции на основании уравнения (20):

$$K = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}$$

Чтобы вычислить величину константы равновесия, необходимо найти значения равновесных концентраций всех веществ, концентрации которых входят в выражение для константы равновесия (из условия задачи нам известны только начальные концентрации реагентов).

Начальная концентрация хлорида фосфора(III):

$$C_{M_0}(PCl_3) = 2,8 \text{ моль/л}$$

Известно, что к наступлению равновесия прореагировало 75% этого вещества, т. е.:

$$\Delta C_M(PCl_3) = 2,8 \text{ моль/л} \cdot \frac{75}{100} = 2,1 \text{ моль/л}$$

Найдем, сколько хлорида фосфора(III) осталось в системе к наступлению равновесия, т. е. его равновесную концентрацию:

$$[PCl_3] = C_{M_0}(PCl_3) - \Delta C_M(PCl_3) = 0,7 \text{ моль/л}$$

Из стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции следует, что с одним моль хлорида фосфора(III) вступает во взаимодействие один моль хлора, значит:

$$\Delta C_M(Cl_2) = \Delta C_M(PCl_3) = 2,1 \text{ моль/л}$$

Зная начальную концентрацию хлора:

$$C_{M_0}(Cl_2) = 3,2 \text{ моль/л},$$

найдем его равновесную концентрацию:

$$[Cl_2] = C_{M_0}(Cl_2) - \Delta C_M(Cl_2) = 1,1 \text{ моль/л}$$

Хлорид фосфора(V) – продукт рассматриваемой реакции. Поскольку в условии задачи не сказано о том, что какое-либо количество этого вещества изначально присутствовало в системе, по умолчанию его начальную концентрацию примем равной нулю:

$$C_{M_0}(PCl_5) = 0 \text{ моль/л}$$

Из стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции видно, что образуется столько же моль хлорида фосфора(V), сколько моль хлорида фосфора(III) (или хлора) вступило в реакцию:

$$\Delta C_M(\text{PCl}_5) = \Delta C_M(\text{PCl}_3) = \Delta C_M(\text{Cl}_2) = 2,1 \text{ моль/л}$$

Хлорид фосфора(V) накапливается в системе в процессе протекания реакции; найдем его равновесную концентрацию:

$$[\text{PCl}_5] = C_{M_0}(\text{PCl}_5) + \Delta C_M(\text{PCl}_5) = 2,1 \text{ моль/л}$$

Теперь мы можем рассчитать константу равновесия данной реакции:

$$K = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{2,1}{0,7 \cdot 1,1} = 2,7$$

2.2. Экспериментальная часть

ЗАДАЧИ: опытным путем подтвердить взаимосвязь расчетного значения изменения свободной энергии Гиббса и возможности протекания химического процесса, экспериментально проверить влияние различных факторов на скорость химической реакции и на химическое равновесие, экспериментально определить кинетические параметры химической реакции.

Реактивы

Вещество	Концентрация (для растворов)	Примечание
вода дистиллированная		в том числе во флаконе-капельнице
иод	1%	спиртовой раствор
крахмал	0,2%	
пероксид водорода	10%	
<i>Кристаллические вещества</i>		
железо		гвоздь
йодид калия		
медь		провода
мел		кусочки
нитрат свинца(II)		

Вещество	Концентрация (для растворов)	Примечание
оксид марганца(IV)		
хлорид аммония		
щавелевая кислота		
<i>Растворы кислот</i>		
серная	2н.	флакон-капельница
соляная	концентрированная	флакон-капельница
<i>Растворы оснований</i>		
гидроксид натрия	1н.	флакон-капельница
<i>Растворы солей</i>		
дихромат калия	1н.	
роданид аммония	1н.	в том числе во флаконе-капельнице
сульфат железа(II)	1н.	
сульфат меди(II)	1н.	в том числе во флаконе-капельнице
тиосульфат натрия	1н.	в том числе во флаконе-капельнице
хлорид железа(III)	1н.	флакон-капельница
хромат калия	1н.	

Оборудование и материалы (на одно рабочее место)

Наименование	Характеристика	Количество, шт.
набор пробирок в штативе		1
термостойкий химический стакан	150 мл	1
термометр	диапазон измерения 0–50 °С	1
фарфоровая ступка с пестиком		1
металлический шпатель		1
лапка-держатель для пробирок		1
секундомер		1
фильтровальная бумага	10×10 см	1
наждачная бумага	5×10 см	1
деревянная лучина		1
спиртовка		1
электрическая плитка		1
защитные очки		1

Рекомендации к оформлению отчета по выполненной работе

В отчете должны быть отражены:

- название работы;
- дата выполнения работы;
- цель работы;
- задачи работы.

По каждому опыту в отдельности требуется:

- указать название опыта;
- записать уравнения всех химических реакций;
- назвать продукты реакций;
- описать явления, наблюдаемые при протекании каждой из химических реакций;
- ответить на поставленные вопросы.

Дополнительно:

- к опыту 1 – привести расчеты величин изменения свободной энергии Гиббса для каждой из реакций;
- к опыту 2-1 – заполнить таблицу 1, построить график зависимости в координатах $v-C$, определить частный кинетический порядок реакции по тиосульфату натрия и величину константы скорости реакции;
- к опыту 2-2 – заполнить таблицу 2, построить график зависимости в координатах $v-C$, определить частный кинетический порядок реакции по серной кислоте, величину константы скорости реакции и общий кинетический порядок реакции, записать кинетическое уравнение реакции;
- к опыту 3 – заполнить таблицу 3, привести расчеты величин энергии активации реакции (с указанием ошибки определения) и температурного коэффициента Вант-Гоффа.

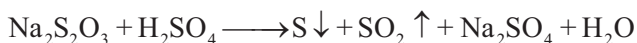
Опыт № 1. Определение направления протекания химической реакции

Налейте в одну пробирку 1 мл раствора сульфата меди(II), а во вторую – 1 мл раствора сульфата железа(II). В пробирку с раствором сульфата меди(II) поместите железный гвоздь на 5–10 секунд, предварительно очистив его наждачной бумагой. В пробирку с раствором сульфата железа(II) опустите медную проволоку. В какой из пробирок произошла химическая реакция? Выполните термодинамические

расчеты, подтверждающие возможность протекания одной из этих реакций, и опровергающие возможность протекания другой, с учетом температуры воздуха в лаборатории. Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой можно пренебречь.

Опыт № 2. Исследование влияния концентрации реагентов на скорость химической реакции

Исследуем зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



В результате данной окислительно-восстановительной реакции образуется сера в виде очень мелких, невидимых вначале, коллоидных частиц, взвешенных в воде. Когда количество серы возрастает, ее частицы начинают коагулировать (соединяться между собой) и становятся заметными благодаря тому, что рассеивают свет. Рассеяние света коллоидными частицами серы наблюдается в виде голубоватого окрашивания раствора, напоминающего слабое свечение; это явление называется опалесценцией. Промежуток времени между моментом начала реакции и моментом, когда становится видимой опалесценция, принимается за время протекания реакции τ . Величина, обратная τ , пропорциональна скорости реакции ν :

$$\frac{1}{\tau} \sim \nu$$

Далее для краткости эту величину будем называть скоростью реакции и измерять в с^{-1} .

2-1. Определение частного кинетического порядка реакции по тиосульфату натрия

Для оценки влияния концентрации тиосульфата натрия на скорость его разложения в кислой среде приготовьте пять растворов этого вещества разной концентрации. Поставьте в штатив пять сухих пробирок. В первую пробирку внесите две капли раствора тиосульфата натрия, во вторую, третью, четвертую и пятую – четыре,

шесть, восемь и десять капель этого же раствора соответственно. Затем доведите объем раствора в каждой пробирке до двенадцати капель добавлением воды: в первую пробирку добавьте десять капель, во вторую, третью, четвертую и пятую – восемь, шесть, четыре и две капли дистиллированной воды. Осторожно встряхните пробирки. Если условно принять концентрацию самого разбавленного раствора за единицу, то следующие, более концентрированные растворы будут иметь концентрацию два, три, четыре и пять соответственно.

В каждой из пробирок проведите реакцию тиосульфата натрия с серной кислотой. Для этого в первую пробирку добавьте одну каплю раствора серной кислоты и одновременно включите секундомер. Зафиксируйте время, прошедшее от момента добавления серной кислоты (начала реакции) до появления заметной опалесценции. Прделайте то же с другими пробирками, отмечая каждый раз по секундомеру время достижения опалесценции одинаковой интенсивности. Результаты наблюдений оформите в виде таблицы 1.

Таблица 1

Зависимость скорости реакции
от концентрации тиосульфата натрия в реакционной смеси

Номер пробирки	Количество капель		Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ C , относит. ед.	Время реакции τ , с	Скорость реакции $v = 1/\tau$, с^{-1}
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O			
1	2	10	1		
2	4	8	2		
3	6	6	3		
4	8	4	4		
5	10	2	5		

По данным таблицы 1 постройте график зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия в реакционной смеси в координатах v (скорость) – C (относительная концентрация), по виду которого определите частный кинетический порядок реакции по тиосульфату натрия.

Значение тангенса угла наклона полученной прямой соответствует величине константы скорости данной реакции. Определите тригонометрически величину константы скорости реакции.

2-2. Определение частного кинетического порядка реакции по серной кислоте

Для оценки влияния концентрации серной кислоты на скорость разложения тиосульфата натрия приготовьте три пробирки с растворами серной кислоты разной концентрации. Для этого в первую пробирку внесите одну каплю раствора серной кислоты, во вторую две капли, в третью – три капли. Затем доведите объем раствора в каждой пробирке до восьми капель добавлением дистиллированной воды.

Проведите реакцию каждого из приготовленных растворов серной кислоты с четырьмя каплями раствора тиосульфата натрия. Чтобы результат опыта был более точным, рекомендуется четыре капли раствора тиосульфата натрия поместить в отдельную пробирку, а затем в нее влить раствор серной кислоты из заранее приготовленной первой пробирки. По такой же схеме повторите опыт с растворами серной кислоты из второй и третьей пробирок, отмечая каждый раз по секундомеру время достижения опалесценции одинаковой интенсивности. Результаты наблюдений оформите в виде таблицы 2.

Таблица 2

Зависимость скорости реакции
от концентрации серной кислоты в реакционной смеси

Номер пробирки	Количество капель		Концентрация H_2SO_4 C , относит. ед.	Время реакции τ , с	Скорость реакции $v = 1/\tau$, с^{-1}
	H_2SO_4	H_2O			
1	1	7	1		
2	2	6	2		
3	3	5	3		

По данным таблицы 2 постройте график зависимости скорости реакции от концентрации серной кислоты в реакционной смеси в координатах v (скорость) – C (относительная концентрация), по виду которого определите частный кинетический порядок реакции по серной кислоте. Определите графически величину константы скорости реакции по серной кислоте. Сравните величины констант скорости реакции, полученные в опытах 2-1 и 2-2.

Зная частные кинетические порядки реакции по тиосульфату натрия и по серной кислоте, найдите общий кинетический порядок исследуемой реакции и запишите ее кинетическое уравнение.

Опыт № 3. Исследование влияния температуры на скорость химической реакции

Внесите в одну пробирку десять капель раствора тиосульфата натрия, в другую – десять капель раствора серной кислоты. Обе пробирки поместите в химический стакан емкостью 150 мл, наполненный на 1/2 объема холодной водой (термостат), отметьте температуру по термометру и термостатируйте их в течение 2–3 минут, пока температура не установится.

Затем быстро влейте серную кислоту в пробирку с раствором тиосульфата натрия, оставив последнюю в термостате. Одновременно включите секундомер и измерьте время от сливания растворов до появления в пробирке заметной опалесценции.

Повторите опыт еще дважды, повышая каждый раз температуру воды в термостате примерно на 10 °С. Результаты наблюдений оформите в виде таблицы 3.

Таблица 3

Зависимость скорости реакции от температуры

Номер пробирки	Температура, °С	Температура, К	Время реакции τ , с	Скорость реакции $v = 1/\tau$, с ⁻¹
1				
2				
3				

- Используйте полученные экспериментальные данные для расчета величины энергии активации исследуемой реакции.

Отношение констант скоростей реакции k при двух разных температурах равно отношению скоростей реакции при этих же температурах и, следовательно, обратному отношению времен протекания реакции при данных температурах:

$$k_2 : k_1 = v_2 : v_1 = \frac{1}{\tau_2} : \frac{1}{\tau_1} = \tau_1 : \tau_2$$

Формулу для вычисления энергии активации можно получить, если записать уравнение Аррениуса (17) дважды – для температур T_1 и T_2 , разделить второе уравнение на первое и прологарифмировать

полученное уравнение (см. Пример 10 на стр. 67). После преобразований получим:

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

Для каждой пары из двух температур (T_1-T_2 , T_2-T_3 , T_1-T_3) вычислите величину энергии активации реакции, а затем, исходя из трех полученных значений – среднее значение энергии активации $E_{A\text{ ср}}$. Определите ошибку эксперимента, сравнив найденное опытным путем значение энергии активации с известным по литературным данным (35 кДж/моль).

- Используйте полученные экспериментальные данные для расчета величины температурного коэффициента исследуемой реакции (температурного коэффициента Вант-Гоффа) для каждой пары из двух температур (T_1-T_2 , T_2-T_3 , T_1-T_3) по формуле:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Исходя из трех полученных значений определите среднее значение коэффициента Вант-Гоффа $\gamma_{\text{ср}}$ для исследуемой реакции.

Опыт № 4. Исследование влияния площади поверхности раздела фаз на скорость химической реакции в гетерогенной системе

Возьмите два небольших, по возможности одинаковых по размеру, кусочка мела. Один из них целиком поместите в пробирку. Второй измельчите при помощи металлического шпателя на кусочке фильтровальной бумаги и поместите полученный порошок во вторую пробирку.

В обе пробирки добавьте одновременно одинаковое количество (по 10–20 капель) концентрированной соляной кислоты (**работать под тягой и в защитных очках!**). Отметьте время полного растворения мела в каждом случае. Сделайте вывод о том, каким образом площадь поверхности раздела фаз, на которой идет химическая реакция, влияет на скорость реакции.

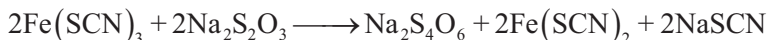
Опыт № 5. Исследование твердофазной химической реакции

В сухой ступке осторожно смешайте несколько кристаллов нитрата свинца(II) и иодида калия. Отметьте, происходит ли изменение окраски. Затем энергично разотрите кристаллы пестиком и опишите наблюдаемые явления. Добавьте к смеси несколько капель дистиллированной воды. Объясните различия в скорости появления окраски.

Опыт № 6. Исследование влияния катализатора на скорость химической реакции

6-1. Гомогенный катализ

В две пробирки налейте по 2 мл раствора роданида аммония и по три капли раствора хлорида железа(III). Отметьте появление интенсивного кроваво-красного окрашивания растворов в результате образования роданида железа(III). В одну из пробирок добавьте одну каплю раствора сульфата меди(II). Затем добавьте в обе пробирки по 3 мл раствора тиосульфата натрия. При добавлении тиосульфата натрия происходит обесцвечивание раствора вследствие восстановления роданида железа(III) до роданида железа(II):



Сравните скорость обесцвечивания растворов в обеих пробирках. Какова роль сульфата меди(II) в этой реакции?

6-2. Гетерогенный катализ

Скорость разложения водного раствора пероксида водорода при комнатной температуре незначительна, однако она может быть увеличена при введении катализаторов, к числу которых, например, относятся катионы некоторых *d*-металлов.

Налейте в пробирку 2 мл раствора пероксида водорода. Отметьте, что в обычных условиях заметного разложения пероксида водорода не наблюдается. Добавьте к раствору микрошпателем несколько кристалликов оксида марганца(IV) и наблюдайте энергичное разложение пероксида водорода (**работать в защитных очках!**). Докажите выделение кислорода, внеся тлеющую лучину в пробирку. Отметьте, что оксид марганца(IV) присутствует в системе после

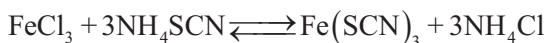
завершения реакции в исходном количестве. Что это означает? Какова роль оксида марганца(IV) в этой реакции?

Сделайте вывод о влиянии катализатора на скорость химической реакции. В чем состоит отличие гомогенного катализа от гетерогенного?

Опыт № 7. Смещение химического равновесия

7-1. Смещение химического равновесия при изменении концентраций реагентов

Исследуем влияние концентрации вещества на химическое равновесие в гомогенной системе на примере взаимодействия хлорида железа(III) с роданидом аммония:

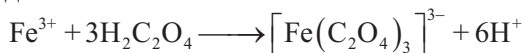


Из веществ-участников данного химического равновесия только роданид железа(III) имеет кроваво-красную окраску, по изменению интенсивности которой можно судить об изменении концентрации данного соединения и, следовательно, о направлении смещения равновесия.

Напишите выражение для константы равновесия данной реакции.

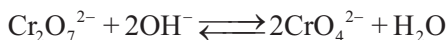
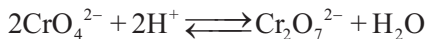
В пять пробирок внесите по 1 мл дистиллированной воды и добавьте по одной капле растворов хлорида железа(III) и роданида аммония. Отметьте появление кроваво-красного окрашивания растворов в результате образования роданида железа(III). Оставьте одну из пробирок в качестве эталона сравнения.

В одну из оставшихся пробирок добавьте 2–3 капли раствора хлорида железа(III), во вторую – 2–3 капли раствора роданида аммония, в третью – несколько кристалликов (на кончике шпателя) хлорида аммония, в четвертую – несколько кристалликов щавелевой кислоты. Наблюдайте изменение окраски растворов. О чем оно свидетельствует? Укажите для каждого случая направление смещения равновесия. Объясните наблюдаемые явления. Примите во внимание, что щавелевая кислота образует с ионами Fe^{3+} бесцветный комплекс $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, в котором ионы Fe^{3+} связаны более прочно, чем в роданиде:



7-2. Смещение химического равновесия при изменении кислотности среды

Хром в шестивалентном состоянии образует два аниона: хромат-ион CrO_4^{2-} и дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Хромат-ионы существуют преимущественно в нейтральных и щелочных средах, дихромат-ионы – в кислых:



- В две пробирки налейте по 1 мл раствора хромата калия и оставьте одну из них для сравнения. Во вторую пробирку добавьте по каплям раствор серной кислоты до изменения окраски раствора.

- В две пробирки налейте по 1 мл раствора дихромата калия и оставьте одну из них для сравнения. Во вторую пробирку добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до изменения окраски раствора.

Объясните наблюдаемые явления на основании принципа Ле Шателье-Брауна. Напишите уравнения реакций в молекулярной форме.

7-3. Смещение химического равновесия при изменении температуры

Исследуем влияние температуры на состояние равновесия на примере процесса образования соединения включения, или клатратного соединения, крахмала, состав которого можно выразить формулой $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, и иода:



Налейте в пробирку 2 мл раствора крахмала и добавьте 1–2 капли спиртового раствора иода. Отметьте появление синей окраски. Нагревайте пробирку над пламенем спиртовки, используя лапку-держатель для пробирок (**работать в защитных очках!**), не доводя ее содержимое до кипения. Какие изменения наблюдаются? Восстанавливается ли прежняя окраска при охлаждении реакционной смеси? Объясните причину изменения окраски раствора при нагревании и охлаждении. Прямая или обратная реакция является эндотермической?

3. Общие сведения о растворах

ЦЕЛЬ: сформировать представление о растворах как о физико-химических системах, ознакомиться с процессами, протекающими при растворении веществ.

3.1. Теоретическая часть

ЗАДАЧИ: научиться выполнять расчеты, связанные с различными способами количественного выражения содержания растворенного вещества в растворах и с влиянием количественного состава растворов на их физико-химические свойства.

3.1.1. Растворение как физико-химический процесс

Растворами называют многокомпонентные физико-химические гомогенные системы переменного состава. Компонент, который присутствует в большем количестве, и который в данных условиях находится в том же агрегатном состоянии, что и собственно раствор, считают растворителем, остальные составляющие раствора – растворенными веществами. В простейшем случае раствор представляет собой двухкомпонентную систему, образованную растворителем и растворенным в нем веществом.

Растворы бывают газообразные, жидкие и твердые. Газообразным раствором является, например, воздух. Морская вода – наиболее распространенный в природе жидкий раствор различных солей и газов в воде. К твердым растворам относятся стекло и многие металлические сплавы.

Говоря далее о жидких растворах, мы в первую очередь будем подразумевать водные растворы.

Различают истинные и коллоидные растворы. В истинных растворах, часто называемых просто растворами, размер частиц растворенных веществ не превышает 10^{-9} м; такие частицы нельзя обнаружить ни визуально, ни оптическими методами. Коллоидные растворы по степени дисперсности занимают промежуточное место между истинными растворами и механическими смесями: это

микрогетерогенные высокодисперсные системы с размером частиц от 10^{-9} до 10^{-7} м. В коллоидных растворах дисперсная фаза обычно находится в виде частиц, содержащих от тысяч до миллиарда атомов. Коллоидные растворы агрегативно неустойчивы: без специальной стабилизации коллоидные частицы объединяются и оседают. Далее мы будем рассматривать только истинные растворы; коллоидные растворы являются предметом изучения коллоидной химии.

По характеру взаимодействия компонентов растворы принято подразделять на реальные и идеальные. Идеальными при любых концентрациях можно считать растворы, образованные малополярными веществами, близкими по физическим и химическим свойствам, например, оптическими изомерами, гомологами и т. п. Образование идеальных растворов не сопровождается энергетическими и объемными эффектами, а движущей силой образования таких растворов является энтропийный фактор, обусловленный хаотическим распределением частиц растворяемого вещества в среде растворителя. В идеальных растворах характер взаимодействия частиц растворителя остается таким же, как и в чистом растворителе, а частицы растворенного вещества между собой не взаимодействуют; другими словами, в идеальных растворах каждый компонент ведет себя максимально независимо. Свойства идеальных растворов, подобно свойствам разреженных газовых смесей, не зависят от природы растворенных веществ, а определяются лишь их концентрацией. С определенной долей условности к идеальным растворам также можно отнести очень разбавленные растворы, взаимодействием между частицами растворенного вещества в которых можно пренебречь из-за их разобщенности. В реальных растворах взаимодействие частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем проявляется достаточно интенсивно.

Современная теория растворов является результатом синтеза двух различных точек зрения – физической и химической теорий растворов. Жидкие растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями. Как и химические соединения, они однородны, однако их состав в некотором интервале концентраций растворенных веществ, температур и давлений может меняться непрерывно, т. е., в отличие от химических соединений, растворы не подчиняются закону постоянства состава, что приближает их к механическим

смесям. Растворы, как и механические смеси, могут быть разделены на составные части.

Образование растворов всегда связано с теми или иными физическими процессами. При растворении происходят разрушения кристаллических решеток веществ и диффузия образующихся частиц в среде растворителя. Благодаря диффузии частицы удаляются с поверхности растворяющегося вещества и равномерно распределяются по всему объему растворителя.

С другой стороны, растворение веществ сопровождается тепловыми и объемными эффектами, которые свидетельствуют о химическом характере взаимодействия частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя. Например, при смешивании 1 л этилового спирта с 1 л воды при 25 °С объем образующегося раствора оказывается равным не 2 л, а 1,93 л; в данном случае уменьшение объема на 3,5% обусловлено в основном образованием водородных связей между гидроксильными группами молекул спирта и воды, а также разрушением льдоподобных структур воды.

Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся при растворении одного моль вещества, называют молярной теплотой растворения. Тепловой эффект растворения определяется тепловыми эффектами нескольких процессов:

- разрушения кристаллической решетки; этот процесс всегда требует энергетических затрат;
- диффузии растворенного вещества в растворителе, которая также сопровождается затратой энергии;
- химического взаимодействия частиц растворяемого вещества и растворителя, которое сопровождается образованием химических связей и, как следствие, выделением теплоты.

Если энергетические затраты на разрушение кристаллической решетки и диффузию превосходят выигрыш энергии при химическом взаимодействии растворяемого вещества с растворителем, растворение идет с поглощением теплоты; в противном случае растворение представляет собой экзотермический процесс.

Процесс химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем в общем случае называют сольватацией, или гидратацией, если растворителем является вода, а образующиеся в результате этого процесса химические соединения – сольватами (или гидратами). Особенно склонны к гидратации ионы; они притягивают полярные молекулы воды, в результате чего образуются гидратированные ионы (рис. 4).

Многие гидраты непрочны и разлагаются при выделении их в свободном виде, однако в ряде случаев образуются прочные соединения, которые можно легко выделить из раствора кристаллизацией. При этом выпадают кристаллы, содержащие молекулы воды. Кристаллические вещества, в состав которых входит химически связанная вода, называют кристаллогидратами; воду, входящую в состав кристаллогидратов, называют кристаллизационной водой. Кристаллизационная вода во многих случаях может быть удалена нагреванием, однако некоторые кристаллогидраты не могут быть обезвожены без разложения. Кристаллогидратами являются многие природные минералы, например, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, карналлит $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мирабилит (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и др.

Гидратацией ионов объясняется наблюдаемое в некоторых случаях изменение окраски при растворении вещества. Например, безводный сульфат меди(II) бесцветен, бесцветны также безводные ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} . При растворении сульфата меди(II) в воде образуется раствор голубого цвета; при его выпаривании выпадают кристаллы, в узлах кристаллических решеток которых находятся гидратированные ионы меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, обладающие голубой окраской, и бесцветные

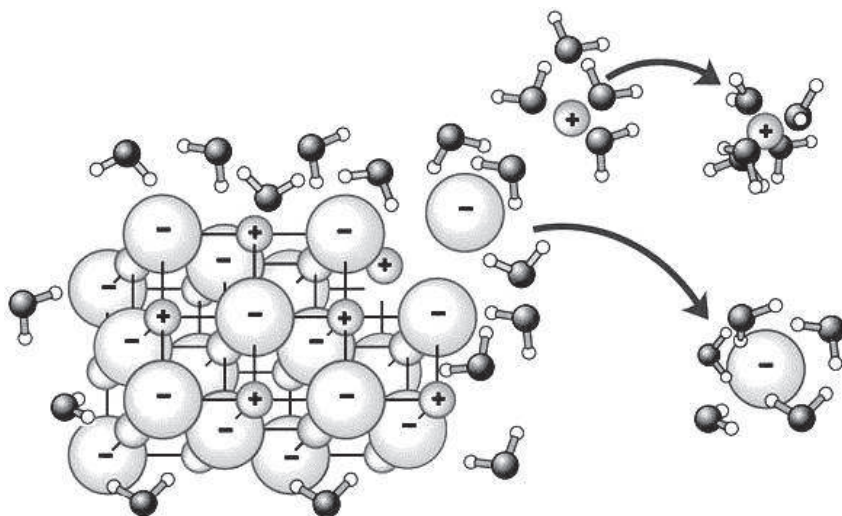


Рис. 4. Гидратация ионов в водном растворе

гидратированные сульфат-ионы $[\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Эти ионы и образуют кристаллы медного купороса состава $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Самопроизвольная способность вещества переходить в раствор называется растворимостью. Растворимость различных веществ колеблется в очень широких пределах, при этом следует иметь в виду, что абсолютно нерастворимых веществ не существует. Различная растворимость веществ связана с характером взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества. Известно эмпирическое правило, согласно которому «подобное растворяется в подобном». Так, вещества, образованные посредством ионных или полярных ковалентных связей, хорошо растворимы в полярных растворителях, например, в воде, жидком аммиаке, уксусной кислоте. Напротив, неполярные вещества значительно лучше растворяются в неполярных растворителях, таких как бензол, тетрахлорметан, сероуглерод и т. п. Например, растворимость кислорода, молекулы которого неполярны, в бензоле на порядок выше, чем в воде. Молекулярные кристаллы, структурными единицами которых являются молекулы, образованные неполярными ковалентными связями (сера, иод, белый фосфор и др.), практически нерастворимы в полярных растворителях.

Раствор, в котором при данных температуре и давлении возможно дальнейшее растворение уже содержащегося в нем вещества, называют ненасыщенным; ненасыщенные растворы всегда представляют собой однофазные системы. Раствор, в котором данное вещество при заданных условиях больше не растворяется, называют насыщенным. Равновесное состояние такого раствора может быть нарушено только вследствие изменения температуры, давления или введения других веществ.

Для подавляющего большинства твердых тел растворимость увеличивается с повышением температуры и уменьшается с ее понижением. Если раствор, насыщенный при нагревании, осторожно охладить так, чтобы не допустить выделения кристаллов вещества, то образуется пересыщенный раствор – раствор, в котором при данных условиях содержится большее количество растворенного вещества, чем в насыщенном растворе. Такие растворы представляют собой неустойчивые метастабильные системы. Встряхивание или внесение в такой раствор затравки вызывает кристаллизацию; происходит выделение избытка растворенного вещества, и раствор становится насыщенным.

В отличие от твердых тел, растворимость большинства газов в воде с повышением температуры уменьшается. Эту закономерность часто используют для удаления растворенных газов кипячением. Количественно растворимость газов в жидкостях описывается законом Генри: растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна его давлению над жидкостью. При растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Закон Генри точно соблюдается только в области невысоких давлений и при условии отсутствия химического взаимодействия между растворяемым газом и растворителем.

3.1.2. Количественное выражение состава растворов

Известны различные способы количественного выражения состава растворов; рассмотрим наиболее часто применяемые из них.

- Массовая доля ω , или процентная концентрация $C_{\%}$, – это соотношение масс растворенного вещества $m_{\text{в-ва}}$ и раствора $m_{\text{р-ра}}$, выраженное в долях или процентах соответственно:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \quad (22)$$

$$C_{\%} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \omega \cdot 100\% \quad (23)$$

Для бинарного раствора, состоящего из одного растворенного вещества и растворителя, можно записать:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}}, \quad (24)$$

где $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя.

Массовую долю растворенного вещества можно также найти, зная объем V и плотность ρ раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}} \quad (25)$$

Процентная концентрация показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора. Например, в 100 г 2%-ного раствора хлорида натрия содержится 2 г соли и, следовательно, 98 г воды.

- Мольная доля x_i i -того компонента раствора представляет собой отношение количества данного вещества (n_i , моль) к суммарному количеству вещества всех компонентов раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j}, \quad (26)$$

где k – количество компонентов раствора.

Для бинарного раствора мольная доля растворенного вещества $x_{\text{в-ва}}$ может быть определена по формуле:

$$x_{\text{в-ва}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}} \quad (27)$$

- Моляльная концентрация, или моляльность C_m (моль/кг) – величина, показывающая, какое количество растворенного вещества приходится на 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad (28)$$

где $M_{\text{в-ва}}$ – молярная масса вещества.

- Молярная концентрация, или молярность C_M (моль/л) – величина, показывающая, какое количество растворенного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} \quad (29)$$

Для молярной концентрации принята также следующая система обозначений: запись «1М раствор», например, означает, что молярная концентрация данного раствора составляет 1 моль/л.

- Молярная концентрация эквивалентов, или нормальность C_N (моль/л) – величина, показывающая, сколько моль эквивалентов $n_{\text{э}}$ данного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C_N = \frac{n_{\text{э в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \quad (30)$$

Учитывая, что количество вещества эквивалентов $n_{\text{э}}$ выражается по формуле:

$$n_{\text{э}}(\text{моль}) = \frac{n}{f_{\text{э}}} = \frac{m}{M \cdot f_{\text{э}}}, \quad (31)$$

где n – количество вещества, моль; M – молярная масса вещества, преобразуем уравнение (30) следующим образом:

$$C_N = \frac{n_{\text{Э в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{f_{\text{Э в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{f_{\text{Э в-ва}} \cdot M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{C_M}{f_{\text{Э в-ва}}} \quad (32)$$

Мы получили уравнение, связывающее нормальную и молярную концентрации.

Нормальную концентрацию удобно использовать для нахождения объемных соотношений растворов реагентов, необходимых для осуществления заданной химической реакции. Чтобы рассчитать, в каких объемных отношениях следует смешать растворы с определенными значениями нормальных концентраций так, чтобы растворенные вещества прореагировали между собой полностью, можно прибегнуть к закону эквивалентов, в соответствии с которым вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах:

$$\begin{aligned} n_{\text{Э}}(\text{реагента } 1) &= \dots = n_{\text{Э}}(\text{реагента } k) = \\ &= n_{\text{Э}}(\text{продукта } 1) = \dots = n_{\text{Э}}(\text{продукта } n), \end{aligned}$$

то есть:

$$n_{\text{Э}1} = n_{\text{Э}2}, \quad (33)$$

где 1 и 2 – любые вещества, связанные уравнением химической реакции.

Согласно уравнению (30), произведение нормальной концентрации раствора на его объем, выраженный в литрах, показывает общее количество моль эквивалентов $n_{\text{Э}}$ вещества, содержащегося в данном объеме раствора. Следовательно, для реакций в растворах закон эквивалентов может быть также выражен уравнениями:

$$C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2 \quad (34)$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{N2}}{C_{N1}} \quad (35)$$

Таким образом, равные объемы растворов одинаковой нормальности содержат равные количества моль эквивалентов растворенных веществ. Это означает, например, что для нейтрализации 1 л 1н. раствора любой кислоты потребуется или 1 л 1н., или 0,5 л 2н., или 0,25 л 4н. раствора любой щелочи и т. д.

3.1.3. Коллигативные свойства растворов

Коллигативные свойства – это свойства растворов, зависящие при данных условиях только от числа частиц растворенного вещества и не зависящие от его химической природы. К коллигативным свойствам растворов относятся:

- диффузия;
- осмос и возникающее вследствие осмоса осмотическое давление;
- понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем;
- повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации растворов по сравнению с чистым растворителем.

Уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов, были выведены из условия, что частицы в растворе не взаимодействуют между собой, т. е. для идеальных растворов. Тем не менее, эти уравнения при малых значениях концентраций растворенных веществ достаточно точно описывают коллигативные свойства большинства реальных растворов неэлектролитов.

В растворе частицы растворенного вещества и растворителя равномерно распределяются по всему объему раствора. При смешивании двух растворов с разными концентрациями происходит самопроизвольный процесс выравнивания концентрации во всем объеме раствора, называемый диффузией. Если между двумя такими растворами поместить полупроницаемую мембрану, пропускающую только молекулы растворителя, то через нее пойдет односторонняя диффузия молекул растворителя в направлении из чистого растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный; это явление называется осмосом (рис. 5). Осмос приближает систему к равновесию в результате выравнивания концентраций по обе стороны полупроницаемой мембраны.

Количественной характеристикой осмоса является осмотическое давление π – давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой мембраной. Иначе говоря, осмотическое давление – это давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился. Для идеальных растворов осмотическое давление рассчитывается по закону Вант-Гоффа:

$$\pi = C_M RT, \quad (36)$$

где π – осмотическое давление (кПа), R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К), T – температура (К).

Осмотические эффекты широко распространены в природе. И оболочки растительных и животных клеток, и стенки кровеносных сосудов, пищеварительного тракта, эритроцитов и др., представляют собой естественные полупроницаемые мембраны. Поэтому осмос играет исключительно важную роль в биологических процессах, регулируя состав крови и других жидкостей, процессы всасывания и выделения влаги, корневого питания растений и т. д.

Растворы с одинаковыми значениями осмотического давления называются изотоническими. Если два раствора не изотоничны, то раствор с большим осмотическим давлением называют гипертоническим, а раствор с меньшим осмотическим давлением – гипотоническим. В физиологии и медицине изотоническими принято называть растворы, осмотическое давление которых равно осмотическому давлению биологических жидкостей организма (плазмы крови, слезной жидкости, лимфы). Попадая в организм, изотонические растворы не нарушают нормального функционирования клеток и тканей. Для человека изотоническими растворами являются, например, 0,9%-ный раствор хлорида натрия и 5%-ный раствор глюкозы.

Широкое применение находит так называемый обратный осмос – процесс, протекающий при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое (рис. 5). В этом случае растворитель в принудительном порядке проходит через полупроницаемую мембрану из более концентрированного в менее концентрированный

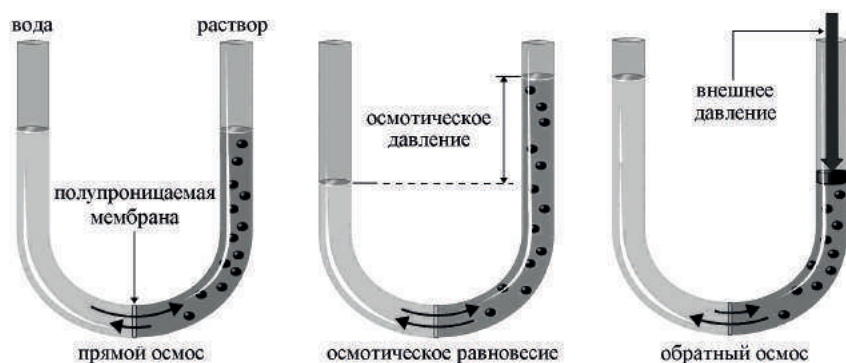


Рис. 5. Установление осмотического равновесия

раствор, т. е. в обратном для осмоса направлении; при этом происходит «выдавливание» чистого растворителя из раствора. Обратный осмос применяется для очистки сточных вод, опреснения морской воды, в промышленности и для других нужд. Например, с помощью обратного осмоса можно производить концентраты соков без нагрева.

Пар, находящийся в динамическом равновесии с жидкостью или твердым телом того же состава, называется насыщенным паром. При заданной температуре давление насыщенного пара над жидкостью p° есть величина постоянная. При растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара растворителя понижается до величины p , так как теперь поверхность раствора частично занята молекулами растворенного вещества, вследствие чего уменьшается поверхностная концентрация молекул самого растворителя, а, следовательно, и скорость его испарения. Разность:

$$\Delta p = p^\circ - p \quad (37)$$

называют абсолютным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором будет тем значительнее, чем большее количество вещества в нем растворено, или, другими словами, чем меньше мольная доля растворителя в растворе.

Давление насыщенного пара растворителя над раствором p может быть выражено через мольную долю растворителя $x_{\text{р-ля}}$:

$$p = p^\circ x_{\text{р-ля}} \quad (38)$$

Так как для двухкомпонентных растворов верно равенство

$$x_{\text{р-ля}} + x_{\text{в-ва}} = 1,$$

где $x_{\text{в-ва}}$ — мольная доля растворенного вещества, применительно к двухкомпонентным растворам уравнение (38) может быть преобразовано к виду:

$$p = p^\circ(1 - x_{\text{в-ва}}) = p^\circ - p^\circ x_{\text{в-ва}}$$

Отсюда:

$$\Delta p = p^\circ - p = p^\circ x_{\text{в-ва}} \quad (39)$$

Отношение $\Delta p/p^\circ$ называют относительным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором; оно равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{\Delta p}{p^{\circ}} = x_{\text{в-ва}} \quad (40)$$

Уравнение (40) является математическим выражением закона Рауля: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

Вследствие понижения давления насыщенного пара растворителей над растворами изменяются температуры кипения и замерзания растворов: они кипят при более высокой температуре, а замерзают при более низкой температуре, чем чистые растворители.

Любая жидкость – чистый растворитель или раствор – кипит при той температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкостью становится равным внешнему давлению. Если растворенное вещество нелетучее, т. е. давлением его паров над раствором можно пренебречь, давление насыщенного пара над раствором равно парциальному давлению пара растворителя. Следовательно, давление насыщенного пара над раствором при любой температуре будет меньше, чем над чистым растворителем, и равенство его внешнему давлению будет достигаться при более высокой температуре. Таким образом, температура кипения раствора нелетучего вещества всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя при том же давлении.

Для объяснения понижения температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем рассмотрим диаграмму состояния растворителя и раствора в координатах p – T (рис. 6). Кривая OB описывает температурную зависимость давления пара над твердым растворителем, а кривые OA и DC отвечают температурной зависимости давления насыщенного пара над чистым растворителем и раствором соответственно. Кристаллизация жидкости начинается тогда, когда давление ее насыщенного пара становится равным давлению насыщенного пара твердой фазы, в которую она переходит, т. е. температура замерзания жидкости отвечает точке пересечения кривых температурных зависимостей давления пара над жидкостью и твердой фазой (точки O и D). Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем (Δp), пересечение кривой давления насыщенного пара над раствором DC и кривой давления насыщенного пара над твердой

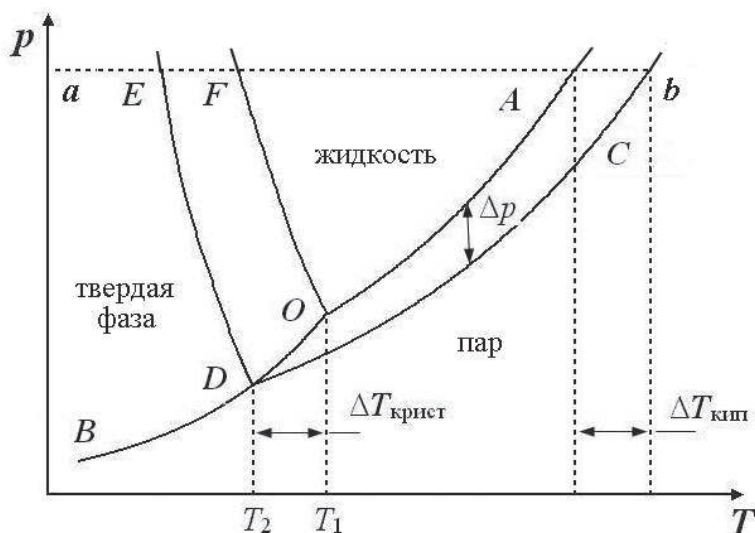


Рис. 6. Диаграмма состояния растворителя и раствора

фазой OB имеет место при более низком значении температуры T_2 по сравнению с чистым растворителем T_1 .

Аналогичным образом по диаграмме состояния можно проследить повышение температуры кипения раствора нелетучего компонента по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Допустим, что изобара ab отвечает величине внешнего давления над системой. Любая жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенных паров достигает значения внешнего давления. Следовательно, точки пересечения кривых OA и DC с изобарой ab отвечают температурам кипения чистого растворителя и раствора нелетучего компонента соответственно.

Повышение температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$) раствора нелетучего вещества и понижение температуры кристаллизации ($\Delta T_{\text{крист}}$) раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества (следствие из закона Рауля):

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC_m \quad (41)$$

$$\Delta T_{\text{крист}} = KC_m, \quad (42)$$

где E – эбуллиоскопическая постоянная растворителя, K – криоскопическая постоянная растворителя. Эбуллиоскопическая и

криоскопическая постоянные индивидуальны для каждого растворителя, зависят только от природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества. Величины E и K для различных растворителей можно найти в справочной литературе; для воды они равны $0,52 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг/моль}$ и $1,86 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг/моль}$ соответственно.

Вычислить температуры кипения и кристаллизации растворов исходя из температур кипения и кристаллизации чистых растворителей можно по уравнениям:

$$T_{\text{кип(р-ра)}} = T_{\text{кип(р-ля)}} + \Delta T_{\text{кип}} \quad (43)$$

$$T_{\text{крист(р-ра)}} = T_{\text{крист(р-ля)}} - \Delta T_{\text{крист}} \quad (44)$$

В отличие от процессов кипения и замерзания чистых веществ, которые происходят при строго определенных температурах, температура кипения раствора во времени повышается, а температура замерзания – понижается. Это происходит вследствие постепенного удаления растворителя при кипении и замерзании раствора, что приводит к повышению концентрации растворенного вещества.

Законы Рауля и Вант-Гоффа находят широкое практическое применение. Методы эбуллиоскопии и криоскопии применяются для определения молекулярных масс растворенных веществ; методы, в основе которых лежит измерение осмотического давления раствора, удобны для установления молекулярных масс полимеров.

3.1.4. Задания для самоконтроля

1. Выведите простейшую формулу кристаллогидрата нитрата марганца(II), если при обезвоживании 2,87 г его было получено 1,79 г безводной соли.

2. Выведите простейшую формулу кристаллогидрата гидроксида стронция, если известно, что его образец массой 53,2 г содержит 28,8 г кристаллизационной воды.

3. Выведите простейшую формулу кристаллогидрата гидроортофосфата натрия, массовая доля натрия в котором равна 12,85%, массовая доля водорода – 6,98%, массовая доля фосфора – 8,66%, а массовая доля кислорода – 71,51%.

4. Выведите простейшую формулу кристаллогидрата сульфата магния, массовая доля магния в котором равна 12,4%, массовая доля водорода – 6,11%, массовая доля серы – 16,3%, а массовая доля кислорода – 65,2%.

5. После удаления кристаллизационной воды из 1,25 г кристаллогидрата карбоната натрия масса сухого остатка оказалась равной 0,463 г. Вычислите процентное содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате и выведите его простейшую формулу.

6. Сколько граммов железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 500 г 7%-ного раствора безводной соли?

7. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ нужно растворить в 300 г воды, чтобы каждый грамм полученного раствора содержал 0,25 г безводной соли?

8. Сколько граммов кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 500 мл 0,12н. раствора карбоната натрия?

9. Определите мольную долю растворенного вещества, а также молярность, нормальность и моляльность водных растворов перечисленных ниже веществ:

Вещество	Концентрация раствора, % масс.	Плотность раствора, г/мл
1) селеновая кислота	80	2,122
2) дихромат калия	8	1,055
3) ортофосфорная кислота	45	1,396
4) бромид алюминия	20	1,173
5) перманганат калия	5	1,034
6) сульфат цезия	1	1,006
7) иодид кадмия	35	1,397
8) азотная кислота	99	1,510
9) карбонат калия	16	1,149
10) сульфид калия	4	1,033
11) гидроксид калия	49	1,500
12) ацетат свинца(II)	2	1,014

10. В 180 г воды растворено 2,24 л хлороводорода в пересчете на нормальные условия. Определите мольные доли компонентов раствора.

11. В 2 л воды растворено 100 л аммиака в пересчете на нормальные условия. Определите массовую долю аммиака в полученном растворе.

12. Сколько литров хлороводорода в пересчете на нормальные условия надо растворить в 100 л воды для приготовления 40%-ной соляной кислоты?

13. Определите массовую долю хлороводорода в 10н. соляной кислоте плотностью 1,160 г/мл.

14. В каком объеме 0,4М раствора содержится 114 г сульфата алюминия? Найдите процентную концентрацию этого раствора, приняв его плотность равной 1,129 г/мл.

15. Вычислите эквивалентную концентрацию раствора сульфата натрия, полученного при смешивании 100 мл 6%-ного раствора данной соли плотностью 1,054 г/мл и 400 мл воды, считая его объем равным 500 мл.

16. Вычислите массу иодида калия, необходимого для приготовления 250 мл его 1н. раствора. Вычислите процентную концентрацию этого раствора, приняв плотность раствора равной 1,128 г/мл.

17. Определите массовую долю нитрата кальция в растворе, полученном при смешивании 300 г 10%-ного и 500 г 20%-ного растворов нитрата кальция.

18. К 200 г 10%-ного раствора бромоводородной кислоты добавили 400 г ее 20%-ного раствора. Определите массовую долю бромоводорода в полученном растворе.

19. Определите эквивалентную концентрацию раствора, полученного при смешивании 800 мл 1,5н. и 200 мл 2,5н. растворов серной кислоты, считая его объем равным 1 л.

20. Определите молярную концентрацию раствора, полученного при смешивании 250 мл 1М и 350 мл 0,1М растворов серной кислоты, считая его объем равным 600 мл.

21. К 250 мл 40%-ного раствора азотной кислоты плотностью 1,250 г/мл прибавили 300 мл воды. Определите массовую долю азотной кислоты в полученном растворе.

22. К 300 мл 88%-ной серной кислоты плотностью 1,800 г/мл прибавили 1,5 л воды. Определите массовую долю серной кислоты в полученном растворе.

23. К 1,5 л 10%-ного раствора гидроксида калия плотностью 1,092 г/мл прибавили 2,5 л 5%-ного раствора гидроксида калия плотностью 1,045 г/мл. Объем полученной смеси довели водой до 5 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

24. К 2 л 10%-ного раствора азотной кислоты плотностью 1,054 г/мл прибавили 2 л 2%-ного раствора азотной кислоты плотностью 1,009 г/мл. Вычислите процентную и молярную концентрации полученного раствора, считая его объем равным 4 л.

25. Какой объем 38%-ной соляной кислоты плотностью 1,190 г/мл требуется взять для приготовления 5 л 0,2М соляной кислоты?

26. Какой объем 35%-ного раствора серной кислоты плотностью 1,260 г/мл требуется взять для приготовления 200 мл ее 0,25н. раствора?

27. На нейтрализацию раствора, содержащего 1,4 г гидроксида калия, потребовалось 50 мл раствора кислоты. Вычислите нормальную концентрацию раствора кислоты.

28. Какой объем 0,3н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, в 40 мл которого содержится 0,32 г гидроксида натрия?

29. Сколько граммов азотной кислоты содержалось в растворе, если на ее нейтрализацию потребовалось 35 мл 0,4н. раствора гидроксида натрия?

30. Найдите массу 30%-ного раствора гидроксида натрия, необходимого для нейтрализации 100 г 98%-ной серной кислоты.

31. Какой объем 20%-ного раствора серной кислоты плотностью 1,140 г/мл потребуется для полного растворения 4 г магния?

32. Какой объем 0,5н. соляной кислоты потребуется для полного осаждения серебра, содержащегося в 1 л 0,2н. раствора нитрата серебра(I)?

33. В результате взаимодействия 80 мл соляной кислоты с избытком нитрата серебра(I) образовалось 0,574 г хлорида серебра(I). Определите эквивалентную концентрацию соляной кислоты в ее исходном растворе.

34. Какой объем сероводорода в пересчете на нормальные условия потребуется для осаждения меди в виде сульфида из 200 мл 0,2н. раствора сульфата меди(II)?

35. Какой объем 1М раствора сульфида калия потребуется для полного осаждения сульфида свинца(II) из 125 мл 0,2М раствора нитрата свинца(II)?

36. Какой объем 0,05М раствора ортофосфорной кислоты потребуется для полной нейтрализации 100 мл 0,1М раствора гидроксида бария?

37. Какой объем 0,5М раствора карбоната натрия потребуется для полного осаждения карбоната кальция из 200 мл 1М раствора нитрата кальция?

38. Сколько граммов гидроксида никеля(II) можно осадить из 125 мл 0,5М раствора хлорида никеля(II) при добавлении избытка щелочи?

39. Сколько граммов и какого вещества останется в избытке, если к 75 мл 0,3н. раствора серной кислоты прибавить 125 мл 0,2н. раствора гидроксида калия?

40. К 100 мл 10%-ного раствора гидроксида калия плотностью 1,092 г/мл прибавили 50 мл 10%-ной соляной кислоты плотностью 1,045 г/мл. Определите массу вещества, оставшегося в избытке.

41. Найдите массу осадка, который образуется при добавлении к 100 мл 0,1н. раствора нитрата бария 200 мл 0,1М раствора сульфата калия.

42. Найдите массу осадка, который образуется при добавлении к 50 мл 0,1н. раствора ортофосфата натрия 75 мл 0,1н. раствора бромида кальция.

43. Найдите массу осадка, который образуется при смешивании 180 г 5%-ного раствора сульфата меди(II) и 120 г 10%-ного раствора хлорида бария.

44. Найдите массу осадка, который образуется при пропускании 896 мл углекислого газа в пересчете на нормальные условия через 285 г 3%-ного раствора гидроксида бария.

45. Найдите массу 10%-ного раствора ортофосфорной кислоты, необходимого для превращения 41 г ортофосфата натрия в дигидроортофосфат натрия.

46. Какая соль образуется при взаимодействии 1 г гидроксида натрия с 12,25 г 20%-ного раствора серной кислоты? Составьте уравнение соответствующей реакции.

47. При растворении 5 г гидроксида некоторого металла в 500 мл 2н. раствора серной кислоты концентрация раствора кислоты уменьшилась до 1,73н. Найдите молярную массу эквивалента металла и назовите этот металл. Составьте уравнение соответствующей реакции. Изменением объема раствора можно пренебречь.

48. При растворении 1,33 г оксида некоторого неметалла в 1 л воды был получен раствор кислоты с концентрацией 0,1н. Найдите молярную массу эквивалента неметалла и назовите этот неметалл. Составьте уравнение соответствующей реакции. Изменением объема раствора можно пренебречь.

49. При растворении 3 г оксида некоторого неметалла в 1 л 2н. раствора гидроксида калия концентрация раствора щелочи уменьшилась до 1,8н. Найдите молярную массу эквивалента неметалла и назовите этот неметалл. Составьте уравнение соответствующей реакции. Изменением объема раствора можно пренебречь.

50. Каким объемом 20%-ного раствора хлорида аммония плотностью 1,057 г/мл можно заменить 1 л 14%-ного раствора сульфата аммония плотностью 1,081 г/мл для получения равных количеств аммиака при действии гидроксида калия на растворы этих солей?

51. Определите давление насыщенного пара над раствором, содержащим 13,68 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 90 г воды, если давление насыщенного пара чистой воды при той же температуре равно 25,0 кПа.

52. Водно-спиртовой раствор, содержащий 15% (по массе) метилового спирта CH_3OH , имеет плотность, равную 0,97 г/мл. Определите осмотическое давление раствора при 293 К.

53. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ должно содержаться в 0,5 л раствора, чтобы его осмотическое давление при той же температуре было таким же, как раствора, в 1 л которого содержится 9,2 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$?

54. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 2,34 кПа. Сколько граммов глицерина $C_3H_5(OH)_3$ нужно растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на 133,3 Па?

55. При некоторой температуре давление насыщенного пара над водой равно 8,2 кПа. На сколько понизится давление пара при этой температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?

56. При какой температуре будет кристаллизоваться водный раствор этилового спирта C_2H_5OH с массовой долей растворенного вещества 0,4?

57. В каком соотношении должны находиться массы воды и этилового спирта C_2H_5OH , чтобы при их смешивании получить раствор, кристаллизующийся при $-20^\circ C$?

58. Сколько граммов этилового спирта C_2H_5OH должно содержаться в 500 мл раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как и у раствора, содержащего в 500 мл при той же температуре 2,25 г формальдегида CH_2O ?

59. При $20^\circ C$ смешали 1 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого составляет 243,4 кПа, с 3 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 486,8 кПа. Найдите осмотическое давление полученного раствора.

60. Определите молярную массу неэлектролита, если раствор, в 500 мл которого содержится 6 г этого вещества, обладает при $17^\circ C$ осмотическим давлением, равным $4,82 \cdot 10^5$ Па.

61. Разность давлений паров над диэтиловым эфиром $(C_2H_5)_2O$ и над раствором, содержащим 6,3 г нелетучего неэлектролита в 925 г эфира, при одной и той же температуре равна 493 Па. Определите молярную массу растворенного вещества. Давление пара чистого эфира при данной температуре равно 58,9 кПа.

62. Давление водяного пара над раствором при 25 °С понижено на 0,45%. Определите осмотическое давление этого раствора при такой же температуре. Плотность раствора примите равной 1 г/мл.

3.1.5. Примеры решения задач

Пример 1

Вычислите молярную и эквивалентную концентрации 10%-ного раствора карбоната натрия, плотность которого равна 1,102 г/мл.

Решение. Из условия задачи следует, что в 100 г раствора содержится 10 г карбоната натрия. Вычислим на основании данных о плотности раствора, какой объем занимают 100 г данного раствора:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{100 \text{ г}}{1,102 \text{ г/мл}} = 90,7 \text{ мл} = 0,0907 \text{ л}$$

Молярная масса карбоната натрия равна:

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 23 + 1 \cdot 12 + 3 \cdot 16 = 106 \text{ г/моль}$$

Вычислим молярную концентрацию раствора на основании уравнения (29):

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{10 \text{ г}}{106 \text{ г/моль} \cdot 0,0907 \text{ л}} \approx 1,04 \text{ моль/л}$$

Для вычисления эквивалентной, или нормальной, концентрации нужно знать фактор эквивалентности $f_{\text{Э}}$ растворенного вещества; для карбоната натрия он равен 1/2.

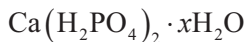
Нормальную концентрацию раствора вычислим, используя уравнение (32):

$$C_N = \frac{C_M}{f_{\text{Э в-ва}}} = \frac{1,04 \text{ моль/л}}{\frac{1}{2}} = 2,08 \text{ моль/л}$$

Пример 2

Выведите простейшую формулу кристаллогидрата дигидроортофосфата кальция, массовая доля кальция в котором равна 15,9%, массовая доля водорода – 2,38%, массовая доля фосфора – 24,6%, а массовая доля кислорода – 57,1%.

Решение. Запишем в общем виде формулу кристаллогидрата дигидроортофосфата кальция:



Поскольку нам известно процентное содержание элементов в данном соединении, будем производить вычисления исходя из предположения, что масса имеющегося у нас образца кристаллогидрата равна 100 г. Тогда массы кальция, водорода, фосфора и кислорода в данном образце равны соответственно 15,9 г, 2,38 г, 24,6 г и 57,1 г. Вычислим количество молей каждого атома в 100 г кристаллогидрата по формуле:

$$n = \frac{m}{M},$$

где M – молярная масса, г/моль.

$$n_{\text{Ca}} = \frac{15,9 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} \approx 0,398 \text{ моль} \quad n_{\text{H}} = \frac{2,38 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} = 2,38 \text{ моль}$$

$$n_{\text{P}} = \frac{24,6 \text{ г}}{31 \text{ г/моль}} \approx 0,794 \text{ моль} \quad n_{\text{O}} = \frac{57,1 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} \approx 3,57 \text{ моль}$$

Таким образом, мы получили молярное соотношение атомов каждого элемента в составе кристаллогидрата:

$$n_{\text{Ca}} : n_{\text{H}} : n_{\text{P}} : n_{\text{O}} = 0,398 : 2,38 : 0,794 : 3,57$$

Для того чтобы количество молей атомов каждого вида было целым числом, разделим полученные величины на меньшую из них, в результате чего получим:

$$n_{\text{Ca}} : n_{\text{H}} : n_{\text{P}} : n_{\text{O}} = 1 : 6 : 2 : 9$$

Запишем подобное соотношение для безводного дигидроортофосфата кальция на основании его химической формулы:



$$n_{\text{Ca}} : n_{\text{H}} : n_{\text{P}} : n_{\text{O}} = 1 : 4 : 2 : 8$$

При сопоставлении результатов, полученных для безводной соли и ее кристаллогидрата, видно, что кристаллогидрат содержит на два моля атомов водорода и на один моль атомов кислорода больше, т. е. один моль воды. Таким образом, простейшая формула кристаллогидрата дигидроортофосфата кальция имеет вид:



Пример 3

Какой объем 36%-ного раствора серной кислоты плотностью 1,273 г/мл потребуется для приготовления 3 л ее 0,4М раствора?

Решение. Определим, сколько граммов серной кислоты содержится в 3 л ее 0,4М раствора, на основании уравнения (29):

$$m_{\text{в-ва}} = C_M \cdot M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,4 \text{ моль/л} \cdot 98 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ л} = 117,6 \text{ г}$$

Найдем, в какой массе 36%-ного раствора серной кислоты ($m_{\text{р-ра}}$) содержится 117,6 г H_2SO_4 , используя выражение (22):

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\omega} = \frac{117,6 \text{ г}}{0,96} = 122,5 \text{ г}$$

Зная массу и плотность 36%-ного раствора серной кислоты, найдем его объем:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{122,5 \text{ г}}{1,273 \text{ г/мл}} \approx 96,2 \text{ мл}$$

Следовательно, потребуется 96,2 мл 36%-ного раствора серной кислоты.

Пример 4

Найдите массовую долю сульфата натрия в растворе, полученном при растворении 136 г глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 164 г воды.

Решение. Для нахождения концентрации полученного раствора необходимо пересчитать массу глауберовой соли на массу безводного сульфата натрия.

Вычислим молярные массы безводного сульфата натрия и глауберовой соли:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 = 142 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 142 + 10 \cdot 18 = 322 \text{ г/моль}$$

Исходя из формулы глауберовой соли, на 1 моль данного кристаллогидрата приходится 1 моль сульфата натрия. Следовательно, на 322 г кристаллогидрата приходится 142 г Na_2SO_4 . Будем считать, что в 136 г кристаллогидрата содержится x г Na_2SO_4 :

$$\begin{array}{rcl} 322 \text{ г} & - & 142 \text{ г} \\ 136 \text{ г} & - & x \text{ г} \end{array} \quad x = \frac{136 \cdot 142}{322} \approx 60,0 \text{ г}$$

Таким образом, в приготовленном растворе содержится 60 г Na_2SO_4 , а общая масса раствора равна:

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 136 + 164 = 300 \text{ г}$$

Вычислим массовую долю сульфата натрия в полученном растворе по формуле (22):

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{60}{300} = 0,2$$

Таким образом, массовая доля сульфата натрия в растворе составляет 0,2 или, другими словами, процентная концентрация полученного раствора равна 20%.

Пример 5

На нейтрализацию 50 мл раствора серной кислоты израсходовано 25 мл 0,4н. раствора щелочи. Определите эквивалентную концентрацию раствора серной кислоты.

Решение. На основании закона эквивалентов (34):

$$C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_N(\text{щелочи}) \cdot V(\text{щелочи})}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,4 \text{ моль/л} \cdot 0,025 \text{ л}}{0,050 \text{ л}} = 0,2 \text{ моль/л}$$

Следовательно, был взят 0,2н. раствор серной кислоты.

Пример 6

Сколько граммов 30%-ного раствора азотной кислоты следует добавить к 200 г 90%-ной азотной кислоты, чтобы получить ее 50%-ный раствор?

Решение. Вычислим массу $m_1 \text{ HNO}_3$, содержащейся в 200 г 90%-ной азотной кислоты, по уравнению (22):

$$m_1(\text{HNO}_3) = m_{\text{р-ра1}} \cdot \omega_1(\text{HNO}_3) = 200 \text{ г} \cdot 0,9 = 180 \text{ г}$$

Обозначим через x искомую массу 30%-ного раствора HNO_3 . Вычислим массу m_2 азотной кислоты, содержащейся в x г ее 30%-ного раствора:

$$m_2(\text{HNO}_3) = m_{\text{р-ра2}} \cdot \omega_2(\text{HNO}_3) = x \text{ г} \cdot 0,3 = 0,3x \text{ г}$$

При смешивании двух исходных растворов мы должны получить 50%-ный раствор азотной кислоты. Выразим его массу ($m_{\text{р-ра}}$) через массы исходных растворов:

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра1}} + m_{\text{р-ра2}} = (200 + x) \text{ г}$$

Масса азотной кислоты m , которая будет содержаться в полученном растворе, составит:

$$m(\text{HNO}_3) = m_1(\text{HNO}_3) + m_2(\text{HNO}_3) = (180 + 0,3x) \text{ г}$$

Запишем выражение для массовой доли азотной кислоты ω в полученном растворе:

$$\omega(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{(180 + 0,3x)}{(200 + x)} = 0,5$$

Решая полученное уравнение, найдем x – массу 30%-ного раствора HNO_3 :

$$x = m_{\text{р-ра}2} = 400 \text{ г.}$$

Подобного рода задачи можно также решать при помощи диагональных схем («правила креста»). Для построения такой схемы в центре указывают процентную концентрацию раствора, который следует приготовить. Слева от нее указывают концентрации исходных растворов, а справа, в продолжение каждой из двух диагоналей «креста» – взятые по модулю разности концентраций нового и исходного растворов, образующих диагональ:

$$\begin{array}{rcl} 30 & \boxed{90 - 50 = 40} & \\ 50 & & \\ 90 & \boxed{50 - 30 = 20} & \end{array}$$

Полученная таким образом схема означает, что для приготовления 50%-ного раствора азотной кислоты требуется взять 40 г 30%-ного ее раствора и 20 г 90%-ной азотной кислоты. Следовательно, к 200 г 90%-ной азотной кислоты необходимо добавить 400 г ее 30%-ного раствора.

Пример 7

Вычислите массу осадка, который образуется при смешивании 200 мл 0,1M раствора карбоната натрия и 100 мл 0,15M раствора хлорида кальция.

Решение. Запишем уравнение реакции в молекулярной форме:



Из стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции следует, что карбонат натрия и хлорид кальция взаимодействуют в мольных соотношениях 1:1, т. е.:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{CaCl}_2)$$

Вычислим количества веществ, взятых для реакции, на основании уравнения (29):

$$\begin{aligned} n(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= C_M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,02 \text{ моль} \end{aligned}$$

$$n(\text{CaCl}_2) = C_M(\text{CaCl}_2) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{CaCl}_2) = 0,15 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,015 \text{ моль}$$

Результаты выполненных расчетов показывают, что карбонат натрия взят в избытке (полностью это вещество не прореагирует):

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) > n(\text{CaCl}_2)$$

следовательно, все дальнейшие расчеты должны выполняться на основании данных, характеризующих раствор хлорида кальция. Количество образующегося карбоната кальция связано с количеством хлорида кальция следующим соотношением, основанным на стехиометрии данной реакции:

$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCl}_2) = 0,015 \text{ моль}$$

Чтобы найти массу осадка карбоната кальция, необходимо предварительно вычислить молярную массу этого соединения:

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль}$$

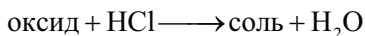
Вычислим массу осадка карбоната кальция:

$$m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{CaCO}_3) = 0,015 \text{ моль} \cdot 100 \text{ г/моль} = 1,5 \text{ г}$$

Пример 8

При растворении 10 г оксида некоторого металла в 1 л 1н. соляной кислоты концентрация кислоты в растворе уменьшилась до 0,753н. Найдите молярную массу эквивалента металла и назовите этот металл. Составьте уравнение соответствующей реакции. Изменением объема раствора можно пренебречь.

Решение. Запишем схему протекающей химической реакции:



Найдем количество вещества эквивалентов соляной кислоты в исходном растворе $n_{\text{Э исх.}}$ на основании уравнения (30):

$$n_{\text{Э исх.}}(\text{HCl}) = C_{N \text{ исх.}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} = 1 \text{ моль}$$

Найдем $n_{\text{Э конечн.}}$ – количество вещества эквивалентов соляной кислоты в конечном растворе:

$$n_{\text{Э конечн.}}(\text{HCl}) = C_{\text{N конечн.}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,753 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} = 0,753 \text{ моль}$$

Найдем количество вещества эквивалентов вступившей в реакцию соляной кислоты $n_{\text{Э}}$:

$$\begin{aligned} n_{\text{Э}}(\text{HCl}) &= n_{\text{Э исх.}}(\text{HCl}) - n_{\text{Э конечн.}}(\text{HCl}) = \\ &= 1 \text{ моль} - 0,753 \text{ моль} = 0,247 \text{ моль} \end{aligned}$$

Согласно закону эквивалентов (33):

$$n_{\text{Э}}(\text{оксида}) = n_{\text{Э}}(\text{HCl}) = 0,247 \text{ моль}$$

Эквивалентная масса вещества $M_{\text{Э}}$ связана с его молярной массой уравнением:

$$M_{\text{Э}} = M \cdot f_{\text{Э}}$$

Тогда на основании уравнения (31), а также с учетом того, что эквивалентная масса оксида может быть выражена через сумму эквивалентных масс металла и кислорода, запишем:

$$\begin{aligned} n_{\text{Э}}(\text{оксида}) &= \frac{m(\text{оксида})}{M_{\text{Э}}(\text{оксида})} = \frac{m(\text{оксида})}{M_{\text{Э}}(\text{металла}) + M_{\text{Э}}(\text{O})} \\ 0,247 \text{ моль} &= \frac{10 \text{ г}}{M_{\text{Э}}(\text{металла}) + 8 \text{ г/моль}} \end{aligned}$$

Отсюда:

$$M_{\text{Э}}(\text{металла}) \approx 32,5 \text{ г/моль}$$

Для того чтобы назвать металл, вычислим его молярную массу по формуле:

$$M(\text{металла}) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{металла})}{f_{\text{Э}}(\text{металла})}$$

Фактор эквивалентности элемента в составе химического соединения определяется валентностью элемента:

$$f_{\text{Э}}(\text{металла}) = \frac{1}{\text{В}(\text{металла})}$$

Предположим, что данный оксид образован одновалентным металлом. Тогда:

$$M(\text{металла}) = \frac{32,5 \text{ г/моль}}{1} = 32,5 \text{ г/моль}$$

В Периодической системе химических элементов металла с таким значением относительной атомной массы нет.

Предположим, что данный оксид образован двухвалентным металлом. В этом случае:

$$M(\text{металла}) = \frac{32,5 \text{ г/моль}}{1/2} = 65 \text{ г/моль}$$

В Периодической системе химических элементов такому значению относительной атомной массы отвечает цинк, который во всех своих соединениях проявляет валентность, равную двум. Таким образом, для данной реакции был использован оксид цинка:



Пример 9

При растворении 5 г неэлектролита в 200 г воды образовался раствор, кристаллизующийся при температуре $-1,45^\circ\text{C}$. Определите молярную массу растворенного вещества.

Решение. Понижение температуры кристаллизации $\Delta T_{\text{крист}}$ раствора по сравнению с чистым растворителем относится к коллигативным свойствам растворов. Так как разбавленные растворы неэлектролитов могут быть отнесены к идеальным растворам, мы можем воспользоваться уравнением (42) для нахождения моляльной концентрации раствора.

Вычислим предварительно величину понижения температуры кристаллизации раствора по сравнению с чистым растворителем. Поскольку температура кристаллизации чистой воды равна 0°C :

$$\Delta T_{\text{крист}} = T_{\text{крист(р-ля)}} - T_{\text{крист(р-ра)}} = 0^\circ\text{C} - (-1,45^\circ\text{C}) = 1,45^\circ\text{C}$$

С учетом того, что криоскопическая постоянная воды K равна $1,86^\circ\text{C}\cdot\text{кг/моль}$, получим:

$$C_m = \frac{\Delta T_{\text{крист}}}{K} = \frac{1,45^\circ\text{C}}{1,86^\circ\cdot\text{кг/моль}} \approx 0,780 \text{ моль/кг}$$

Для вычисления молярной массы неэлектролита воспользуемся определением моляльной концентрации (28), предварительно приведя размерность массы растворителя к требуемой ($m_{\text{р-ля}} = 200 \text{ г} = 0,2 \text{ кг}$):

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{C_m \cdot m_{\text{р-ля}}} = \frac{5 \text{ г}}{0,78 \text{ моль/кг} \cdot 0,2 \text{ кг}} \approx 32 \text{ г/моль}$$

Пример 10

Давление водяного пара при 25,44 °С равно 24,39 мм рт. ст. На сколько понизится давление водяного пара над 30%-ным раствором глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при данной температуре?

Решение. Для нахождения величины понижения давления пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита воспользуемся законом Рауля. Для этого переведем массовую долю глюкозы в ее мольную долю. Из условия задачи следует, что в 100 г раствора содержится 30 г глюкозы. Молярная масса глюкозы равна:

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16 = 180 \text{ г/моль}$$

Найдем количество моль глюкозы в растворе:

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{30 \text{ г}}{180 \text{ г/моль}} \approx 0,167 \text{ моль}$$

Содержание воды в 100 г данного раствора составляет 70 г. Зная, что молярная масса воды равна 18 г/моль, найдем количество моль воды в растворе:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{70 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} \approx 3,889 \text{ моль}$$

Отсюда мольная доля глюкозы в растворе равна:

$$x(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,167 \text{ моль}}{0,167 \text{ моль} + 3,889 \text{ моль}} \approx 0,0412$$

Вычислим величину понижения давления водяного пара над раствором глюкозы на основании закона Рауля (39):

$$\Delta p = p^\circ x(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 24,39 \text{ мм рт.ст.} \cdot 0,0412 \approx 1,00 \text{ мм рт.ст.}$$

3.2. Экспериментальная часть

ЗАДАЧИ: экспериментальным путем оценить тепловые эффекты различных физико-химических процессов, освоить приемы приготовления пересыщенных растворов, исследовать процессы

образования и разрушения кристаллогидратов, опробовать криоскопический метод определения молекулярной массы неэлектролита.

Реактивы

Вещество	Концентрация (для растворов)	Примечание
вода дистиллированная		в том числе во флаконе-капельнице
изопропиловый спирт		абсолютизированный
лед		для охлаждающей смеси
<i>Кристаллические вещества</i>		
бура		
гидроксид натрия		
медный купорос		
мочевина		
нитрат аммония		
поваренная соль		для охлаждающей смеси
хлорид кобальта(II)		безводный
<i>Растворы кислот</i>		
соляная	2н.	
<i>Растворы оснований</i>		
гидроксид натрия	2н.	

Оборудование и материалы (на одно рабочее место)

Наименование	Характеристика	Количество, шт.
набор пробирок в штативе		1
химический стакан с крышкой с отверстием для термометра	100 мл	1
мерный цилиндр	50 мл	1
кристаллизатор		1
стеклянная палочка		2
термометр	диапазон измерения 0–50 °С	1
термометр	диапазон измерения –10–20 °С	1
фарфоровый тигель низкий	№ 3 по ГОСТ 9147-80	1
фарфоровая ступка с пестиком		1
лапка-держатель для пробирок		1
тигельные щипцы		1

Наименование	Характеристика	Количество, шт.
штатив с лапкой		1
весы электронные	точность $\pm 0,01$ г	1
магнитная мешалка		1
спиртовка		1
муфельная печь		1
защитные очки		1

Рекомендации к оформлению отчета по выполненной работе

В отчете должны быть отражены:

- название работы;
- дата выполнения работы;
- цель работы;
- задачи работы.

По каждому опыту в отдельности требуется:

- указать название опыта;
- описать наблюдаемые явления;
- ответить на поставленные вопросы.

Дополнительно:

- к опытам 2, 3, 4 и 5 – записать уравнения химических реакций;
- к опыту 7 – привести расчет молярной массы неэлектролита с указанием ошибки определения.

Опыт № 1. Теплота растворения

В две пробирки налейте дистиллированную воду на 1/4 их объема и измерьте температуру воды. В одной пробирке растворите два микрошпателя кристаллического нитрата аммония, а в другой – столько же кристаллического гидроксида натрия в виде мелких кусочков. Перемешайте растворы стеклянными палочками и измерьте их температуру, следя за тем, чтобы шарик термометра при измерениях находился в растворе, но не касался стенок пробирки. Сделайте вывод о тепловых эффектах растворения данных веществ. Объясните наблюдаемые явления с точки зрения происходящих при растворении процессов.

Опыт № 2. Теплота гидратации

В две сухие пробирки внесите по два микрошпателя измельченного медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Содержимое одной из пробирок нагрейте над пламенем спиртовки, используя лапку-держатель для пробирок (**работать в защитных очках!**), с целью обезвоживания медного купороса до полного перехода голубого цвета кристаллов в светло-серый. Охладите пробирку с обезвоженной солью до комнатной температуры. Затем налейте в обе пробирки одинаковое количество дистиллированной воды и растворите соли при перемешивании стеклянными палочками. Измерьте температуру растворов в обеих пробирках. Объясните различие тепловых эффектов при растворении безводной соли и ее кристаллогидрата.

Опыт № 3. Теплота нейтрализации

Налейте в пробирку 2 мл соляной кислоты и измерьте температуру кислоты. Затем прилейте в пробирку равный объем раствора гидроксида натрия и осторожно, но быстро перемешайте раствор стеклянной палочкой. Измерьте температуру полученного раствора. Объясните наблюдаемые явления.

Опыт № 4. Определение формулы кристаллогидрата

Возьмите фарфоровый тигель тигельными щипцами и поместите его в нагретую до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ муфельную печь на две минуты (**работать в защитных очках!**), после чего выньте тигель при помощи тигельных щипцов и охладите его на воздухе. Отвесьте на весах 2–2,5 г медного купороса, перенесите его в ступку и разотрите в тонкий порошок. Взвесьте пустой тигель, а затем – тигель с медным купоросом. Прокаливайте медный купорос в течение 8–10 минут в муфельной печи при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего выньте тигель из печи и дайте ему остыть. Взвесьте остывший тигель. Вновь прокалите тигель в течение 4–5 минут, после чего охладите и взвесьте его. Если при повторном взвешивании масса не изменилась, можно перейти к обработке результатов эксперимента. Если значение массы, полученное при повторном взвешивании, отличается от предыдущего значения, повторяйте процедуру до тех пор, пока масса не перестанет изменяться.

На основании выполненных измерений произведите необходимые вычисления и установите простейшую формулу данного кристаллогидрата.

Опыт № 5. Исследование гидратации ионов

В две пробирки поместите по два микрошпателя безводного хлорида кобальта(II) и отметьте цвет безводной соли. В одну пробирку добавьте 1 мл изопропилового спирта, а в другую – равный объем дистиллированной воды. Наблюдайте окраску полученных растворов. Нагрейте водный раствор хлорида кобальта(II) над пламенем спиртовки (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок, и наблюдайте за изменением цвета раствора. Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения протекающих процессов с учетом того, что при комнатной температуре ионы кобальта(II) образуют преимущественно гексагидраты розового цвета, а при повышенных температурах – тетра-, ди- и моногидраты в зависимости от температуры раствора, имеющие окраску от персиковой до сине-фиолетовой.

Опыт № 6. Кристаллизация из пересыщенного раствора

Наполните сухую пробирку до 1/5 ее объема кристаллами тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Смочите соль пятью каплями дистиллированной воды. Нагрейте содержимое пробирки над пламенем спиртовки (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок, до полного растворения соли. Полученный раствор охладите на воздухе до комнатной температуры. Отметьте отсутствие кристаллизации. В охлажденный раствор буры бросьте маленький кристаллик этой соли. Наблюдайте кристаллизацию. Объясните наблюдаемые явления.

Опыт № 7. Определение молярной массы неэлектролита криоскопическим методом

Возьмите навеску мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ массой около 1 г с точностью $\pm 0,01$ г. Отмерьте мерным цилиндром ровно 30 мл дистиллированной воды, перелейте ее в химический стакан емкостью

100 мл и растворите в ней взятую навеску мочевины при перемешивании на магнитной мешалке.

Приготовьте в кристаллизаторе охлаждающую смесь из мелких кусочков льда и поваренной соли. Поместите стакан с раствором мочевины в охлаждающую смесь и накройте его крышкой с отверстием для термометра. Термометр с диапазоном измерения -10 – 20 °C закрепите в лапке штатива и опустите в стакан так, чтобы шарик термометра был полностью погружен в раствор.

Наблюдайте за понижением температуры раствора в стакане, перемешивая раствор при помощи магнитной мешалки. Определите температуру замерзания раствора по появлению первых кристаллов льда. Найдите понижение температуры замерзания раствора относительно температуры замерзания чистой воды.

Используя закон Рауля (42), вычислите молярную массу мочевины. Зная, что истинное значение молярной массы мочевины $60,07$ г/моль, найдите абсолютную и относительную ошибки определения.

4. Растворы электролитов

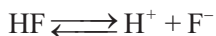
ЦЕЛЬ: сформировать представление об электролитической диссоциации как о физико-химическом процессе, ознакомиться с процессами, протекающими в водных растворах электролитов.

4.1. Теоретическая часть

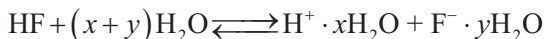
ЗАДАЧИ: изучить свойства растворов сильных и слабых электролитов, особенности протекания химических реакций в растворах электролитов, научиться составлять уравнения реакций ионного обмена в ионно-молекулярной форме, выполнять расчеты количественных характеристик процесса диссоциации.

4.1.1. Электролитическая диссоциация

Электролитами называют вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. Согласно теории электролитической диссоциации С. Аррениуса, в растворах под действием полярных молекул растворителя электролиты самопроизвольно распадаются на ионы; этот процесс называется электролитической диссоциацией. Так как суммы положительных и отрицательных зарядов образующихся при этом ионов равны, раствор электролита в целом электронейтрален. Количество ионов каждого знака определяется стехиометрическими индексами в формуле электролита. Диссоциация – процесс обратимый: наряду с распадом молекул на ионы протекает процесс соединения ионов – ассоциация:

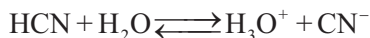
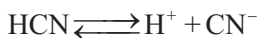


Строго говоря, результатом электролитической диссоциации в растворах является образование сольватированных (в случае водных растворов – гидратированных) заряженных частиц:



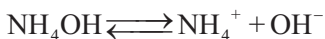
К электролитам относятся кислоты, основания и соли, т. е. вещества, образованные ионными или ковалентными сильнополярными связями.

Кислоты, с точки зрения теории электролитической диссоциации, представляют собой сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе из положительных ионов только ионы водорода H^+ , точнее ионы гидроксония H_3O^+ :



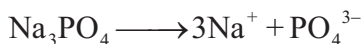
По способности к диссоциации в водном растворе кислоты подразделяют на сильные (HI , HBr , HCl , $HSCN$, HNO_3 , H_2SO_4 , $H_2S_2O_3$, H_2SeO_4 , H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$, $HClO_4$, $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3 , $HMnO_4$ и некоторые другие) и слабые (например: H_2SO_3 , HNO_2 , H_2CO_3 , HCN , H_2S).

Основаниями, согласно теории электролитической диссоциации, являются сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе из отрицательных ионов только гидроксид-ионы OH^- :



По способности к диссоциации основания подразделяют на сильные ($LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $FrOH$, $TlOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Ra(OH)_2$) и слабые (например, NH_4OH , $Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$).

Соли теории электролитической диссоциации рассматривает как сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе катионы металлов (или ионы аммония) и анионы кислотных остатков. Большинство солей в водных растворах диссоциирует практически нацело:



Исключения составляют некоторые соли ртути: $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(CN)_2$, $Hg(SCN)_2$.

Количественной характеристикой электролитической диссоциации служит степень диссоциации α , равная отношению числа молекул $N_{\text{дисс}}$, распавшихся на ионы, к общему числу молекул N электролита, введенных в раствор; она измеряется в долях единицы или в процентах:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N} (\times 100\%) \quad (45)$$

На практике удобнее использовать иное, равнозначное уравнение:

$$\alpha = \frac{C_{M \text{ дисс.}}}{C_M} (\times 100\%), \quad (46)$$

где $C_{M \text{ дисс.}}$ – молярная концентрация растворенного вещества, подвергшегося электролитической диссоциации, C_M – общая молярная концентрация растворенного вещества.

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации раствора и температуры. По величине степени диссоциации электролиты подразделяют на слабые ($\alpha < 3\%$), средней силы ($3\% \leq \alpha \leq 30\%$) и сильные ($\alpha > 30\%$), при этом все указанные значения α относятся к 0,1н. растворам. К сильным электролитам относятся практически все соли, а также сильные кислоты и основания.

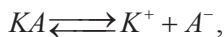
Исходя из определения степени диссоциации (46) можно найти концентрацию ионов электролита в его растворе по формуле:

$$C_{M(\text{иона})} = C_{M(\text{эл-та})} \cdot \alpha \cdot x, \quad (47)$$

где $C_{M(\text{эл-та})}$ – молярная концентрация электролита, α – степень его диссоциации, выраженная в долях единицы, x – число ионов данного вида, образующихся при диссоциации молекулы электролита.

4.1.2. Растворы слабых электролитов

Диссоциация слабого электролита – процесс в значительной мере обратимый. Важнейшей характеристикой слабого электролита является константа его диссоциации K_d , показывающая отношение произведения равновесных молярных концентраций ионов в растворе слабого электролита к равновесной молярной концентрации его недиссоциированных молекул. В простейшем случае при растворении слабого электролита состава KA в растворе устанавливается равновесие



константа которого задается уравнением:

$$K_d = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} \quad (48)$$

Константа диссоциации – величина постоянная при данной температуре и не зависит от концентрации раствора электролита. Она

определяется природой растворенного вещества и растворителя. Чем меньше величина константы диссоциации, тем более слабым электролитом является данное вещество.

Уравнение связи между степенью диссоциации слабого электролита и его константой диссоциации называется законом разбавления Оствальда и имеет вид:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 C_{\text{М}}}{1 - \alpha}, \quad (49)$$

где $C_{\text{М}}$ – молярная аналитическая концентрация раствора электролита (под аналитической концентрацией понимают общую исходную концентрацию вещества в растворе без учета долевого распределения его конкретных форм).

В случае очень слабых электролитов, для которых $\alpha \ll 1$, можно использовать упрощенную форму закона разбавления Оствальда:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 C_{\text{М}} \quad (50)$$

или:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{М}}}} \quad (51)$$

Согласно уравнению (51) степень электролитической диссоциации с разбавлением раствора увеличивается.

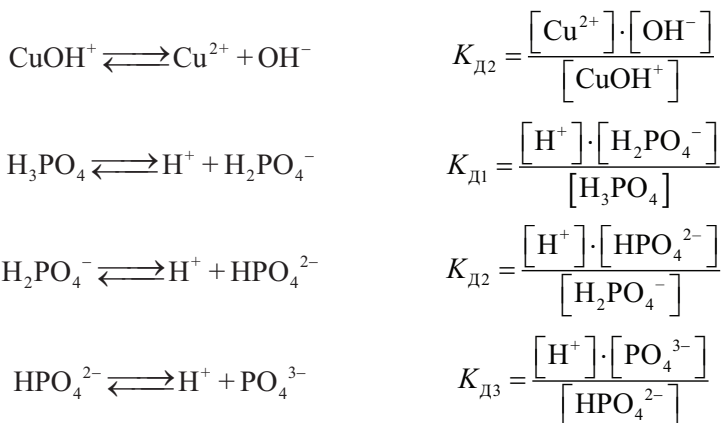
Необходимо иметь в виду, что расчеты по уравнениям (50–51) приводят к удовлетворительным результатам только при условии, что концентрация электролита в сто и более раз больше константы его диссоциации:

$$\frac{C_{\text{М}}}{K_{\text{д}}} \geq 100$$

В противном случае следует использовать закон разбавления Оствальда в его полной форме (49).

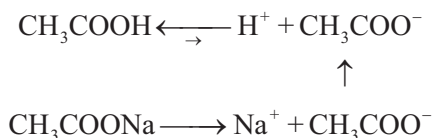
В растворах многоосновных кислот и многокислотных оснований устанавливаются ступенчатые равновесия, отвечающие последовательным ступеням диссоциации, каждая из которых характеризуется своей константой диссоциации, например:



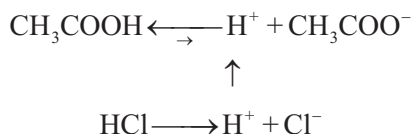


Значения констант диссоциации некоторых кислот и оснований в водных растворах при 25 °С приведены в Приложении 5.

Равновесие электролитической диссоциации смещается при изменении условий в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна. Введение в раствор электролита одноименных ионов (ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) приводит к уменьшению степени диссоциации данного электролита. Подобное смещение равновесия диссоциации будет наблюдаться, например, если к раствору слабой кислоты добавить растворимую соль той же кислоты вследствие увеличения концентрации анионов кислотного остатка в растворе:



Аналогичным образом, если к раствору слабой кислоты добавить некоторое количество сильной кислоты, равновесие диссоциации слабой кислоты сместится в сторону недиссоциированной формы за счет увеличения концентрации ионов водорода в растворе:



4.1.3. Растворы сильных электролитов

В растворах сильных электролитов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика: вблизи каждого иона находятся преимущественно ионы с противоположным зарядом, образующие ионную атмосферу. В связи с этим все свойства электролита, зависящие от числа ионов, проявляются слабее, чем следовало бы ожидать при полной диссоциации электролита на не взаимодействующие между собой частицы. Поэтому, экспериментально определяя степень диссоциации сильного электролита, получают так называемую кажущуюся степень диссоциации α' , с поправкой на межионное взаимодействие. При этом чем выше концентрация раствора, тем в большей степени проявляется взаимодействие ионов, и тем меньше кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Для растворов сильных электролитов константа диссоциации, выраженная через равновесные концентрации частиц, утрачивает физический смысл, так как концентрация недиссоциированных молекул электролита стремится к нулю.

Для описания состояния ионов в растворе сильного электролита используют активность (a , моль/л) – условную (эффективную) концентрацию ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах:

$$a = f \cdot C_M, \quad (52)$$

где f – безразмерный коэффициент активности иона, C_M – молярная концентрация иона, моль/л. Активность всегда меньше концентрации, однако в очень разбавленных растворах значения активности и концентрации достаточно близки. Поэтому для проведения оценочных расчетов в случае очень разбавленных растворов активности можно заменять концентрациями.

Приближенно можно считать, что в разбавленных растворах коэффициент активности иона в данном растворителе зависит только от заряда иона z и ионной силы раствора I , которая определяется как полусумма произведений молярной концентрации каждого иона, присутствующего в растворе, на квадрат его заряда:

$$I = \frac{1}{2} (C_{M1} z_1^2 + C_{M2} z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k (C_{Mi} z_i^2) \quad (53)$$

Ионная сила раствора является важной количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий

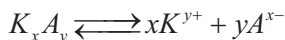
в растворах электролитов. Зная ионную силу раствора, можно вычислить коэффициент активности иона по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\lg f = -0,51 \cdot z^2 \sqrt{I} \quad (54)$$

4.1.4. Коллигативные свойства растворов электролитов

Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества в растворе возрастает по сравнению с раствором неэлектролита той же концентрации. Поэтому коллигативные свойства – свойства, зависящие от общего числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества, проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в равных им по концентрации растворах неэлектролитов. Число, показывающее, во сколько раз в результате электролитической диссоциации возрастает общее число частиц электролита в растворе по сравнению с исходным числом его молекул, называется изотоническим коэффициентом i .

Выведем в общем виде уравнение связи между степенью диссоциации α электролита $K_x A_y$ и изотоническим коэффициентом:



Пусть исходное число молекул электролита в растворе равно N_0 . К моменту установления равновесия в данной системе диссоциирует $(\alpha \cdot N_0)$ молекул электролита. Следовательно, с учетом стехиометрии данного процесса, число ионов каждого вида N в растворе будет равно:

$$N(K^{y+}) = x \cdot \alpha \cdot N_0$$

$$N(A^{x-}) = y \cdot \alpha \cdot N_0$$

Исходя из определения изотонического коэффициента запишем:

$$\begin{aligned} i &= \frac{(1-\alpha) \cdot N_0 + x \cdot \alpha \cdot N_0 + y \cdot \alpha \cdot N_0}{N_0} = \frac{(1-\alpha) \cdot N_0 + \alpha \cdot N_0 (x+y)}{N_0} = \\ &= \frac{(1-\alpha) \cdot N_0 + k \cdot \alpha \cdot N_0}{N_0} = 1 - \alpha + k \cdot \alpha \end{aligned} \quad (55)$$

где $k = x + y$ – суммарное число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита.

Выполнив алгебраическое преобразование выражения (55), получим:

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1} \quad (56)$$

Изотонический коэффициент как поправка на увеличение числа частиц растворенного вещества в растворе вследствие его диссоциации должен учитываться при расчете коллигативных свойств растворов. Так, уравнения (36), (41) и (42) применительно к растворам электролитов будут иметь вид:

$$\pi = iC_M RT \quad (57)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEC_m \quad (58)$$

$$\Delta T_{\text{крист}} = iKC_m \quad (59)$$

Математическое выражение закона Рауля (40) для растворов электролитов примет вид:

$$\frac{\Delta p}{p^\circ} = \frac{i \cdot n_2}{n_1 + i \cdot n_2}, \quad (60)$$

где n_1 и n_2 – количества моль растворителя и растворенного вещества соответственно.

Таким образом, определив экспериментальным путем величины осмотического давления, понижения температуры кристаллизации и т. п., можно найти значение изотонического коэффициента и вычислить таким образом степень диссоциации электролита в данном растворе. При этом следует иметь в виду, что в случае сильных электролитов найденное таким способом значение степени диссоциации выражает лишь кажущуюся степень диссоциации α' .

4.1.5. Реакции ионного обмена в растворах электролитов

В растворах электролитов реакции протекают между ионами и называются поэтому ионообменными реакциями. Для отображения сущности реакций в растворах электролитов используют ионно-молекулярные уравнения, которые демонстрируют, какие именно частицы участвуют в том или ином химическом превращении. Для простоты такие уравнения часто называют ионными. При составлении ионно-молекулярных уравнений сильные хорошо растворимые

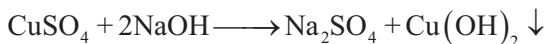
в воде электролиты записывают в виде отдельных составляющих их ионов, а малодиссоциирующие вещества: слабые электролиты, сложные ионы, в том числе комплексные, а также малорастворимые соединения и газы, – в молекулярной форме.

Согласно принципу Ле Шателье-Брауна химические реакции могут протекать практически необратимо при удалении из реакционной смеси одного или нескольких продуктов реакции, иначе говоря, в направлении связывания ионов. Существует три формы связывания ионов:

- образование малорастворимых соединений;
- образование летучих соединений;
- образование малодиссоциированных соединений.

Рассмотрим ряд соответствующих примеров.

Образование малорастворимых соединений. В этом случае, чем менее растворимо при данных условиях образовавшееся соединение, тем в большей степени равновесие смещается в направлении его образования. Например:



(молекулярное уравнение)

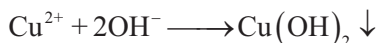


(полное ионно-молекулярное уравнение)

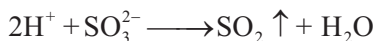
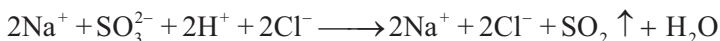
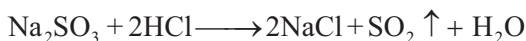
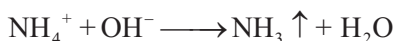
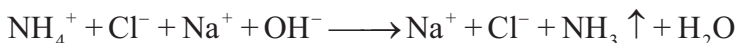
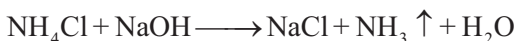


(сокращенное ионно-молекулярное уравнение)

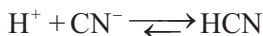
На основании сокращенного ионно-молекулярного уравнения можно сделать вывод, что данная реакция сводится к связыванию ионов меди гидроксид-ионами с образованием малорастворимого соединения – гидроксида меди(II). При этом не имеет принципиального значения, из растворов каких сильных хорошо растворимых электролитов происходят эти ионы. Например, взаимодействие между нитратом меди(II) и гидроксидом бария сводится к тому же самому процессу:



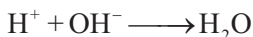
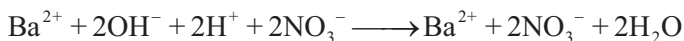
Образование летучих соединений. В тех случаях, когда образующиеся соединения представляют собой газы, в частности, H_2S , или неустойчивые соединения, разлагающиеся с образованием газообразных продуктов (например, H_2CO_3 , H_2SO_3 , NH_4OH), реакции протекают необратимо при условии удаления образующихся газов из сферы реакции:



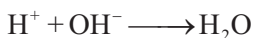
Образование малодиссоциированных соединений: воды, слабых кислот и оснований, комплексных ионов. Гомогенные равновесия, которые при этом устанавливаются, значительно смещены вправо, и тем в большей степени, чем менее диссоциирован образовавшийся электролит, т. е. чем меньше константа его диссоциации:



Реакции нейтрализации протекают необратимо только в случае нейтрализации сильных кислот сильными основаниями, например:



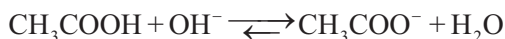
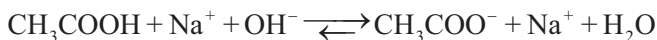
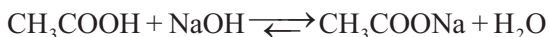
Необратимость таких реакций обусловлена тем, что в подобных системах единственным малодиссоциированным соединением является вода. Уравнения реакций в этом случае сводятся к единой сокращенной ионно-молекулярной форме:



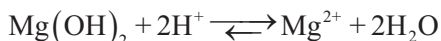
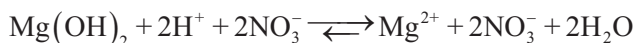
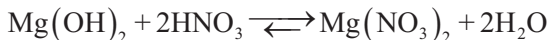
При этом если количества взаимодействующих кислоты и основания строго эквивалентны, среда раствора становится нейтральной.

В случаях нейтрализации

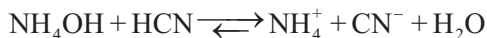
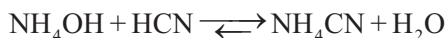
- слабой кислоты сильным основанием:



- слабого основания сильной кислотой:

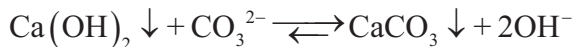
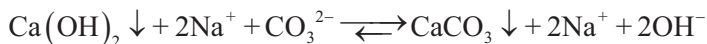
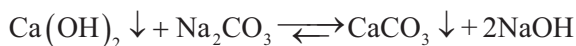


- слабой кислоты слабым основанием:



равновесия также в значительной степени смещены вправо, в сторону образования воды, но не полностью, так как в таких системах вода является не единственным малодиссоциирующим веществом.

В тех случаях, когда малорастворимые или малодиссоциированные соединения имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых или наименее диссоциированных соединений:



В приведенном примере равновесие смещено в направлении образования карбоната кальция, так как его растворимость значительно меньше растворимости гидроксида кальция (14 мг/л и 165 мг/л соответственно).

4.1.6. Задания для самоконтроля

1. В 1 л раствора содержится один моль хлорида кальция, степень диссоциации которого составляет 85%. Сколько граммов электролита диссоциировало на ионы?

2. В 700 мл раствора содержится два моль серной кислоты, степень диссоциации которой составляет 75%. Сколько граммов электролита диссоциировало на ионы?

3. В 2 л раствора ортофосфата калия содержится в виде ионов 1 г калия. Вычислите молярную и нормальную концентрации этого раствора.

4. Определите молярную концентрацию раствора хлорида алюминия, концентрация хлорид-ионов в котором равна 0,15М, считая диссоциацию электролита полной.

5. Определите молярную концентрацию раствора сульфата натрия, концентрация ионов натрия в котором равна 0,01М, считая диссоциацию электролита полной.

6. Определите молярную концентрацию сульфат-ионов в 0,03н. растворе сульфата железа(III), считая диссоциацию электролита полной.

7. Определите молярную концентрацию нитрат-ионов в 0,01н. растворе нитрата хрома(III), считая диссоциацию электролита полной.

8. Вычислите молярные концентрации всех частиц растворенного вещества, содержащихся в водных растворах перечисленных ниже веществ при 25 °С:

Вещество	C_M моль/л	Вещество	C_M моль/л
1) гидроксид аммония	0,01	6) хлорноватистая кислота	0,03
2) бромноватистая кислота	0,005	7) азотистая кислота	0,2
3) муравьиная кислота	0,015	8) азидоводород	0,004
4) циановодород	0,002	9) фтороводород	0,5
5) уксусная кислота	0,1	10) иодноватистая кислота	0,0001

9. При какой молярной концентрации раствора степень диссоциации азотистой кислоты при 25 °С будет равна 0,2?

10. В 0,1М растворе при 25 °С степень диссоциации уксусной кислоты равна $1,34 \cdot 10^{-2}$. При какой молярной концентрации муравьиной кислоты ее степень диссоциации будет такой же?

11. Степень диссоциации муравьиной кислоты в 0,2М растворе при некоторой температуре равна 0,03. Вычислите константу диссоциации кислоты при данной температуре.

12. Степень диссоциации гидроксида бария в 0,1М растворе равна 0,69. Вычислите молярные концентрации ионов бария и гидроксид-ионов в этом растворе.

13. Во сколько раз при 25 °С концентрация ионов водорода в 0,1н. растворе фтороводородной кислоты больше, чем в растворе циановодородной кислоты такой же концентрации?

14. Вычислите степень диссоциации ортоборной кислоты по первой ступени в 0,01н. растворе при 25 °С. При какой молярной концентрации раствора степень диссоциации кислоты возрастет в два раза?

15. Вычислите молярные концентрации ионов H^+ , HS^- и S^{2-} в 0,1М водном растворе сероводорода при 25 °С.

16. Вычислите молярные концентрации ионов H^+ , HSO_3^- и SO_3^{2-} в 0,1н. растворе сернистой кислоты при 25 °С.

17. Вычислите молярные концентрации ионов H^+ , $HTeO_3^-$ и TeO_3^{2-} в 0,01н. растворе теллуристой кислоты при 25 °С.

18. Вычислите значения активностей ионов в растворах, полученных при попарном смешивании указанных растворов:

Раствор № 1			Раствор № 2		
Электролит	Объем	Концентрация	Электролит	Объем	Концентрация
$Ba(OH)_2$	50 мл	0,05н.	$BaCl_2$	150 мл	0,01М
HCl	100 мл	0,015М	H_2SO_4	100 мл	0,1н.
$FeCl_3$	250 мл	0,1М	HCl	350 мл	0,15М
$MgSO_4$	1 л	0,05М	H_2SO_4	2 л	0,01М
$Pb(NO_3)_2$	15 мл	0,01н.	$Al(NO_3)_3$	45 мл	0,1М

19. Вычислите значения активностей ионов в 0,1%-ном растворе хлорида железа(III). Плотность раствора примите равной 1 г/мл.

20. Концентрация нитрат-ионов в растворе нитрата свинца(II) равна 2,232 г/л. Вычислите молярную концентрацию раствора, если известно, что кажущаяся степень диссоциации этой соли в данном растворе составляет 72%.

21. Вычислите кажущуюся степень диссоциации хлорида никеля(II) в 0,08М растворе, если молярная концентрация хлорид-ионов в растворе равна 0,152 моль/л.

22. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соляной кислоты в 0,1М растворе, если молярная концентрация ионов водорода в растворе равна 0,087 моль/л.

23. Вычислите концентрацию катионов и анионов в 1,2М растворе сульфата хрома(III), если кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна 0,64.

24. Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия в 0,1н. растворе равна 0,8. Чему равно осмотическое давление этого раствора при 17 °С?

25. При 100 °С давление насыщенного пара над раствором, содержащим 0,05 моль сульфата натрия в 450 г воды, равно 100,8 кПа. Определите кажущуюся степень диссоциации сульфата натрия в данном растворе.

26. Сколько граммов глицерина $C_3H_8O_3$ должно содержаться в 1 л раствора, чтобы он был изотоничен 1н. раствору азотной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,82?

27. Сколько граммов сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ должно содержаться в 5 л раствора, чтобы он был изотоничен 0,01н. раствору хлорида бария, степень диссоциации соли в котором равна 0,88?

28. Раствор, содержащий 33,2 г нитрата бария в 300 мл воды, кипит при 100,466 °С. Найдите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

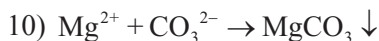
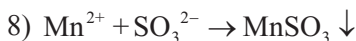
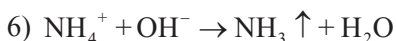
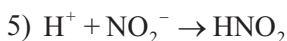
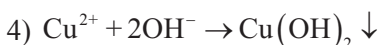
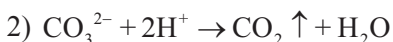
29. Вычислите кажущуюся степень диссоциации серной кислоты в ее 0,01н. растворе, изотоничном раствору, в 5 л которого содержится 22 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

30. Давление насыщенного пара над раствором, содержащим 16,72 г нитрата кальция в 250 г воды, составляет 14,28 мм рт.ст. при 17 °С. Вычислите кажущуюся степень диссоциации нитрата кальция в растворе, если известно, что давление насыщенного пара воды при той же температуре составляет 14,53 мм рт.ст.

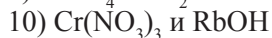
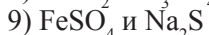
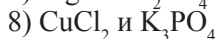
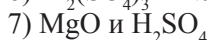
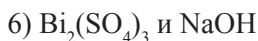
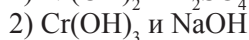
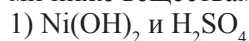
31. Давление насыщенного пара над 4%-ным раствором хлорида калия при 20 °С составляет 17,23 мм рт.ст. Давление насыщенного пара воды при той же температуре равно 17,54 мм рт.ст. Вычислите осмотическое давление раствора при 20 °С, зная, что его плотность равна 1,026 г/мл.

32. Водный раствор нитрата калия, содержащий 8,44% соли, кипит при температуре на 0,797 °С выше по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Вычислите кажущуюся степень диссоциации нитрата калия в растворе.

33. Напишите по два разных молекулярных уравнения к каждому из приведенных ниже сокращенных ионно-молекулярных уравнений:



34. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнения реакций между перечисленными ниже веществами:



- 11) MgSO_4 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- 12) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$
- 13) H_3PO_4 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
- 14) $\text{Be}(\text{OH})_2$ и NaOH
- 15) SrBr_2 и H_2SO_4

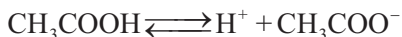
- 16) CdF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$
- 17) HF и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- 18) RbOH и HIO_3
- 19) $\text{Sc}(\text{SCN})_3$ и H_2SO_4
- 20) $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$ и RbOH

4.1.7. Примеры решения задач

Пример 1

Вычислите концентрации всех частиц растворенного вещества, содержащихся в 1 л 0,01М раствора уксусной кислоты при 25 °С.

Решение. Запишем уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Уксусная кислота – слабый электролит, поэтому в ее водном растворе присутствуют частицы трех видов: ионы водорода, ацетат-ионы и недиссоциированные молекулы кислоты. Для того чтобы вычислить концентрации этих частиц, определим степень диссоциации кислоты в данном растворе на основании закона разбавления Оствальда. Поскольку в рассматриваемом примере выполняется условие:

$$\frac{C_M}{K_D} = \frac{0,01}{1,8 \cdot 10^{-5}} > 100,$$

мы можем воспользоваться приближенным уравнением (51); величину константы диссоциации уксусной кислоты при 25 °С найдем в Приложении 5:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D(\text{CH}_3\text{COOH})}{C_M(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,01}} \approx 0,04$$

В результате диссоциации из одной молекулы уксусной кислоты образуется один ион водорода и один ацетат-ион, следовательно, концентрации этих ионов будут одинаковы. Найдем эти концентрации с учетом степени диссоциации кислоты:

$$\begin{aligned} C_M(\text{H}^+) &= C_M(\text{CH}_3\text{COO}^-) = C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \alpha = \\ &= 0,01 \text{ моль/л} \cdot 0,04 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

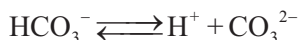
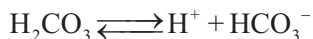
Концентрация недиссоциированных молекул уксусной кислоты C_M^* определяется как разность ее исходной концентрации C_M и концентрации образовавшихся в результате ее диссоциации ионов:

$$C_M^*(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) - C_M(\text{H}^+) = \\ = (0,01 - 4 \cdot 10^{-4}) \text{ моль/л} = 0,0096 \text{ моль/л}$$

Пример 2

Вычислите концентрации ионов H^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} в 0,1М растворе угольной кислоты при 25 °С.

Решение. Запишем уравнения диссоциации угольной кислоты по двум ступеням:



Из этих уравнений следует, что ионы водорода образуются при диссоциации угольной кислоты как по первой, так и по второй ступени, в то время как гидрокарбонат-ионы HCO_3^- образуются только в процессе диссоциации по первой ступени, а карбонат-ионы CO_3^{2-} – только по второй.

Запишем выражения для ступенчатых констант диссоциации угольной кислоты и найдем их значения в Приложении 5:

$$K_{\text{д1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{\text{д2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

Поскольку константа диссоциации по второй ступени значительно меньше константы диссоциации по первой ступени, допустимо пренебречь диссоциацией кислоты по второй ступени и считать, что ионы водорода образуются только при диссоциации по первой ступени, т. е.:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

Так как угольная кислота – слабая, и константа ее диссоциации даже по первой ступени незначительна, можно приближенно считать, что основная часть молекул находится в растворе в недиссоциированной форме, т. е.:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx C_M(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ моль/л},$$

где $C_M(\text{H}_2\text{CO}_3)$ – исходная молярная концентрация кислоты, известная из условия задачи.

Вычислим концентрации ионов водорода и гидрокарбонат-ионов исходя из выражения для $K_{\text{д1}}$:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &\approx [\text{HCO}_3^-] = \sqrt{K_{\text{д1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot C_M(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \\ &= \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} \approx 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Концентрацию карбонат-ионов найдем из выражения для $K_{\text{д2}}$. Так как

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-],$$

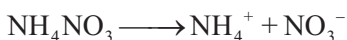
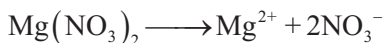
можно приближенно считать, что:

$$[\text{CO}_3^{2-}] \approx K_{\text{д2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Пример 3

Вычислите активность ионов в растворе, полученном при смешивании 200 мл 0,1М раствора нитрата магния и 100 мл 0,01М раствора нитрата аммония.

Решение. В рассматриваемом растворе присутствуют ионы трех видов Mg^{2+} , NH_4^+ и NO_3^- , образующиеся при диссоциации данных электролитов:



Из условия задачи нам известны только исходные концентрации растворов электролитов, однако при сливании этих растворов суммарный объем увеличивается, что приводит к уменьшению концентраций солей в растворе. Вычислим молярные концентрации солей в полученном растворе с учетом разбавления. Поскольку объем полученного раствора равен 300 мл, то:

$$\begin{aligned} C_M^*(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) &= \frac{200 \text{ мл}}{300 \text{ мл}} \cdot C_M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = \\ &= \frac{2}{3} \cdot 0,1 \text{ моль/л} \approx 0,067 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

$$C_M^*(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{100 \text{ мл}}{300 \text{ мл}} \cdot C_M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \\ = \frac{1}{3} \cdot 0,01 \text{ моль/л} \approx 0,0033 \text{ моль/л},$$

где C_M – концентрации солей в исходных растворах, C_M^* – концентрации солей в полученном растворе.

Данные электролиты – сильные, поэтому условно можно принять, что их диссоциация протекает полностью, т. е. степень диссоциации $\alpha = 1$. Следовательно, с учетом стехиометрических коэффициентов можно записать:

$$C_M(\text{Mg}^{2+}) = C_M^*(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,067 \text{ моль/л}$$

$$C_M(\text{NH}_4^+) = C_M^*(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,0033 \text{ моль/л}$$

$$C_M(\text{NO}_3^-) = 2 \cdot C_M^*(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) + C_M^*(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \\ = 2 \cdot 0,067 + 0,0033 \approx 0,137 \text{ моль/л}$$

Для того чтобы перейти от концентраций к активностям, предварительно необходимо вычислить коэффициенты активностей ионов f . Приближенно можно считать, что в разбавленных растворах коэффициент активности иона в данном растворителе зависит только от заряда иона z и ионной силы раствора I . Вычислим ионную силу раствора на основании уравнения (53):

$$I = \frac{1}{2} (C_M(\text{Mg}^{2+}) \cdot z^2(\text{Mg}^{2+}) + C_M(\text{NH}_4^+) \cdot z^2(\text{NH}_4^+) + \\ + C_M(\text{NO}_3^-) \cdot z^2(\text{NO}_3^-)) = \frac{1}{2} (0,067 \cdot 4 + 0,0033 \cdot 1 + 0,137 \cdot 1) \approx 0,204$$

Вычислим значения коэффициентов активности ионов по уравнению Дебая-Хюккеля (54). Для однозарядных ионов NH_4^+ и NO_3^- :

$$\lg f_{\pm 1} = -0,51 \cdot 1^2 \sqrt{0,204} \approx -0,230$$

$$f_{\pm 1} \approx 0,59$$

Для двухзарядного иона Mg^{2+} :

$$\lg f_{\pm 2} = -0,51 \cdot 2^2 \sqrt{0,204} \approx -0,921$$

$$f_{\pm 2} \approx 0,12$$

Зная ионную силу раствора и коэффициенты активности ионов, вычислим на основании уравнения (52) величины активностей ионов в данном растворе:

$$a(\text{Mg}^{2+}) = f_{\pm 2} \cdot C_M(\text{Mg}^{2+}) = 0,12 \cdot 0,067 \text{ моль/л} \approx 0,08 \text{ моль/л}$$

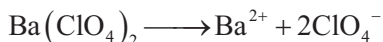
$$a(\text{NH}_4^+) = f_{\pm 1} \cdot C_M(\text{NH}_4^+) = 0,59 \cdot 0,0033 \text{ моль/л} \approx 0,0019 \text{ моль/л}$$

$$a(\text{NO}_3^-) = f_{\pm 1} \cdot C_M(\text{NO}_3^-) = 0,59 \cdot 0,137 \text{ моль/л} \approx 0,08 \text{ моль/л}$$

Пример 4

Вычислите концентрацию раствора перхлората бария, если концентрация перхлорат-ионов в растворе равна 0,32 моль/л, а кажущаяся степень диссоциации соли составляет 70%.

Решение. Запишем уравнение диссоциации перхлората бария:



Кажущаяся степень диссоциации соли равна 70%; вычислим истинную концентрацию перхлорат-ионов в растворе, обозначив ее через x , исходя из пропорции:

$$0,32 \text{ моль/л} \quad - \quad 70\%$$

$$x \text{ моль/л} \quad - \quad 100\%$$

$$x = \frac{0,32 \cdot 100}{70} \approx 0,457 \text{ моль/л}$$

Как видно из стехиометрических коэффициентов в уравнении диссоциации данной соли, из одного моль перхлората бария образуется два моль перхлорат-ионов, следовательно:

$$C_M(\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2) = \frac{1}{2} C_M(\text{ClO}_4^-) = \frac{1}{2} \cdot 0,457 \text{ моль/л} \approx 0,23 \text{ моль/л}$$

Пример 5

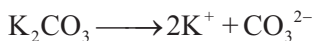
При 0 °С осмотическое давление 0,1н. раствора карбоната калия равно 272,6 кПа. Определите кажущуюся степень диссоциации карбоната калия в данном растворе.

Решение. Карбонат калия – сильный электролит. Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества в растворе возрастает по сравнению с раствором

неэлектролита той же молярной концентрации. Поэтому коллигативные свойства – свойства, зависящие от общего числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества, к которым относятся осмотическое давление, проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в равных им по концентрации растворах неэлектролитов. В таком случае величина осмотического давления раствора определяется законом Вант-Гоффа в форме (57):

$$\pi = iC_M RT,$$

где C_M – молярная концентрация раствора электролита, i – изотонический коэффициент, позволяющий внести поправку на увеличение числа частиц растворенного вещества в растворе вследствие его диссоциации:



Найдем изотонический коэффициент:

$$i = \frac{\pi}{C_M RT} = \frac{272,6}{0,05 \cdot 8,31 \cdot 273} = 2,4$$

Изотонический коэффициент и кажущаяся степень диссоциации сильного электролита в водном растворе α' связаны соотношением:

$$\alpha' = \frac{i-1}{k-1},$$

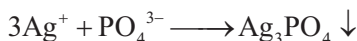
где k – суммарное число ионов, на которые распадается при диссоциации электролит. В случае карбоната калия $k = 3$.

Таким образом, кажущаяся степень диссоциации карбоната калия в данном растворе равна:

$$\alpha' = \frac{2,4-1}{3-1} = 0,7 \text{ (или 70\%)}$$

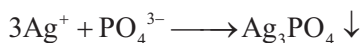
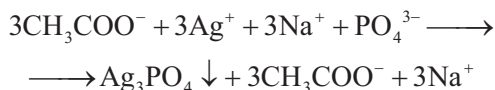
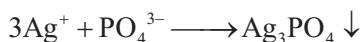
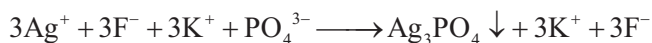
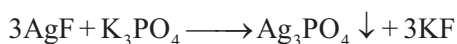
Пример 6

Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



Решение. Из сокращенного ионно-молекулярного уравнения видно, что данная реакция сводится к связыванию ионов серебра

ортофосфат-ионами, приводящему к образованию малорастворимого соединения – ортофосфата серебра, при этом не имеет значения, из каких хорошо растворимых сильных электролитов образуются эти ионы в растворе. Источником ортофосфат-ионов в растворе могли бы служить ортофосфорная кислота и ее соли – ортофосфаты. Но поскольку ортофосфорная кислота – электролит средней силы, в данном случае она не подходит. Источником ионов серебра в растворе могут служить только его соли. Выберем, следовательно, для каждой из реакций по две хорошо растворимые соли, в состав одной из которых входят ионы серебра, а в состав другой – ортофосфат-ионы, например:



4.2. Экспериментальная часть

ЗАДАЧИ: экспериментально изучить влияние различных факторов на химическое равновесие в водных растворах электролитов, рассчитать количественные характеристики диссоциации по экспериментальным данным, экспериментально проверить условия необратимости протекания реакций ионного обмена в растворах электролитов, исследовать поведение некоторых кислотно-основных индикаторов в зависимости от среды раствора, опробовать криоскопический метод определения изотонического коэффициента.

Реактивы

Вещество	Концентрация (для растворов)	Примечание
вода дистиллированная		
лед		для охлаждающей смеси
сахароза	1М	
<i>Кристаллические вещества</i>		
ацетат натрия		тригидрат
поваренная соль		для охлаждающей смеси
хлорид аммония		
цинк		гранулы
<i>Растворы кислот</i>		
азотная	1н.	
серная	1н.	
соляная	1н.	в том числе во флаконе-капельнице
ортофосфорная	3н.	
уксусная	1н.	в том числе во флаконе-капельнице
<i>Растворы оснований</i>		
гидроксид аммония	1н.	в том числе во флаконе-капельнице
гидроксид натрия	1н.	в том числе во флаконе-капельнице
гидроксид натрия	20%	
<i>Растворы солей</i>		
ацетат натрия	1н.	
карбонат натрия	1н.	
нитрат свинца(II)	1н.	
сульфат алюминия	1н.	
сульфат натрия	1н.	
хлорид аммония	1н.	
хлорид натрия	1н.	
хлорид стронция	1н.	
хлорид хрома(III)	1н.	
<i>Индикаторы</i>		
бромтимоловый синий	1%	в диметилформамиде
лакмус	0,5%	в 80–90% этиловом спирте
метиловый оранжевый	0,1%	водный раствор
фенолфталеин	1%	в 80% этиловом спирте

Оборудование и материалы (на одно рабочее место)

Наименование	Характеристика	Количество, шт.
набор пробирок в штативе		1
химический стакан	50 мл	2
термостойкий химический стакан	200–250 мл	1
химический стакан с крышкой с отверстием для термометра	100 мл	1
мерная колба с пробкой	100 мл	6
мерный цилиндр	10 мл	2
мерный цилиндр	15 мл	2
мерный цилиндр	50 мл	1
кристаллизатор		1
стеклянная палочка		1
термометр	диапазон измерения –10–20 °С	1
лапка-держатель для пробирок		1
штатив с лапкой		1
фильтровальная бумага	10×15 см	5
весы электронные	точность ±0,01 г	1
магнитная мешалка		1
pH-метр		1
омметр	диапазон измерения 0–200 кОм	1
металлический электрод		2
спиртовка		1
электрическая плитка		1
защитные очки		1

Рекомендации к оформлению отчета по выполненной работе

В отчете должны быть отражены:

- название работы;
- дата выполнения работы;
- цель работы;
- задачи работы.

По каждому опыту в отдельности требуется:

- указать название опыта;
- записать уравнения всех химических реакций в молекулярной, а также в полной и сокращенной ионно-молекулярной формах;

- назвать продукты реакций;
- описать явления, наблюдаемые при протекании каждой из химических реакций;

• ответить на поставленные вопросы.

Дополнительно:

- к опыту 1 – заполнить таблицу 4;
- к опыту 2 – заполнить таблицу 5, построить для каждого электролита графики зависимости в координатах $\alpha_{\text{рассч.}} - C_M$ и $\alpha_{\text{эксп.}} - C_M$ на миллиметровой бумаге;
- к опыту 4 – вычислить изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации электролита;
- к опыту 6-3 – заполнить таблицу 6.

Опыт № 1. Исследование электропроводности растворов сильных и слабых электролитов

Электропроводность раствора обратно пропорциональна его электрическому сопротивлению. Для измерения электрического сопротивления раствора можно использовать обычный омметр. Электрическое сопротивление раствора зависит от температуры, площади электродов и расстояния между ними, природы, концентрации и степени диссоциации электролита. Однако при прочих равных условиях электрическое сопротивление раствора будет главным образом определяться степенью диссоциации электролита.

Наполните химический стакан емкостью 50 мл исследуемым раствором на 1/2 объема и опустите в него электроды, подключенные к омметру. Запишите показания омметра. Вычислите электропроводность раствора. После испытания каждого раствора промойте стакан и электроды дистиллированной водой и осушите их при помощи фильтровальной бумаги.

Определите по этой методике электропроводность дистиллированной воды, водных растворов сахарозы, уксусной кислоты, гидроксида аммония, ортофосфорной кислоты и хлорида натрия.

Затем смешайте растворы уксусной кислоты и гидроксида аммония в объемном соотношении 1:1, отмерив мерными цилиндрами по 15 мл каждого из растворов, и определите электропроводность полученного раствора.

Результаты оформите в виде таблицы 4.

Электропроводность исследованных растворов

№ п/п	Вещество	Показания омметра R , Ом	Электропроводность раствора $1/R$, Ом ⁻¹
1			
2			
...			

На основании полученных результатов расположите электролиты в порядке возрастания электропроводности их водных растворов. Напишите уравнения их диссоциации. Для слабых электролитов запишите выражения для констант диссоциации. Объясните увеличение электропроводности раствора ацетата аммония, полученного при сливании растворов уксусной кислоты и гидроксида аммония, в сравнении с электропроводностью исходных растворов.

Опыт № 2. Определение степени и константы диссоциации слабого электролита потенциометрическим методом

Включите pH -метр и установите ручку термокомпенсатора pH -метра в положение, соответствующее комнатной температуре.

Налейте в химический стакан емкостью 50 мл примерно на 1/2 его объема 1н. раствор уксусной кислоты, погрузите в него электроды и снимите показания pH -метра. Отмерьте с помощью мерного цилиндра 10 мл этого раствора, перелейте его в мерную колбу емкостью 100 мл, добавьте дистиллированную воду до метки, закройте колбу пробкой и перемешайте раствор, перевернув колбу несколько раз. Заполните химический стакан емкостью 50 мл полученным раствором примерно на 1/2 его объема и измерьте pH раствора.

Снова отмерьте с помощью мерного цилиндра 10 мл полученного раствора, перелейте его в мерную колбу емкостью 100 мл, добавьте дистиллированную воду до метки, перемешайте и измерьте pH . Еще раз разбавьте раствор уксусной кислоты в десять раз и измерьте его pH .

Тщательно вымойте и высушите при помощи фильтровальной бумаги использованные химические стаканы. Повторите все описанные выше манипуляции с 1н. раствором гидроксида аммония.

Примечание. Перед каждым погружением электродов в анализируемый раствор их необходимо тщательно промывать дистиллированной водой и удалять избыток воды фильтровальной бумагой.

Напишите уравнения диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония и выражения для констант их диссоциации. Найдите величины констант диссоциации данных электролитов $K_{\text{Д табл.}}$ в Приложении 5 и на их основании рассчитайте величины степени диссоциации $\alpha_{\text{расч.}}$ по уравнению (51) для раствора каждой концентрации.

Вычислите значения констант диссоциации $K_{\text{Д эксп.}}$ для каждого из исследованных растворов на основании данных, полученных в ходе эксперимента, по уравнениям:

$$K_{\text{Д эксп.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C_M(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$K_{\text{Д эксп.}}(\text{NH}_4\text{OH}) \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_M(\text{NH}_4\text{OH})}$$

Выведите указанные уравнения исходя из выражений для констант диссоциации соответствующих электролитов.

Вычислите экспериментальные значения степени диссоциации $\alpha_{\text{эксп.}}$ для каждого из исследованных растворов по уравнениям:

$$\alpha_{\text{эксп.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+]}{C_M(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$\alpha_{\text{эксп.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{OH}^-]}{C_M(\text{NH}_4\text{OH})}$$

Результаты оформите в виде таблицы 5.

Таблица 5

Степени и константы диссоциации электролитов в исследованных растворах

№ п/п	C_M электро- лита, моль/л	pH	$[H^+]$, моль/л	$[OH^-]$, моль/л	Константа диссоциации		Степень диссоциации	
					$K_{Д\text{ табл.}}$	$K_{Д\text{ эксп.}}$	$\alpha_{\text{расч.}}$	$\alpha_{\text{эксп.}}$
растворы уксусной кислоты								
1								
2								
3								
4								
растворы гидроксида аммония								
1								
2								
3								
4								

На основании полученных экспериментальных данных сделайте вывод, зависит ли константа диссоциации электролита от его концентрации. Обратите внимание, что погрешность определения константы диссоциации по данной методике может составлять до 25%.

Постройте графики зависимости $\alpha_{\text{расч.}}$ и $\alpha_{\text{эсп.}}$ от концентрации раствора C_M для каждого электролита. Проанализируйте ход этих зависимостей.

Опыт № 3. Сравнение химической активности кислот

Налейте в одну пробирку 2 мл соляной кислоты, а в другую – 2 мл раствора уксусной кислоты такой же концентрации. Поставьте обе пробирки в термостойкий химический стакан с горячей водой. Поместите в каждую пробирку по одной грануле цинка. Какой газ выделяется? С какой кислотой реакция идет более энергично? Объясните наблюдаемые явления.

Опыт № 4. Определение изотонического коэффициента криоскопическим методом

Возьмите навеску хлорида натрия массой около 1 г с точностью $\pm 0,01$ г. Отмерьте мерным цилиндром ровно 30 мл дистиллированной воды, перелейте ее в химический стакан емкостью 100 мл и растворите в ней взятую навеску хлорида натрия при перемешивании на магнитной мешалке.

Приготовьте в кристаллизаторе охлаждающую смесь из мелких кусочков льда и поваренной соли. Поместите стакан с раствором хлорида натрия в охлаждающую смесь и накройте его крышкой с отверстием для термометра. Термометр с диапазоном измерения -10 – -20 °C закрепите в лапке штатива и опустите в стакан так, чтобы шарик термометра был полностью погружен в раствор.

Наблюдайте за понижением температуры раствора в стакане, перемешивая раствор при помощи магнитной мешалки. Определите температуру замерзания раствора по появлению первых кристаллов льда. Найдите понижение температуры замерзания раствора относительно температуры замерзания чистой воды.

Определите изотонический коэффициент раствора хлорида натрия по уравнению:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{крст. эксп.}}}{K \cdot C_m},$$

где $\Delta T_{\text{крст. эксп.}}$ – найденное экспериментально понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем, K – криоскопическая постоянная растворителя, C_m – моляльная концентрация раствора.

Вычислите кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия в исследуемом растворе по уравнению (56).

Опыт № 5. Смещение равновесия диссоциации в растворах слабых электролитов

5-1. Исследование влияния одноименных ионов на степень диссоциации слабой кислоты

В две пробирки налейте по 1 мл раствора уксусной кислоты и добавьте в каждую по несколько капель раствора индикатора метилового оранжевого. Под влиянием каких ионов индикатор приобретает розовую окраску? Оставьте одну пробирку для сравнения, а во вторую добавьте несколько кристалликов ацетата натрия и аккуратно встряхните пробирку. Сравните окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке. Объясните причину изменения цвета раствора исходя из принципа Ле Шателье-Брауна. Аргументируйте ответ, используя выражение для константы диссоциации уксусной кислоты. Составьте уравнения химических реакций, описывающих равновесия в данной системе. Какой электролит можно добавить к раствору уксусной кислоты, чтобы вызвать сдвиг равновесия диссоциации в противоположном направлении?

5-2. Исследование влияния одноименных ионов на степень диссоциации слабого основания

В две пробирки налейте по 1 мл раствора гидроксида аммония и добавьте в каждую по несколько капель раствора фенолфталеина. Как меняется окраска индикатора? Почему? Оставьте одну пробирку для сравнения, а во вторую добавьте несколько кристалликов хлорида аммония и перемешайте раствор стеклянной палочкой. Сравните окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке. Объясните причину изменения цвета раствора исходя из принципа Ле Шателье-Брауна. Аргументируйте ответ,

используя выражение для константы диссоциации гидроксида аммония. Составьте уравнения химических реакций, описывающих равновесия в данной системе. Какой электролит можно добавить к раствору гидроксида аммония, чтобы вызвать сдвиг равновесия диссоциации в противоположном направлении?

Опыт № 6. Определение направления протекания ионообменных реакций в растворах электролитов

6-1. Реакции

с образованием малорастворимых соединений

В три пробирки налейте по 1 мл раствора хлорида стронция. В первую пробирку прилейте 1 мл раствора серной кислоты, во вторую – 1 мл раствора сульфата натрия, в третью пробирку – 1 мл раствора сульфата алюминия. Какой вывод о причинах протекания данных реакций можно сделать на основании их сокращенных ионно-молекулярных уравнений?

6-2. Реакции с образованием летучих соединений

Налейте в одну пробирку 1 мл раствора хлорида аммония, во вторую – 1 мл раствора ацетата натрия, в третью – 1 мл раствора карбоната натрия. Затем в первую пробирку добавьте 1 мл раствора гидроксида натрия, во вторую и третью – по 1 мл раствора серной кислоты. Что наблюдается? В каких из проведенных реакций можно определить выделяющийся газ по запаху? Если в случае реакции, протекающей во второй пробирке, эффект будет недостаточно очевидным, слегка нагрейте ее над пламенем спиртовки (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок. Какой вывод о причинах протекания данных реакций можно сделать на основании их сокращенных ионно-молекулярных уравнений?

6-3. Реакции нейтрализации

- Налейте в пробирку 1 мл раствора серной кислоты и добавьте 3–4 капли раствора бромтимолового синего. Отметьте окраску индикатора в кислой среде. Добавляйте по каплям раствор гидроксида натрия до изменения цвета раствора. Зафиксируйте окраску индикатора в нейтральной среде и продолжайте добавлять избыток щелочи до дальнейшего изменения окраски индикатора.

- Налейте в пробирку 1 мл раствора уксусной кислоты и добавьте 3–4 капли раствора лакмуса. Отметьте окраску индикатора в кислой среде. Добавляйте по каплям раствор гидроксида натрия до изменения цвета раствора. Зафиксируйте окраску индикатора в нейтральной среде и продолжайте добавлять избыток щелочи до дальнейшего изменения окраски индикатора.

- Налейте в пробирку 1 мл раствора гидроксида аммония и добавьте 3–4 капли раствора фенолфталеина. Отметьте окраску индикатора в щелочной среде. Добавляйте по каплям соляную кислоту до обесцвечивания раствора. Обратите внимание, что в условиях избытка кислоты дальнейшего изменения окраски индикатора не наблюдается.

- Налейте в пробирку 1–2 мл дистиллированной воды и добавьте 3–4 капли раствора лакмуса. Отметьте окраску индикатора в нейтральной среде. Затем добавляйте по каплям раствор гидроксида аммония до изменения окраски раствора. Отметьте окраску индикатора в щелочной среде. Далее добавляйте по каплям раствор уксусной кислоты до нейтральной реакции раствора. В какой цвет окрасится раствор при добавлении избытка уксусной кислоты?

Результаты наблюдений оформите в виде таблицы 6.

Таблица 6

Окраска индикаторов в различных средах

Название индикатора	Окраска индикатора		
	кислая среда	нейтральная среда	щелочная среда
бромтимоловый синий			
лакмус			
фенолфталеин			

Какой вывод о причинах протекания реакций нейтрализации можно сделать на основании их сокращенных ионно-молекулярных уравнений? В чем проявляется сходство и различие этих реакций?

Опыт № 7. Изучение свойств амфотерных гидроксидов

- В две пробирки налейте по 1 мл раствора хлорида хрома(III) и в каждую по каплям добавьте раствор гидроксида натрия до образования осадка. Осадок в первой пробирке растворите в растворе азотной кислоты, а во второй – в 20%-ном растворе гидроксида натрия (**работать в защитных очках!**).

- Повторите опыт с раствором нитрата свинца(II).

5. Кисотно-основные равновесия в водных растворах

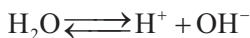
ЦЕЛЬ: ознакомиться с основными закономерностями изменения кислотности среды в водных растворах электролитов.

5.1. Теоретическая часть

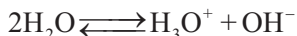
ЗАДАЧИ: научиться выполнять расчеты количественных характеристик кислотности среды, изучить влияние различных факторов на кислотность среды, изучить условия протекания гидролиза солей и факторы, влияющие на этот процесс, освоить методику составления уравнений гидролиза, научиться выполнять расчеты количественных характеристик гидролиза.

5.1.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода представляет собой очень слабый электролит и в незначительной степени диссоциирует на ионы:



или, более строго:



Константа самоионизации (автопротолиза, диссоциации) воды равна:

$$K_d(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

Такая малая величина константы диссоциации означает, что лишь крайне незначительная часть молекул воды распадается на ионы. Это обстоятельство позволяет считать молярную концентрацию молекул воды в воде величиной постоянной при постоянной температуре. Вычислим эту концентрацию с учетом плотности воды, равной при 25 °C 0,997 г/мл:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{997 \text{ г}}{18 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} \approx 55,4 \text{ моль/л}$$

Учитывая, что $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{const}$, преобразуем выражение для константы диссоциации воды:

$$K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{w}}$$

Произведение равновесных концентраций ионов H^+ и OH^- при данных условиях есть величина постоянная, называемая ионным произведением воды K_{w} . При стандартных условиях ионное произведение воды равно 10^{-14} :

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (61)$$

Соотношение концентраций ионов H^+ и OH^- определяет одну из важнейших характеристик раствора – его кислотность; чаще всего раствор характеризуют концентрацией ионов водорода, при этом для удобства используют не собственно концентрацию, а водородный показатель $p\text{H}$ – десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода в растворе, взятый с обратным знаком:

$$p\text{H} = -\lg [\text{H}^+] \quad (62)$$

Аналогичным образом вводится гидроксильный показатель $p\text{OH}$:

$$p\text{OH} = -\lg [\text{OH}^-] \quad (63)$$

Логарифмируя выражение (61), получим:

$$p\text{H} + p\text{OH} = 14 \quad (64)$$

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называют нейтральными:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л},$$

для них

$$p\text{H} = p\text{OH} = 7$$

В кислой среде концентрация ионов водорода выше концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-],$$

то есть

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$p\text{H} < 7$$

Напротив, в щелочной среде концентрация гидроксид-ионов выше концентрации ионов водорода:

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-],$$

а следовательно

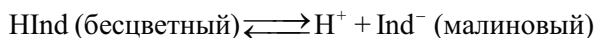
$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$p\text{H} > 7$$

Кислотность растворов определяют с помощью кислотно-основных индикаторов или, с большей точностью, потенциометрическим методом при помощи специальных приборов – *pH*-метров.

Большинство кислотно-основных индикаторов представляют собой слабые органические кислоты или основания, изменяющие свой цвет (двухцветные индикаторы) или интенсивность окраски (одноцветные индикаторы) с изменением *pH* среды, в которой они находятся. Принцип действия таких индикаторов основан на том, что их недиссоциированные молекулы и ионы сообщают раствору различную окраску.

Например, фенолфталеин является слабой органической кислотой; представим формулу фенолфталеина в виде HInd , где Ind – сложный органический остаток, тогда уравнение его диссоциации будет иметь вид:



Если к раствору фенолфталеина добавить какую-либо сильную кислоту, равновесие диссоциации в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна сместится в сторону образования недиссоциированной формы, и раствор обесцветится. Если же к раствору фенолфталеина добавить щелочь, гидроксид-ионы, образующиеся при ее диссоциации, будут связывать ионы водорода в растворе фенолфталеина; равновесие сместится в направлении более полной диссоциации, и раствор окрасится в малиновый цвет.

Каждый индикатор меняет окраску в определенном, характерном для него интервале значений *pH*, который называется интервалом перехода индикатора (таблица 7). Точкой перехода индикатора называют то значение *pH* среды, при котором смена окраски индикатора наиболее отчетливо воспринимается глазом. Некоторые индикаторы имеют несколько интервалов перехода в разных диапазонах

значений pH , например, метиловый фиолетовый, крезоловый красный, малахитовый зеленый, тимоловый синий и др.

Таблица 7

Интервалы перехода некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал перехода	Изменение окраски
Метиловый зеленый	0,1–2,0	желтая – зелено-голубая
Метаниловый желтый	1,2–2,4	красная – желтая
Бензиловый оранжевый	1,9–3,3	красная – желтая
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	красная – желтая
Бромфеноловый синий	3,0–4,6	желтая – синяя
Конго красный	3,0–5,2	сине-фиолетовая – красная
Метиловый красный	4,4–6,2	красная – желтая
Гематоксилин	5,0–6,0	желтая – фиолетовая
Бромтимоловый синий	5,8–7,6	желтая – синяя
Нитразин желтый	6,0–7,0	желтая – сине-фиолетовая
Лакмус	5,0–8,0	красная – синяя
Крезоловый красный	7,2–8,8	янтарно-желтая – пурпурно-красная
Фенолфталеин	8,2–10,0	бесцветная – малиновая
Тимолфталеин	9,4–10,6	бесцветная – синяя
Нильский голубой	10,1–11,1	синяя – красная
Индигокармин	11,6–14,0	синяя – желтая

5.1.2. Гидролиз солей

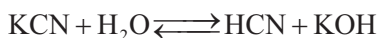
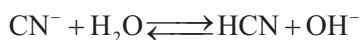
При растворении некоторых солей в воде наряду с их электролитической диссоциацией протекают реакции взаимодействия ионов соли с водой, которые называются гидролизом солей. Гидролиз приводит к образованию в растворе слабого электролита, что вызывает смещение равновесия электролитической диссоциации воды и, вследствие этого, изменение pH раствора. По поведению в водных растворах соли можно разделить на четыре следующих типа:

- Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, так как ионы таких солей не образуют с ионами воды слабых электролитов, т. е. не происходит связывания ионов. Единственным слабым электролитом в таких системах является вода, и обратная гидролизу реакция нейтрализации практически необратима:

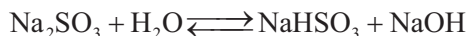
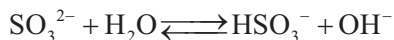


В этом случае равновесие диссоциации воды не нарушается, и водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию ($pH = 7$).

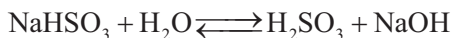
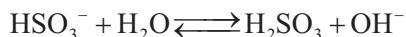
- Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу по аниону. При этом происходит связывание ионов H^+ воды анионами соли с образованием слабой кислоты или кислого аниона и высвобождение ионов OH^- , поэтому водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию среды ($pH > 7$). Рассмотрим этот случай гидролиза на примере цианида калия – соли сильного основания KOH и слабой кислоты HCN:



В случае многозарядных анионов гидролиз протекает ступенчато; рассмотрим его на примере сульфита натрия – соли, образованной сильным основанием NaOH и слабой двухосновной кислотой H_2SO_3 . Продуктом первой ступени гидролиза является кислая соль – гидросульфит натрия:



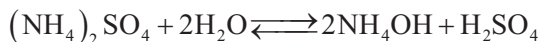
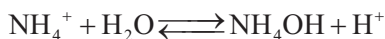
Образующийся кислый анион HSO_3^- может далее подвергаться гидролизу с образованием соответствующей слабой кислоты (вторая ступень гидролиза):



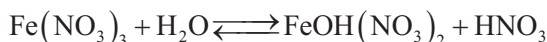
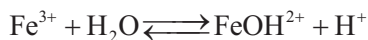
Гидролиз по второй ступени протекает в незначительной степени. Накопление ионов OH^- , образующихся при гидролизе соли по первой ступени, в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, приводит к подавлению процесса гидролиза.

- Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, подвергаются гидролизу по катиону. В результате происходит связывание гидроксид-ионов воды катионами соли с образованием слабого основания или основного катиона и высвобождение ионов H^+ , поэтому водные растворы таких солей имеют кислую

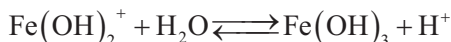
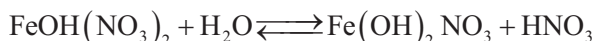
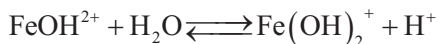
реакцию среды ($pH < 7$). Рассмотрим этот случай гидролиза на примере сульфата аммония – соли слабого основания NH_4OH и сильной кислоты H_2SO_4 :



В случае многозарядных катионов процесс протекает ступенчато, причем наиболее полно протекает первая ступень гидролиза. Рассмотрим этот случай на примере нитрата железа(III) – соли, образованной слабым трехкислотным основанием $Fe(OH)_3$ и сильной кислотой HNO_3 . Продуктом первой ступени гидролиза является основная соль – нитрат гидроксожелеза(III):



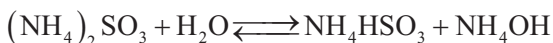
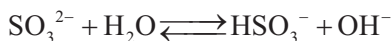
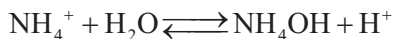
Последующие ступени гидролиза в таком случае представляют собой взаимодействие с водой образовавшейся основной соли или, более точно, образовавшегося гидроксокатиона. Так, уравнения гидролиза нитрата железа(III) по второй и третьей ступеням будут иметь вид:



Протеканию гидролиза по второй и третьей ступеням препятствуют ионы H^+ , высвобождающиеся в результате гидролиза соли по первой ступени.

- Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу как по катиону, так и по аниону. Соли этого типа в большей степени подвержены гидролизу, так как их ионы

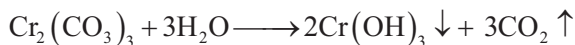
связывают как катионы водорода, так и анионы гидроксогрупп, нарушая равновесие электролитической диссоциации и образуя слабые электролиты. Так, в случае сульфита аммония в гидролитическое взаимодействие с водой вступает как катион NH_4^+ , так и анион SO_3^{2-} :



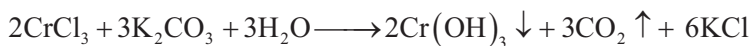
Реакция среды в таких случаях зависит от относительной силы образующих соль кислоты и основания. Если константа диссоциации кислоты больше константы диссоциации основания, реакция среды будет слабокислой. В противном случае реакция среды будет слабощелочной.

Рассмотренные выше процессы имеют обратимый характер, при этом равновесие гидролиза, как правило, смещено влево, так как вода является более слабым электролитом, чем подавляющее большинство кислот и оснований.

Однако некоторые соли подвергаются необратимому гидролизу в водных растворах. Необратимый характер гидролиза обуславливается удалением продуктов из сферы реакции в виде газа или осадка. Необратимый гидролиз характерен для ряда солей, образованных слабыми летучими или неустойчивыми кислотами и слабыми малорастворимыми основаниями; такие соли не могут существовать в водных растворах и полностью разлагаются водой:

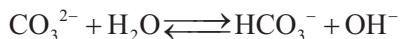
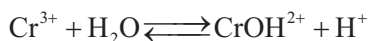


Необратимый гидролиз является причиной того, что некоторые соли нельзя получить посредством реакций обмена в водном растворе. Например, при смешивании водных растворов хлорида хрома(III) и карбоната калия вместо ожидаемого образования карбоната хрома(III) наблюдается выпадение осадка гидроксида хрома(III) и выделение углекислого газа:

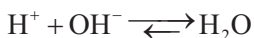


В случаях, подобных данному, говорят о взаимном усилении гидролиза. Хлорид хрома(III) – соль, гидролизующаяся по катиону,

карбонат калия – соль, гидролизующаяся по аниону. В водных растворах CrCl_3 и K_2CO_3 имеют место равновесия:



При смешивании водных растворов этих солей образующиеся в результате их гидролиза ионы H^+ и OH^- связываются с образованием молекул воды – очень слабого электролита:



и равновесие, в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, смещается в сторону усиления гидролиза. В результате гидролиз катиона Cr^{3+} и аниона CO_3^{2-} протекает до конца:



Глубина протекания гидролиза количественно характеризуется степенью гидролиза h , определяемой как доля гидролизовавшихся частиц в растворе:

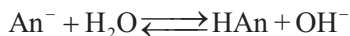
$$h = \frac{N_{\Gamma}}{N}, \quad (65)$$

где N_{Γ} – число ионов соли, подвергшихся гидролизу, N – общее число ионов данного вида в растворе. На практике степень гидролиза обычно определяют через молярные концентрации соответствующих частиц:

$$h = \frac{C_{M_{\Gamma}}}{C_M} \quad (66)$$

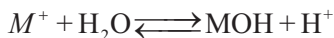
Степень гидролиза зависит от природы соли, концентрации и температуры раствора.

Состояние химического равновесия в растворе гидролизующейся соли определяет константа гидролиза K_{Γ} . Запишем в общем виде константу гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием (An^- – кислотный остаток слабой кислоты), домножив числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов водорода в растворе $[\text{H}^+]$, и преобразуем полученное выражение с учетом ионного произведения воды (61):



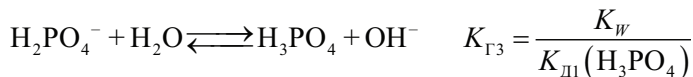
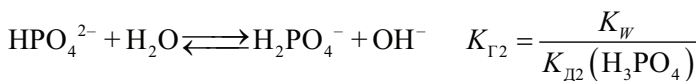
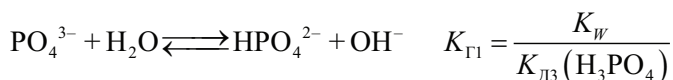
$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{Д(к-ты)}}} \quad (67)$$

Для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием (M^+ – катион слабого основания), получим выражение для константы гидролиза аналогичным образом, домножив числитель и знаменатель на равновесную концентрацию гидроксид-ионов в растворе $[\text{OH}^-]$:



$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[M^+]} \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{Д(осн.)}}} \quad (68)$$

Для солей, образованных слабыми многоосновными кислотами или многокислотными основаниями, применяют ступенчатые константы гидролиза. При этом для вычисления константы гидролиза по первой ступени используют константу диссоциации образующего соль слабого электролита по последней ступени, а для вычисления константы гидролиза по последней ступени – константу диссоциации этого электролита по первой ступени. Например, ступенчатые равновесия, имеющие место при гидролизе ортофосфатов, и соответствующие им константы гидролиза имеют вид:



Так как ступенчатые константы диссоциации последовательно уменьшаются на несколько порядков, очевидно, что константы гидролиза по каждой последующей ступени значительно меньше, чем по предыдущей.

Константа гидролиза не зависит от концентрации раствора соли и определяется химической природой соли и температурой раствора.

Степень гидролиза и константа гидролиза связаны между собой соотношением, аналогичным закону разбавления Оствальда (49):

$$K_{\Gamma} = \frac{h^2 C_M}{1 - h}, \quad (69)$$

где C_M – молярная аналитическая концентрация раствора соли (под аналитической концентрацией понимают общую исходную концентрацию вещества в растворе без учета долевого распределения его конкретных форм).

При $h \ll 1$ эта зависимость может быть упрощена до выражений:

$$K_{\Gamma} = h^2 C_M \quad (70)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}} \quad (71)$$

Из уравнения (71) следует, что при разбавлении раствора соли водой степень гидролиза соли возрастает.

Необходимо иметь в виду, что расчеты по уравнениям (70–71) приводят к удовлетворительным результатам только в тех случаях, когда:

$$\frac{C_M}{K_{\Gamma}} \geq 100,$$

т. е. при условии, что концентрация соли в сто и более раз больше константы ее гидролиза. В противном случае следует использовать уравнение (69).

Равновесие гидролиза может быть смещено за счет изменения температуры: повышение температуры ведет к усилению гидролиза, а понижение температуры – к его ослаблению, так как гидролиз – процесс эндотермический.

Смещения равновесия гидролиза также можно добиться, изменяя в растворе концентрацию ионов водорода или гидроксид-ионов. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, можно приостановить добавлением сильной кислоты, а гидролиз соли сильного основания и слабой кислоты – добавлением щелочи.

5.1.3. Задания для самоконтроля

1. Вычислите pH водных растворов перечисленных ниже кислот при 25 °С, учитывая их диссоциацию только по первой ступени:

Кислота	Концентрация раствора	Кислота	Концентрация раствора
1) H_2SeO_3	0,01M	6) H_2CrO_4	0,1M
2) H_3BO_3	0,03н.	7) H_2MoO_4	0,2н.
3) H_2Te	0,1н.	8) H_3PO_4	3н.
4) H_3AsO_4	0,2M	9) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,5M
5) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,05M	10) H_2CO_3	0,002M

2. Вычислите $p\text{H}$ 3%-го раствора гидроксида цезия при 25 °С, считая его диссоциацию 90%-ной. Плотность раствора примите равной 1 г/мл.

3. Вычислите $p\text{H}$ 0,001н. раствора гидроксида калия при 25 °С, считая его диссоциацию полной.

4. Вычислите $p\text{H}$ 1%-го раствора азотной кислоты, считая ее диссоциацию полной. Плотность раствора примите равной 1 г/мл.

5. Вычислите $p\text{H}$ 2%-го раствора серной кислоты, считая ее диссоциацию полной. Плотность раствора примите равной 1 г/мл.

6. Вычислите $p\text{H}$ раствора, полученного при растворении 2,24 л аммиака в пересчете на нормальные условия в 1 л воды при 25 °С.

7. Вычислите $p\text{H}$ раствора, полученного при растворении 0,22 л оксида углерода(IV) в пересчете на нормальные условия в 500 мл воды при 25 °С, учитывая только первую ступень диссоциации угольной кислоты.

8. Вычислите $p\text{H}$ 0,001M раствора гидроксида бария при 25 °С, считая его диссоциацию полной. Как изменится $p\text{H}$ при разбавлении раствора водой в сто раз?

9. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора гидроксида бария с $p\text{H}$, равным 12, при 25 °С, считая его диссоциацию 80%-ной.

10. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора серной кислоты с $p\text{H}$, равным 2, считая ее диссоциацию полной.

11. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора дихромовой кислоты с $p\text{H}$, равным 4, считая ее диссоциацию 65%-ной.

12. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора гидроксида калия с $p\text{H}$, равным 13, при 25 °С, считая его диссоциацию 90%-ной.

13. В 0,1M растворе гидроксида калия концентрация гидроксид-ионов равна 0,093 моль/л. Вычислите степень диссоциации щелочи в данном растворе и $p\text{H}$ раствора при 25 °С.

14. Вычислите pH раствора азотной кислоты, в 100 мл которого содержится 0,63 г кислоты. Диссоциацию кислоты считайте полной.

15. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу в водном растворе? Аргументируйте ответ. Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей:

- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1) бромид аммония | 19) перманганат калия |
| 2) карбонат рубидия | 20) роданид родия(III) |
| 3) сульфит таллия(I) | 21) нитрат железа(III) |
| 4) ацетат тория(IV) | 22) хлорит калия |
| 5) хлорид никеля(II) | 23) сульфат хрома(III) |
| 6) хлорат индия(III) | 24) бромат натрия |
| 7) цианид калия | 25) иодид алюминия |
| 8) фторид калия | 26) хлорид бария |
| 9) бромат иттрия(III) | 27) хлорит золота(III) |
| 10) перхлорат аммония | 28) фторид марганца(II) |
| 11) иодид бария | 29) нитрат хрома(III) |
| 12) ацетат алюминия | 30) сульфид натрия |
| 13) сульфат цинка | 31) иодид аммония |
| 14) иодид натрия | 32) хлорид олова(II) |
| 15) ортофосфат рубидия | 33) нитрат железа(II) |
| 16) нитрит калия | 34) сульфат калия |
| 17) селенит калия | 35) селенат лития |
| 18) карбонат аммония | 36) хлорид хрома(III) |

16. Составьте в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения реакций, которые будут протекать при сливании водных растворов:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1) $Fe_2(SO_4)_3$ и Na_2SiO_3 | 11) K_2CO_3 и $Tl(NO_3)_3$ |
| 2) $Sn(ClO_4)_2$ и Tl_2SO_3 | 12) $AlCl_3$ и KNO_2 |
| 3) $Sn(NO_3)_2$ и Cs_2SiO_3 | 13) BaS и $Ga(NO_3)_3$ |
| 4) $Sn(SO_4)_2$ и Rb_2SO_3 | 14) BeF_2 и $(NH_4)_2S$ |
| 5) $Au(NO_3)_3$ и Cs_2SiO_3 | 15) SbI_3 и $(CH_3COO)_2Ca$ |
| 6) $Cr(NO_3)_3$ и Li_2SO_3 | 16) $FeCl_3$ и Cs_2CO_3 |
| 7) Na_2CO_3 и $In_2(SO_4)_3$ | 17) $(CH_3COO)_2Zn$ и $BiBr_3$ |
| 8) $RhBr_3$ и Rb_2CO_3 | 18) $SnSO_4$ и $LiNO_2$ |
| 9) $AuCl_3$ и $(CH_3COO)_2Ba$ | 19) $Bi_2(SO_4)_3$ и K_2SiO_3 |
| 10) $Ga(NO_3)_3$ и Na_2SO_3 | 20) CrI_3 и Na_2S |

17. Какая из двух солей в водном растворе при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу и почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей:

- 1) Na_2MoO_4 или Na_2GeO_3
- 2) MgCl_2 или ZnCl_2
- 3) $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
- 4) Cs_2S или Cs_2Se
- 5) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ или $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$
- 6) FeBr_2 или CoBr_2
- 7) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- 8) KIO или KBrO
- 9) Rb_2TeO_3 или Rb_2SeO_3
- 10) Li_2SO_3 или Li_2S
- 11) Na_2SO_3 или Na_2SeO_3
- 12) FeCl_2 или FeCl_3
- 13) SnSO_4 или MgSO_4
- 14) Li_2CO_3 или Li_2SiO_3
- 15) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$
- 16) NaClO или NaClO_2
- 17) CuF_2 или ZnF_2
- 18) CrCl_3 или FeCl_3
- 19) CH_3COOLi или HCOOLi
- 20) NaN_3 или NaCN

18. Вычислите $p\text{H}$ водных растворов приведенных ниже солей при 25°C и запишите уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах:

Соль	Концентрация	Соль	Концентрация
1) сульфат хрома(III)	0,0001M	10) фторид рубидия	0,01M
2) теллурид калия	0,01н.	11) сульфат аммония	0,01н.
3) сульфит натрия	0,1н.	12) нитрит бария	0,01н.
4) хлорид цинка	0,001M	13) азид цезия	0,001M
5) силикат рубидия	0,1M	14) хлорит калия	0,001M
6) германат лития	0,01M	15) сульфат меди(II)	0,001н.
7) ацетат лития	0,01н.	16) цианид калия	0,0001M
8) карбонат цезия	0,01н.	17) ортофосфат рубидия	0,01M
9) ортоарсенат калия	0,01н.	18) нитрат свинца(II)	0,001н.

5.1.4. Примеры решения задач

Пример 1

Вычислите $p\text{H}$ 0,1н. раствора циановодородной кислоты при 25°C .

Решение. Запишем уравнение диссоциации циановодородной кислоты:



Для вычисления $p\text{H}$ нужно знать молярную концентрацию кислоты. В данном случае, поскольку кислота одноосновная, согласно уравнению (32) ее молярная концентрация равна нормальной, так как фактор эквивалентности $f_{\text{э}}$ одноосновной кислоты равен 1:

$$C_{\text{M}}(\text{HCN}) = C_{\text{N}}(\text{HCN}) \cdot f_{\text{э}}(\text{HCN}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 1 = 0,1 \text{ моль/л}$$

Циановодородная кислота – слабый электролит, определим степень ее диссоциации в данном растворе на основании закона разбавления Оствальда. Величину константы диссоциации циановодородной кислоты при 25 °С найдем в Приложении 5.

Поскольку в рассматриваемом примере выполняется условие:

$$\frac{C_M}{K_D} = \frac{0,1}{7,9 \cdot 10^{-10}} > 100,$$

мы можем воспользоваться приближенным уравнением (51):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D(\text{HCN})}{C_M(\text{HCN})}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-10}}{0,1}} \approx 9 \cdot 10^{-5}$$

При диссоциации циановодородной кислоты из одной ее молекулы образуется один ион водорода, следовательно, с учетом степени диссоциации кислоты:

$$C_M(\text{H}^+) = C_M(\text{HCN}) \cdot \alpha = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 9 \cdot 10^{-5} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

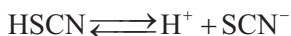
Тогда на основании уравнения (62):

$$\text{pH} = -\lg C_M(\text{H}^+) = -\lg(9 \cdot 10^{-6}) \approx 5$$

Пример 2

Вычислите pH 1М раствора родановодородной кислоты при 25 °С.

Решение. Запишем уравнение диссоциации родановодородной кислоты:



Величину константы диссоциации родановодородной кислоты при 25 °С найдем в Приложении 5:

$$K_D(\text{HSCN}) = 1,4 \cdot 10^{-1} = 0,14$$

Поскольку в данном случае выполняется условие:

$$\frac{C_M}{K_D} = \frac{1}{1,4 \cdot 10^{-1}} < 100,$$

вычисление степени диссоциации электролита с использованием упрощенной формы закона разбавления Оствальда (51) приведет к неверному результату. В таких случаях необходимо использовать полное уравнение (49):

$$K_d = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha}$$

С учетом того, что концентрация родановодородной кислоты равна 1 моль/л:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha^2 + K_d \cdot \alpha - K_d = 0$$

Данное квадратное уравнение имеет два решения:

$$\alpha = \frac{-K_d \pm \sqrt{K_d^2 + 4K_d}}{2},$$

но, так как степень диссоциации не может быть отрицательной величиной, будем далее использовать только положительное его решение:

$$\alpha = \frac{-0,14 + \sqrt{0,14^2 + 4 \cdot 0,14}}{2} \approx 0,31$$

При диссоциации родановодородной кислоты из одной ее молекулы образуется один ион водорода, следовательно, с учетом степени диссоциации кислоты:

$$C_M(H^+) = C_M(HSCN) \cdot \alpha = 1 \text{ моль/л} \cdot 0,31 = 0,31 \text{ моль/л}$$

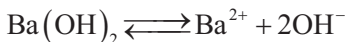
Тогда:

$$pH = -\lg C_M(H^+) = -\lg 0,31 \approx 0,51$$

Пример 3

Вычислите pH 1%-го водного раствора гидроксида бария при 25 °С, считая его диссоциацию 80%-ной. Плотность раствора примите равной 1 г/мл.

Решение. Запишем уравнение диссоциации гидроксида бария:



Поскольку в данном случае диссоциация электролита протекает с отщеплением гидроксид-ионов (щелочная среда, $pH > 7$), найдем сначала гидроксильный показатель pOH , для чего рассчитаем молярную концентрацию гидроксид-ионов в растворе.

Из условия задачи известна процентная концентрация раствора гидроксида бария, она равна 1%. Это означает, что в 100 г раствора ($m_{\text{р-ра}}$) содержится 1 г гидроксида бария. Молярная масса гидроксида бария равна:

$$M(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 137 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 1 = 171 \text{ г/моль}$$

Вычислим объем раствора ($V_{\text{р-ра}}$) и затем – молярную концентрацию гидроксида бария в растворе по уравнению (29):

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{100 \text{ г}}{1 \text{ г/мл}} = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$$

$$C_M(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{M(\text{Ba}(\text{OH})_2) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{1 \text{ г}}{171 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}} \approx 0,058 \text{ моль/л}$$

Вычислим концентрацию гидроксид-ионов в растворе, используя уравнение (47):

$$C_M(\text{OH}^-) = 2 \cdot C_M(\text{Ba}(\text{OH})_2) \cdot \alpha = 2 \cdot 0,058 \text{ моль/л} \cdot 0,8 \approx 0,093 \text{ моль/л}$$

Найдем $p\text{OH}$ раствора по уравнению (63), а затем – $p\text{H}$ по уравнению (64):

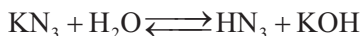
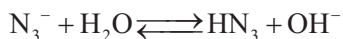
$$p\text{OH} = -\lg 0,093 = 1,03 \approx 1$$

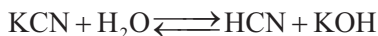
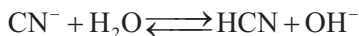
$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 1 = 13$$

Пример 4

Какая из двух солей – азид или цианид калия – в водном растворе при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу и почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

Решение. Азид калия KN_3 и цианид калия KCN подвергаются гидролизу по аниону:





Глубина протекания гидролиза количественно характеризуется степенью гидролиза h , которая связана с константой гидролиза соли K_{Γ} соотношением (71):

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}}$$

Константа гидролиза соли, гидролизующейся по аниону, связана обратной зависимостью (67) с константой диссоциации $K_{\text{д}}$ кислоты, образующей данную соль:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_{\text{д(к-ты)}}}$$

Найдем в Приложении 5 значения констант диссоциации азотистоводородной и циановодородной кислот при 25 °С:

$$K_{\text{д}}(\text{HN}_3) = 2,0 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{д}}(\text{HCN}) = 7,9 \cdot 10^{-10}$$

Так как константа диссоциации циановодородной кислоты существенно меньше константы диссоциации азотистоводородной кислоты, константа гидролиза цианида калия, а, следовательно, и степень его гидролиза, значительно больше, чем соответствующие количественные характеристики гидролиза азиды калия. Следовательно, цианид калия в водном растворе при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу, чем азид калия.

Пример 5

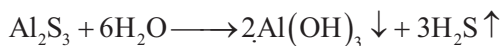
Составьте в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнение реакции, которая будет протекать при сливании водных растворов нитрата алюминия и сульфида натрия.

Решение. Запишем соответствующую условию задачи реакцию ионного обмена:

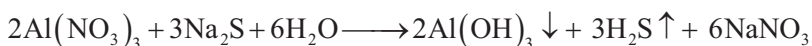


Однако записанный нами в качестве гипотетического продукта реакции сульфид алюминия представляет собой соль слабой

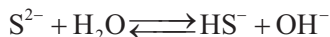
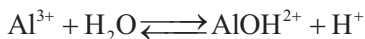
летучей сероводородной кислоты и слабого малорастворимого основания – гидроксида алюминия; нередко такие соли не могут существовать в водных растворах. Они подвергаются необратимому гидролизу и потому полностью разлагаются водой (см. таблицу растворимости):



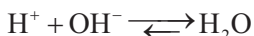
По этой причине сульфид алюминия нельзя получить посредством реакций обмена в водном растворе. Так, в рассматриваемом примере вместо образования ожидаемого сульфида алюминия наблюдается выпадение осадка гидроксида алюминия и выделение сероводорода:



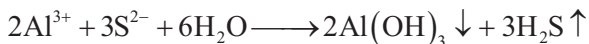
Нитрат алюминия – соль, гидролизующаяся по катиону, сульфид натрия – по аниону. В водных растворах $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2S имеют место равновесия:



При смешивании растворов этих солей образующиеся в результате гидролиза ионы H^+ и OH^- связываются с образованием молекул очень слабого электролита – воды:



и равновесие, в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, смещается в сторону усиления гидролиза. В результате гидролиз катиона Al^{3+} и аниона S^{2-} протекает практически до конца:

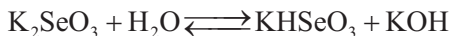
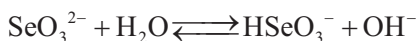


Пример 6

Рассчитайте $p\text{H}$ 0,01М раствора селенита калия при 25 °С и запишите уравнение гидролиза данной соли в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

Решение. Селенит калия K_2SeO_3 – соль сильного основания KOH и слабой кислоты H_2SeO_3 ; такие соли подвергаются гидролизу по аниону. Так как кислотный остаток двухзарядный, гидролиз в данном случае протекает ступенчато, однако поскольку в обычных

условиях гидролиз протекает в основном только по первой ступени, ограничимся уравнением гидролиза данной соли по первой ступени:



Данная реакция сопровождается высвобождением ионов OH^- , поэтому водный раствор селенита калия имеет щелочную реакцию среды ($p\text{H} > 7$). В связи с этим для вычисления $p\text{H}$ сначала нужно найти гидроксильный показатель $p\text{OH}$ на основании уравнения (63), вычислив предварительно концентрацию гидроксильных групп в растворе. Из уравнения гидролиза видно, что из одной формульной единицы соли при гидролизе образуется один гидроксид-ион. Однако не каждая присутствующая в растворе формульная единица соли подвергается гидролизу; долю гидролизованной соли количественно описывает степень гидролиза h . Отсюда:

$$[\text{OH}^-] = h \cdot C_M(\text{K}_2\text{SeO}_3),$$

где $C_M(\text{K}_2\text{SeO}_3)$ – молярная концентрация соли, известная из условия задачи.

Для вычисления степени гидролиза необходимо рассчитать константу гидролиза данной соли по первой ступени K_{Γ_1} на основании уравнения (67):

$$K_{\Gamma_1}(\text{K}_2\text{SeO}_3) = \frac{K_w}{K_{\text{д}_2}(\text{H}_2\text{SeO}_3)}$$

Величину константы диссоциации селенистой кислоты по второй ступени можно найти в Приложении 5:

$$K_{\text{д}_2}(\text{H}_2\text{SeO}_3) = 5 \cdot 10^{-8}$$

Ионное произведение воды K_w при стандартных условиях равно 10^{-14} . Таким образом:

$$K_{\Gamma_1}(\text{K}_2\text{SeO}_3) = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-8}} = 2 \cdot 10^{-5}$$

Поскольку в рассматриваемом примере выполняется условие:

$$\frac{C_M}{K_{\Gamma_1}} = \frac{0,01}{2 \cdot 10^{-5}} > 100,$$

для вычисления степени гидролиза мы можем воспользоваться приближенным уравнением (71):

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{Г1}}(\text{K}_2\text{SeO}_3)}{C_{\text{М}}(\text{K}_2\text{SeO}_3)}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} \approx 0,045$$

Следовательно:

$$[\text{OH}^-] = h \cdot C_{\text{М}}(\text{K}_2\text{SeO}_3) = 0,045 \cdot 0,01 \text{ моль/л} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Теперь найдем $p\text{OH}$, а затем, на основании соотношения (64), и $p\text{H}$ раствора:

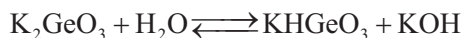
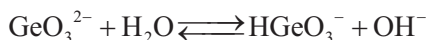
$$p\text{OH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg (4,5 \cdot 10^{-4}) \approx 3,3$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 3,3 = 10,7$$

Пример 7

Рассчитайте $p\text{H}$ 0,01М раствора германата калия и запишите уравнение гидролиза данной соли в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

Решение. Германат калия K_2GeO_3 – соль сильного основания KOH и слабой кислоты H_2GeO_3 ; такие соли подвергаются гидролизу по аниону. Так как кислотный остаток двухзарядный, гидролиз в данном случае протекает ступенчато, однако поскольку в обычных условиях гидролиз протекает в основном только по первой ступени, можно ограничиться уравнением гидролиза данной соли по первой ступени:



Данная реакция сопровождается высвобождением ионов OH^- , поэтому водный раствор германата калия имеет щелочную реакцию среды ($p\text{H} > 7$). В связи с этим для нахождения $p\text{H}$ раствора нужно сначала рассчитать гидроксильный показатель $p\text{OH}$ на основании уравнения (63), вычислив предварительно концентрацию гидроксильных групп в растворе. Из уравнения гидролиза видно, что из одной формульной единицы соли при гидролизе образуется один гидроксид-ион. Однако не каждая присутствующая в растворе формульная единица соли подвергается гидролизу; долю гидролизовавшейся соли количественно описывает степень гидролиза h . Отсюда:

$$[\text{OH}^-] = h \cdot C_M (\text{K}_2\text{GeO}_3),$$

где $C_M(\text{K}_2\text{GeO}_3)$ – молярная концентрация соли, известная нам из условия задачи.

Для вычисления степени гидролиза необходимо найти константу гидролиза данной соли по первой ступени $K_{\Gamma 1}$ на основании уравнения (67):

$$K_{\Gamma 1} (\text{K}_2\text{GeO}_3) = \frac{K_W}{K_{\text{Д2}} (\text{H}_2\text{GeO}_3)}$$

Величину константы диссоциации германиевой кислоты по второй ступени можно найти в Приложении 5:

$$K_{\Gamma 1} (\text{K}_2\text{GeO}_3) = \frac{10^{-14}}{1,9 \cdot 10^{-13}} \approx 0,0526$$

Поскольку в рассматриваемом примере выполняется условие:

$$\frac{C_M}{K_{\Gamma 1}} = \frac{0,01}{0,0526} < 100,$$

вычисление степени гидролиза соли с использованием приближенной формулы (71) приведет к неверному результату. В таких случаях необходимо использовать полное уравнение (69):

$$K_{\Gamma} = \frac{h^2 C_M}{1 - h}$$

Преобразуем данное выражение к виду:

$$h^2 \cdot C_M + K_{\Gamma} \cdot h - K_{\Gamma} = 0$$

Данное квадратное уравнение имеет два решения:

$$h = \frac{-K_{\Gamma} \pm \sqrt{K_{\Gamma}^2 + 4K_{\Gamma} \cdot C_M}}{2C_M},$$

но, так как степень гидролиза не может быть отрицательной величиной, будем далее использовать только положительное его решение:

$$h = \frac{-0,0526 + \sqrt{0,0526^2 + 4 \cdot 0,0526 \cdot 0,01}}{2 \cdot 0,01} \approx 0,86$$

Следовательно:

$$[\text{OH}^-] = h \cdot C_M (\text{K}_2\text{GeO}_3) = 0,86 \cdot 0,01 \text{ моль/л} = 0,0086 \text{ моль/л}$$

Теперь найдем pOH , а затем, на основании соотношения (64), и pH раствора:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 0,0086 \approx 2,1$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,1 = 11,9$$

5.2. Экспериментальная часть

ЗАДАЧИ: исследовать процесс гидролиза солей, экспериментально проверить влияние состава солей и условий проведения гидролиза на полноту его протекания.

Реактивы

Вещество	Концентрация (для растворов)	Примечание
вода дистиллированная		в том числе во флаконе-капельнице
<i>Кристаллические вещества</i>		
ацетат натрия		
магний		стружка
<i>Растворы кислот</i>		
азотная	концентрированная	флакон-капельница
соляная	1 н.	
<i>Растворы оснований</i>		
гидроксид натрия	1 н.	
<i>Растворы солей</i>		
карбонат натрия	1 н.	
нитрат алюминия	1 н.	
нитрат висмута(III)	концентрированный	
нитрат магния	1 н.	
сульфат натрия	1 н.	
сульфат цинка	1 н.	
сульфит натрия	1 н.	
хлорид магния	1 н.	
хлорид цинка	1 н.	
<i>Индикаторы</i>		
лакмус	0,5%	в 80–90% этиловом спирте
метиловый оранжевый	0,1%	водный раствор
фенолфталеин	1%	в 80% этиловом спирте

Оборудование и материалы (на одно рабочее место)

Наименование	Характеристика	Количество, шт.
набор пробирок в штативе		1
химический стакан	100 мл	1
универсальная индикаторная бумага	полоски	4
пинцет		1
лапка-держатель для пробирок		1
спиртовка		1
защитные очки		1

Рекомендации к оформлению отчета по выполненной работе

В отчете должны быть отражены:

- название работы;
- дата выполнения работы;
- цель работы;
- задачи работы.

По каждому опыту в отдельности требуется:

- указать название опыта;
- записать уравнения всех химических реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах;
- назвать продукты реакций;
- описать явления, наблюдаемые при протекании каждой из химических реакций;
- ответить на поставленные вопросы.

Дополнительно:

- к опыту 1 – заполнить таблицу 8.

Опыт № 1. Качественное определение гидролиза солей

В пять пробирок налейте по 1 мл растворов сульфата натрия, сульфата цинка, нитрата алюминия, сульфита натрия и карбоната натрия. В отдельную пробирку налейте 1 мл дистиллированной воды. В каждую пробирку добавьте по 3–4 капли раствора лакмуса. Зафиксируйте окраску каждого из растворов и сопоставьте с окраской индикатора в контрольной пробирке с дистиллированной водой.

Повторите опыт, заменив раствор лакмуса на раствор метилового оранжевого. Обратите внимание на то, что разные кислотно-основные индикаторы меняют окраску в определенном, характерном для них интервале значений pH , который называется интервалом перехода индикатора (таблица 7).

Результаты наблюдений оформите в виде таблицы 8.

Таблица 8

Реакция среды водных растворов исследованных солей

№ п/п	Формула соли	Окраска индикатора		Среда раствора
		лакмус	метилоранжевый	
1				
2				
3				
4				
5				

Какие соли подвергаются гидролизу в водных растворах? Почему при гидролизе сульфата цинка и нитрата алюминия не образуются осадки гидроксидов цинка и алюминия, а при гидролизе сульфита и карбоната натрия не наблюдается выделения оксида серы(IV) и углекислого газа соответственно? Каким образом это характеризует глубину протекания гидролиза?

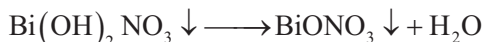
Опыт № 2. Исследование факторов, влияющих на степень гидролиза солей

2-1. Исследование влияния температуры

Поместите в пробирку небольшое количество кристаллического ацетата натрия и растворите его в 1–2 мл дистиллированной воды. К полученному раствору прилейте 3–4 капли раствора фенолфталеина. Отметьте интенсивность окраски индикатора. Нагрейте раствор над пламенем спиртовки до кипения (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок. Как изменяется интенсивность окраски? Охладите раствор, погрузив пробирку в стакан с холодной водой и наблюдайте уменьшение интенсивности окрашивания. Объясните наблюдаемые явления на основании принципа Ле Шателье-Брауна. Экзотермическим или эндотермическим процессом является гидролиз?

2-2. Исследование влияния разбавления раствора

Налейте в пробирку 2–3 капли концентрированного раствора нитрата висмута(III) и добавьте несколько капель раствора лакмуса. О протекании какого процесса свидетельствует изменение окраски индикатора? Постепенно разбавляйте раствор дистиллированной водой до его помутнения, которое объясняется усилением гидролиза. Разбавление раствора в данном случае вызывает протекание гидролиза по второй ступени, что приводит к образованию нитрата дигидроксовисмута(III), который разлагается с образованием малорастворимой соли нитрата висмута BiONO_3 :



К образовавшемуся осадку прибавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты. Почему осадок растворился? Дайте объяснение, исходя из принципа Ле Шателье-Брауна.

2-3. Исследование влияния силы кислоты и основания образующих соль

- В две пробирки налейте по 0,5 мл растворов нитрата магния и нитрата алюминия. Сравните с помощью универсальной индикаторной бумаги $p\text{H}$ этих растворов. Какая из двух солей гидролизуеться сильнее и почему? Аргументируйте ответ вычисленными константами гидролиза данных солей.

- В две пробирки налейте по 0,5 мл растворов сульфата натрия и карбоната натрия. Сравните с помощью универсальной индикаторной бумаги $p\text{H}$ этих растворов. Какая из двух солей гидролизуеться сильнее и почему? Аргументируйте ответ вычисленными константами гидролиза данных солей.

Опыт № 3. Растворение металлов в продуктах гидролиза солей

В две пробирки налейте по 1–2 мл растворов хлорида цинка и хлорида магния. Внесите в каждую из пробирок магниевую стружку. Встряхните пробирки. Укажите причину растворения магния в растворах данных солей. Какой газ выделяется в результате этих реакций? В каком случае выделение газа происходит более интенсивно и почему? Аргументируйте ответ вычисленными константами гидролиза данных солей.

Опыт № 4. Необратимый гидролиз

В две пробирки налейте по 1 мл раствора нитрата алюминия и добавьте в каждую пробирку по 1 мл раствора карбоната натрия. Какой газ выделяется? Что представляет собой образовавшийся осадок?

Докажите, что выпавший осадок не является карбонатом алюминия. Для этого добавьте в первую пробирку 1–2 мл соляной кислоты. Выделяется ли при этом углекислый газ? Во вторую пробирку добавьте равный объем раствора гидроксида натрия. Происходит ли растворение осадка и почему?

6. Окислительно-восстановительные реакции.

Основы электрохимии

ЦЕЛЬ: ознакомиться с окислительно-восстановительными реакциями, окислительно-восстановительными свойствами элементов и их соединений, с электрохимическими системами и электродными процессами.

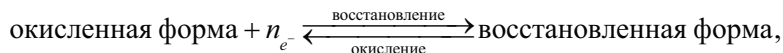
6.1. Теоретическая часть

ЗАДАЧИ: изучить условия проявления окислительной и восстановительной активности веществ, научиться составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций, освоить методики подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, научиться определять возможность самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции, научиться составлять схемы химических источников тока.

6.1.1. Степень окисления. Окисление и восстановление

Сущность окислительно-восстановительных процессов состоит в переходе валентных электронов от восстановителя к окислителю. В окислительно-восстановительных реакциях одновременно протекают два взаимосвязанных процесса: окисление и восстановление. Окисление – это процесс отдачи электронов, он сопровождается повышением степени окисления элемента. Вещество, отдающее электроны, называется восстановителем. Восстановление – это процесс присоединения электронов, он сопровождается понижением степени окисления элемента. Вещество, принимающее электроны, называется окислителем. В окислительно-восстановительной реакции каждому реагенту (окислителю и восстановителю) соответствует свой продукт реакции. Реагент и продукт образуют окислительно-восстановительную пару, в которой любая из форм,

как окисленная, так и восстановленная, может быть и реагентом, и продуктом:



где n_{e^-} – число переданных электронов.

Формальным признаком окислительно-восстановительных реакций является изменение степеней окисления атомов элементов. Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, в ходе которых изменяются степени окисления атомов элементов вследствие перехода электронов от восстановителя к окислителю.

Степень окисления рассматривается как условный электрический заряд атома в химическом соединении, который может быть вычислен исходя из предположения, что все связи в данном соединении ионные, т. е. все электронные пары химических связей полностью смещены к атомам элементов с большей электроотрицательностью. Степень окисления может принимать положительные, отрицательные и нулевые значения. Отрицательная степень окисления определяется числом принятых, положительная – числом отданных атомом элемента электронов. Металлы в составе химических соединений всегда имеют положительную степень окисления. Степень окисления атомов в составе простых веществ равна нулю.

Атомы многих элементов в составе сложных соединений проявляют постоянные степени окисления:

–1 – фтор;

–2 – кислород, за исключением пероксидов (соединений типа R_2O_2 , содержащих группу $-O-O-$, например, H_2O_2 , Na_2O_2 и др.), в которых его степень окисления равна –1, а также соединений OF_2 и O_2F_2 , в которых степень окисления кислорода положительна и равна +2 и +1 соответственно;

+1 – все элементы IA группы, а также почти всегда серебро;

+2 – все элементы II группы (кроме ртути);

+3 – алюминий и в большинстве случаев бор и элементы III группы.

Водород в бинарных соединениях с неметаллами проявляет степень окисления +1 (например, HBr , NH_3 , CH_4), а в соединениях с металлами его степень окисления равна –1 (например, NaH , CaH_2).

В остальных случаях степени окисления вычисляют исходя из того, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона. Например,

в молекуле двуххромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ степени окисления водорода и кислорода равны +1 и –2 соответственно. Определим степень окисления хрома в этом соединении, обозначив ее через x . Учитывая количество атомов каждого вида в молекуле, получим уравнение:

$$(+1 \cdot 2) + (x \cdot 2) + (-2 \cdot 7) = 0$$

Решая уравнение, найдем, что степень окисления хрома в данном соединении равна +6. Аналогичным образом определим степень окисления фосфора в ортофосфат-ионе PO_4^{3-} :

$$(x \cdot 1) + (-2 \cdot 4) = -3$$

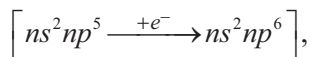
Получим, что степень окисления фосфора в составе рассматриваемого иона равна +5.

Несмотря на то, что понятие степени окисления не имеет явного химического смысла, им удобно пользоваться при рассмотрении окислительно-восстановительных свойств веществ и для определения стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

6.1.2. Условия проявления окислительной и восстановительной активности веществ

Окислительно-восстановительные свойства элементов и их соединений определяются величинами энергий ионизации или энергий сродства к электрону. Пределы окисления и восстановления атома элемента выражаются возможными максимальным и минимальным значениями его степеней окисления.

В качестве окислителей могут выступать вещества, содержащие атомы элементов, способные понизить свою степень окисления, присоединив один или несколько электронов. Окислительная активность свойственна атомам элементов с большим сродством к электрону, высокой электроотрицательностью, малым атомным радиусом и сравнительно большим количеством электронов на внешнем электронном слое, для завершения которого не хватает лишь небольшого числа электронов, например, p -элементам VI и VII групп Периодической системы химических элементов. Так, атомам галогенов – элементов VIIA группы – не достает всего одного электрона до электронного октета:

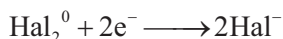


(где n – номер периода), поэтому галогены в свободном виде: F_2 , Cl_2 , Br_2 и, в меньшей мере, I_2 , – являются окислителями.

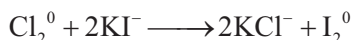
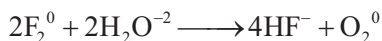
Сложные вещества, в составе которых находятся атомы в высших степенях окисления, могут выступать только в качестве окислителей. Высшая степень окисления атома элемента проявляется при потере всех валентных электронов, и в этом случае атом может только принимать электроны от атомов других элементов. Высшая степень окисления, как правило, равна номеру группы в Периодической системе, к которой относится данный элемент, однако для некоторых элементов соединения, отвечающие высшей степени окисления, соответствующей номеру группы, еще не синтезированы; это справедливо, например, для железа, кобальта, никеля. Высшие степени окисления кислорода и фтора не отвечают номерам групп в силу особенностей строения внешней электронной оболочки их атомов.

Ниже перечислены некоторые из наиболее важных окислителей.

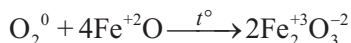
- Простые вещества, образованные типичными неметаллами: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , O_3 . Галогены (Hal_2), выступая в качестве окислителей, приобретают степень окисления -1 , причем от фтора к йоду окислительные свойства ослабевают:



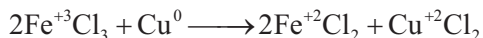
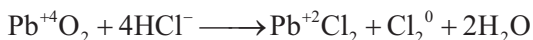
Например:



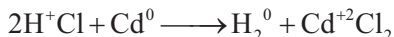
Кислород, восстанавливаясь, приобретает степень окисления -2 :



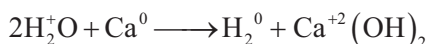
- Химические соединения, содержащие многозарядные катионы ряда металлов (Tl^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{4+} , Pb^{4+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ce^{4+} и т.п.), способные переходить в соответствующие катионы с меньшим зарядом (Tl^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Hg_2^{2+} , Ce^{3+}). Например:



• Водород в степени окисления +1 выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот; кислоты, которые окисляют за счет ионов H^+ металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, условно называют кислотами-неокислителями:



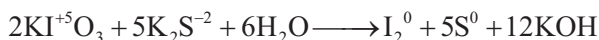
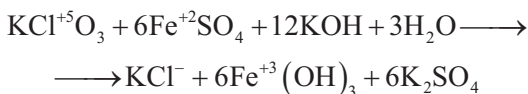
При взаимодействии с сильными восстановителями в качестве окислителя может выступать также водород в составе воды:



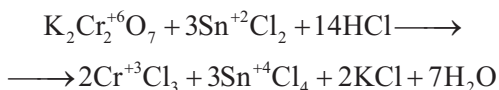
• Некоторые кислородсодержащие кислоты и их соли, например: HMnO_4 , KMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$, HClO_3 , KBrO_3 , NaClO , H_2SeO_4 , KIO_3 и др.

Для растворов кислот характерно проявление более выраженных окислительных свойств по сравнению с растворами их солей, причем окислительная активность кислот растет с увеличением их концентрации. Например, для раствора нитрата калия проявление окислительных свойств малохарактерно, разбавленная азотная кислота является сравнительно слабым окислителем, а концентрированная азотная кислота проявляет сильные окислительные свойства.

Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисления галогена -1 в случае хлора и брома или до степени окисления 0 в случае иода:



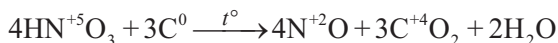
Дихромат калия, выступая в роли окислителя в кислой среде, восстанавливается до иона Cr^{3+} :



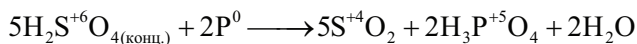
Концентрированная азотная кислота окисляет многие неметаллы до их высших степеней окисления, восстанавливаясь преимущественно до оксида азота(IV):



В случае более разбавленной азотной кислоты образуется оксид азота(II):

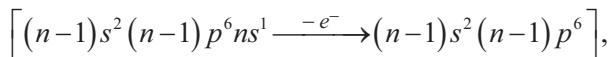


Концентрированная серная кислота при взаимодействии с неметаллами, например, серой, углеродом, фосфором, восстанавливается до оксида серы(IV):



Взаимодействие азотной и концентрированной серной кислот с металлами рассмотрено в разделе «Основные классы неорганических соединений».

В качестве восстановителей могут выступать вещества, содержащие атомы, способные повысить свою степень окисления, отдав один или несколько электронов. Восстановительная активность свойственна атомам элементов, обладающих низкими значениями энергии ионизации, электроотрицательности, большим атомным радиусом и сравнительно малым числом электронов на внешнем электронном слое, при потере которых внутренний устойчивый электронный слой атома становится внешним, например, *s*-элементы I и II групп Периодической системы химических элементов. Так, атомам элементов IA группы для этого требуется отдать всего один электрон:



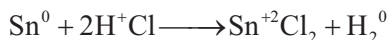
поэтому все щелочные металлы являются восстановителями.

Сложные вещества, в составе которых находятся атомы в низших степенях окисления, могут выступать только в качестве восстановителей. Низшая степень окисления атома элемента проявляется при достижении устойчивого электронного октета, и в этом случае атом может только отдавать электроны атомам других элементов.

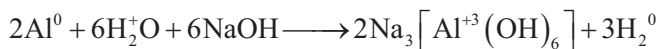
Низшая степень окисления атомов неметаллов равна $(N - 8)$, где N – номер группы Периодической системы, к которой относится данный элемент. Низшая степень окисления металлов равна нулю.

Ниже перечислены некоторые наиболее важные восстановители.

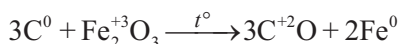
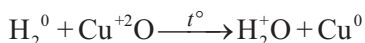
- Активные металлы; в кислой среде металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до водорода, окисляются с образованием положительно заряженных ионов:



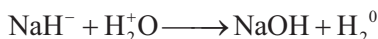
В щелочной среде активные металлы, гидроксиды которых амфотерны, в результате окисления переходят в состав анионов гидроксокомплексов:



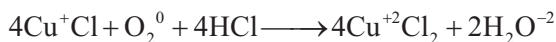
- Некоторые неметаллы, например, водород, углерод, фосфор, кремний:



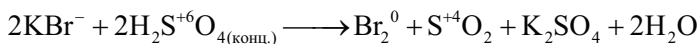
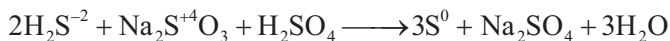
- Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов проявляют восстановительные свойства за счет иона H^- , легко окисляясь до молекулярного водорода:



- Химические соединения, содержащие катионы ряда металлов в низких степенях окисления (Tl^+ , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Hg_2^{2+} , Mn^{2+} , Sm^{2+} и т. п.), способные переходить в соответствующие катионы с большим зарядом (Tl^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{4+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{4+} , Sm^{3+}). Например:

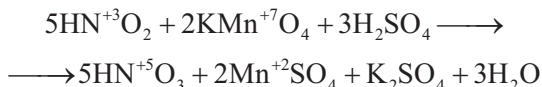
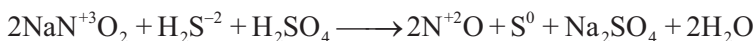


- Бескислородные кислоты и их соли проявляют восстановительные свойства за счет анионов, которые, окисляясь, обычно образуют простые вещества:



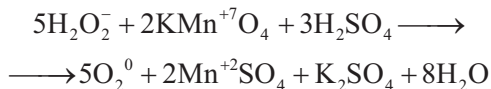
В ряду галогенид-ионов восстановительные свойства усиливаются от хлорид-ионов к иодид-ионам.

Вещества, содержащие атомы элементов в промежуточных степенях окисления, могут выступать в роли как окислителей, так и восстановителей в зависимости от реагентов и условий проведения реакции; в таких случаях говорят о двойственности окислительно-восстановительных свойств. Например, если азотная кислота за счет азота в высшей степени окисления +5 проявляет только окислительные свойства, а аммиак за счет азота в низшей степени окисления –3 – только восстановительные, то азотистая кислота и ее соли – нитриты – за счет азота в промежуточной степени окисления +3 могут выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя:



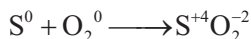
В первом случае, в реакции с типичным восстановителем – сероводородом, – нитрит натрия проявляет окислительные свойства и восстанавливается до оксида азота(II). Во втором случае азотистая кислота, взаимодействуя с типичным окислителем – перманганатом калия, – выступает в качестве восстановителя, окисляясь при этом до азотной кислоты.

Другим примером соединения, для которого характерна двойственность окислительно-восстановительных свойств, может служить пероксид водорода H_2O_2 , атомы кислорода в молекулах которого находятся в промежуточной из своих возможных степеней окисления, равной –1:



В первой из приведенных реакций пероксид водорода, взаимодействуя с типичным восстановителем – иодоводородом, – выступает в качестве окислителя, восстанавливаясь при этом до воды. Во втором случае, в реакции с типичным окислителем – перманганатом калия, – пероксид водорода проявляет восстановительные свойства и окисляется до молекулярного кислорода.

Двойственными окислительно-восстановительными свойствами обладают также неметаллы. Например, при взаимодействии с кислородом сера проявляет восстановительные, а при взаимодействии с железом – окислительные свойства:



6.1.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо руководствоваться фундаментальными законами:

- в соответствии с законом сохранения вещества, число атомов, вступающих в реакцию, должно быть равным числу атомов, входящих в состав продуктов реакции;
- согласно закону сохранения электрического заряда, число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем.

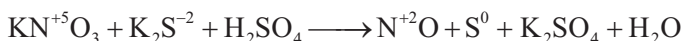
Также необходимо знать особенности окислительно-восстановительных свойств химических соединений-участников реакции.

Стехиометрические коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций могут быть найдены различными методами. Наиболее часто используются методы электронного и электронно-ионного балансов.

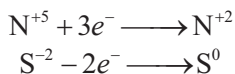
Метод электронного баланса основан на определении общего числа электронов, перешедших от восстановителя к окислителю. Число принятых или отданных электронов определяется по разности степеней окисления индивидуальных атомов элементов в исходном и конечном состояниях.

Рассмотрим алгоритм применения метода электронного баланса на примере реакции взаимодействия нитрата калия с сульфидом калия в присутствии серной кислоты.

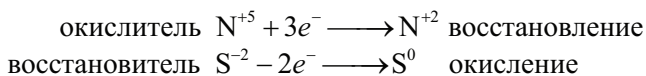
1) Составим схему реакции, записав молекулярные формулы исходных веществ и продуктов реакции, и определим элементы, степень окисления атомов которых изменяется в ходе реакции:



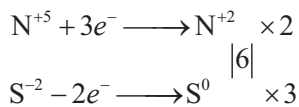
2) Составим схемы, отображающие процессы перехода электронов:



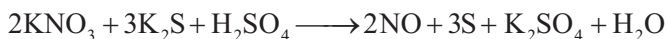
3) Определим, какой процесс является окислением, а какой – восстановлением, а также какой элемент является окислителем, а какой – восстановителем:



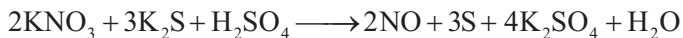
4) Уравняем количество отданных и принятых электронов, для чего сначала найдем наименьшее общее кратное для чисел отданных и принятых электронов (в рассматриваемом примере наименьшее общее кратное равно 6). Затем найдем коэффициенты электронного баланса делением наименьшего общего кратного на число отданных и принятых электронов:



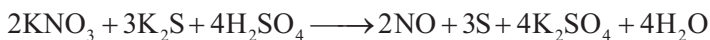
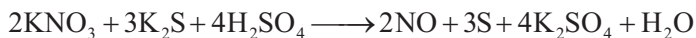
5) Перенесем полученные коэффициенты в исходную схему реакции, поместив их перед формулами веществ, содержащих атомы азота и серы в соответствующих степенях окисления:



6) Определим коэффициенты перед формулами других веществ-участников реакции, не подвергающихся окислению или восстановлению. При этом следует соблюдать следующий порядок действий. Сначала уравняем ионы металлов, не изменивших степень окисления; в данной реакции это ионы калия:



Затем последовательно – кислотные остатки и атомы водорода:



7) Подсчитаем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения. Если уравнение составлено правильно, и коэффициенты

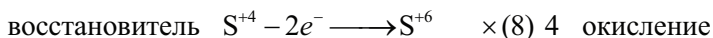
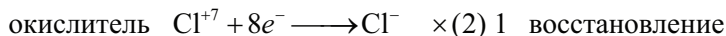
подобраны верно, то число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения одинаково.

Рассмотренная методика применима к большинству простых и сложных окислительно-восстановительных процессов. Однако в ряде случаев имеет смысл воспользоваться некоторыми дополнительными приемами.

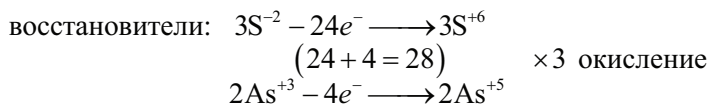
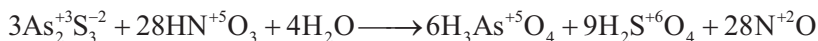
- В случае, если число электронов, отдаваемое восстановителем, и число электронов, присоединяемое окислителем, имеют общий наибольший делитель, то при нахождении коэффициентов оба числа делят на него. Например, в реакции:



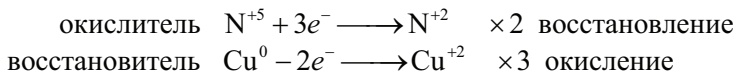
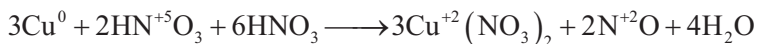
основными коэффициентами для окислителя и восстановителя будут не 2 и 8, а 1 и 4 соответственно:



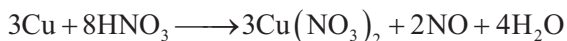
- В случае, если число элементов, изменяющих свою степень окисления в данной реакции, больше двух, то устанавливают суммарное число электронов, отдаваемых восстановителями, и суммарное число электронов, присоединяемых окислителями. В остальном соблюдается общий алгоритм применения метода электронного баланса. Например:



- В случае, если окислитель или восстановитель затрачивает не только на собственно процесс окисления или восстановления, но и на связывание ионов, при подборе коэффициентов необходимо учитывать его дополнительный расход. Например, при взаимодействии меди с разбавленной азотной кислотой последняя не только выполняет функцию окислителя, но и участвует в связывании образующихся в процессе реакции ионов меди(II) в нитрат меди(II):



В рассматриваемом примере общий расход азотной кислоты составляет восемь моль, из них два моль – собственно на процесс окисления, как это видно из уравнений электронного баланса, и шесть моль – на солеобразование. В окончательном варианте уравнение примет вид:

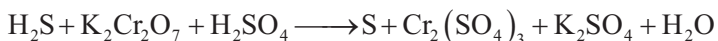


Отметим, что электронные схемы, используемые в методе электронного баланса, не дают представления о характере реально существующих в растворе частиц.

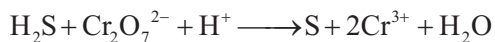
Метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций) рассматривает изменения, происходящие в молекулах и ионах, реально существующих в растворах. При составлении полуреакций во внимание принимаются не отдельные атомы, а частицы (ионы, молекулы), в состав которых они входят, при этом в виде ионов записывают только сильные растворимые электролиты; малодиссоциирующие, малорастворимые и выделяющиеся в виде газа вещества записывают в молекулярной форме. При использовании метода полуреакций необходимо обязательно принимать во внимание характер среды проведения реакции (кислая, нейтральная или щелочная).

Рассмотрим алгоритм применения метода электронно-ионного баланса на примере реакции взаимодействия сероводорода с дихроматом калия в присутствии серной кислоты.

1) Установим функцию каждого реагента: дихромат калия – окислитель, сероводород – восстановитель, серная кислота – среда проведения реакции. Определим возможный состав продуктов реакции и составим ее схему:



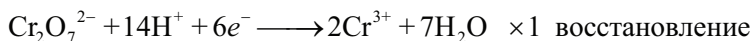
2) Составим ионно-молекулярную схему реакции, включив в нее только те частицы (ионы, атомы, молекулы), которые подвергаются изменению, т. е. выполняют роль окислителя или восстановителя, а также частицы, характеризующие среду (ионы водорода, гидроксид-ионы и молекулы воды):



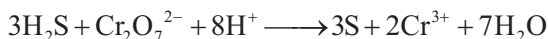
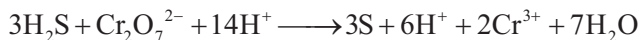
3) Запишем электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, используя следующие формальные правила:

- число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций должно быть одинаковым;
- если продукт полуреакции содержит меньше кислорода, чем исходное вещество (как в случае рассматриваемой реакции), то в кислой среде высвобождающийся кислород связывается с ионами H^+ , в результате чего образуется столько молекул воды, сколько высвобождается атомов кислорода. В нейтральной и щелочной средах высвобождающийся кислород взаимодействует с водой, образуя удвоенное число гидроксильных групп;
- если продукт полуреакции содержит больше кислорода, чем исходное вещество, то в этом случае расходуются либо вода в нейтральных и кислых растворах с образованием ионов H^+ , либо гидроксид-ионы в щелочных растворах с образованием молекул воды;
- если сумма зарядов исходных веществ больше суммы зарядов продуктов полуреакции, то к левой части электронно-ионного уравнения добавляется соответствующее количество электронов; если сумма зарядов исходных веществ меньше суммы зарядов продуктов полуреакции, то соответствующее количество электронов вычитается из левой части уравнения.

Таким образом, электронно-ионные уравнения полуреакций для рассматриваемой реакции будут иметь вид:

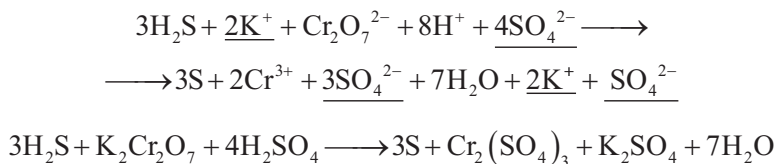


4) Запишем суммарное ионно-молекулярное уравнение с учетом найденных коэффициентов и сократим подобные члены:



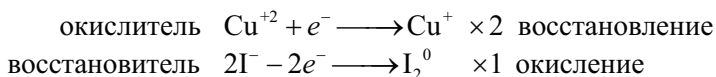
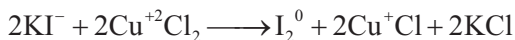
5) Запишем молекулярное уравнение реакции с учетом ионов, не участвующих непосредственно в окислительно-восстановительном процессе. Для этого необходимо в левой и правой частях уравнения, записанного в ионно-молекулярной форме, к каждому

аниону приписать соответствующий катион, а к каждому катиону – анион, и затем объединить их в молекулярные структуры:

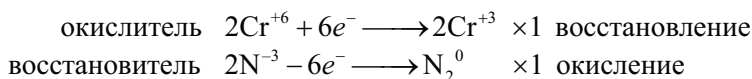
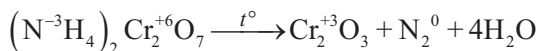
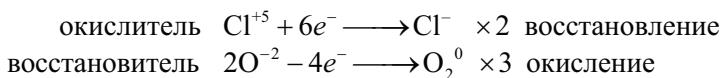
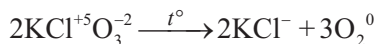


6.1.4. Классификация окислительно-восстановительных реакций

• **Реакции межмолекулярного окисления-восстановления.** Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции – это реакции, в которых окислителем и восстановителем являются разные вещества; к этому типу относится большинство окислительно-восстановительных реакций, например:

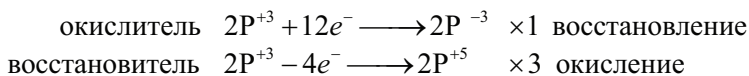
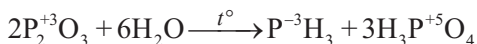
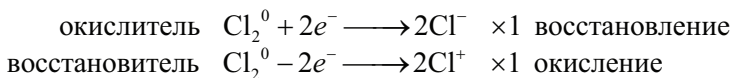
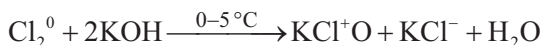
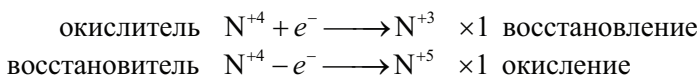
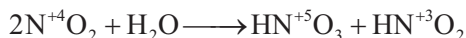


• **Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.** Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции – это реакции, в которых атомы элемента-окислителя и элемента-восстановителя входят в состав одного вещества, но при этом окислитель и восстановитель – разные химические элементы. Например:

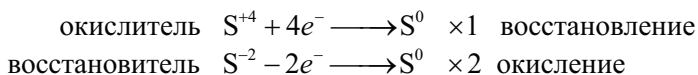
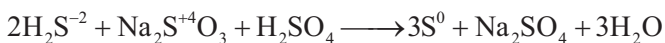


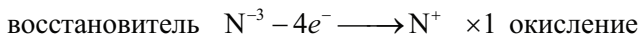
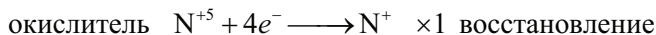
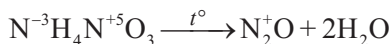
• **Реакции диспропорционирования.** Диспропорционирование – окислительно-восстановительная реакция, в которой окислителем и восстановителем является один и тот же химический

элемент в одной и той же степени окисления. Другими словами, при диспропорционировании атомы одного и того же элемента в химическом соединении и окисляются, и восстанавливаются. Диспропорционирование возможно, когда в исходном веществе атомы элемента находятся в промежуточной из своих возможных степеней окисления. Диспропорционирование является частным случаем внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций. Иногда реакции диспропорционирования называют реакциями дисмутации. Приведем несколько примеров подобных реакций:



• **Реакции конпропорционирования.** Конпропорционирование – окислительно-восстановительная реакция, в которой окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же химического элемента в разных степенях окисления, входящие в состав или одного, или разных веществ. В результате конпропорционирования образуется продукт, содержащий атомы данного химического элемента в промежуточной между исходными степени окисления. Подобные процессы называют также конмутацией. Конпропорционирование можно рассматривать как разновидность межмолекулярных или внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций. Например, первая из приведенных ниже реакций конмутации относится к межмолекулярным, а вторая – к внутримолекулярным окислительно-восстановительным реакциям:



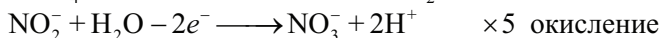
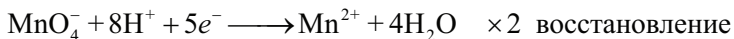
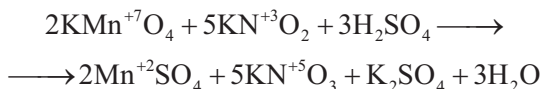


Часто вместо терминов «диспропорционирование» и «конпропорционирование» употребляют термин «самоокисление-самовосстановление».

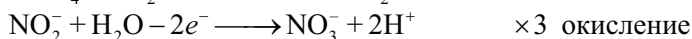
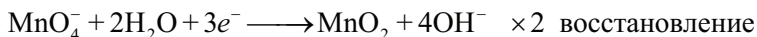
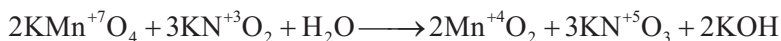
6.1.5. Влияние среды раствора на протекание окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции в растворах могут протекать в различных средах: кислой, нейтральной и щелочной. Иногда взаимодействие одного и того же окислителя с одним и тем же восстановителем в зависимости от среды может происходить по-разному. Наглядным примером влияния среды на состав продуктов реакции является восстановление перманганатов. Наиболее глубокое восстановление перманганат-ионов происходит в кислой среде, наименее глубокое – в щелочной.

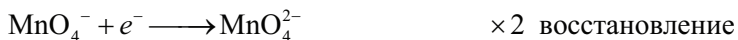
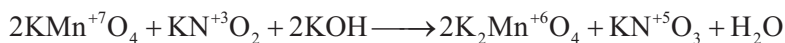
В условиях кислой среды перманганат-ионы MnO_4^- восстанавливаются до ионов Mn^{2+} , которые образуют соли с кислотными остатками присутствующей в растворе кислоты; этот процесс сопровождается обесцвечиванием раствора:



В условиях нейтральной или слабощелочной среды восстановление перманганатов протекает до оксида марганца(IV), точнее, до оксигидроксида марганца(IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$, об образовании которого свидетельствует появление бурого осадка; раствор при этом обесцвечивается:

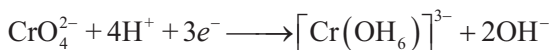
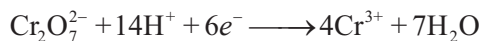


В условиях сильнощелочной среды перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона MnO_4^{2-} , этот процесс сопровождается переходом фиолетового окрашивания раствора в зеленое:

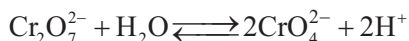


Для создания в растворе кислой среды обычно используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоты применяют реже, так как азотная кислота сама является окислителем, а соляная кислота способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют гидроксиды натрия или калия.

Влияние среды на характер окислительно-восстановительной реакции проявляется также в том, что для некоторых элементов в одной и той же степени окисления в кислой и щелочной средах характерны разные формы соединений, например:

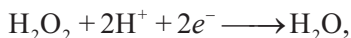


Первая реакция протекает в кислой среде, вторая – в щелочной. Между дихромат- и хромат-ионами существует равновесие:



смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной – вправо; в кислой среде ион хрома(III) существует в виде гидратированного катиона, а в щелочной – в виде комплексного аниона.

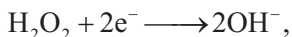
Восстановление пероксида водорода в зависимости от кислотности среды также протекает по-разному. Так, в кислой среде он восстанавливается по схеме



например:



а в нейтральной или щелочной среде – по схеме



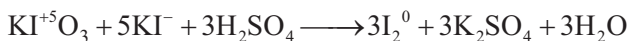
например:



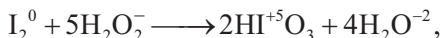
В ряде случаев, меняя среду проведения реакции, можно даже изменить направление протекания процесса. Так, если в щелочной среде протекает реакция диспропорционирования иода:



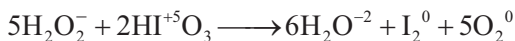
то в кислой среде происходит реакция конпропорционирования между иодидом и иодатом калия:



Примером процесса, еще более чувствительного к среде, может служить взаимодействие пероксида водорода с иодом и иодноватой кислотой. В кислой среде пероксид водорода окисляет иод до иодноватой кислоты по уравнению:



а в несколько менее кислой среде – восстанавливает иодноватую кислоту до иода:



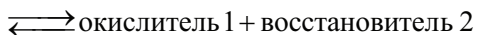
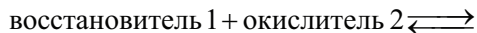
Как правило, если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем, то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях процесс облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода являются гидроксид-ионы.

Наоборот, характерный для атома-окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных атомов кислорода, облегчается в кислой среде.

Кислая среда способствует процессам, в которых расход ионов водорода на восстановление больше расхода гидроксид-ионов на окисление. В противоположных случаях целесообразно применение щелочной среды. Если же расход ионов водорода и гидроксогрупп одинаков, то реакцию можно проводить и в нейтральной среде.

6.1.6. Количественные характеристики окислительно-восстановительных реакций в растворах

В общем случае схема любого окислительно-восстановительного процесса может быть представлена следующим образом:



Если окислительно-восстановительный процесс протекает в условиях, при которых возможен прямой контакт взаимодействующих частиц, переход электронов происходит непосредственно от частиц восстановителя к частицам окислителя. При этом энергия химической реакции превращается в теплоту. Однако можно создать такие условия, в которых перенос электронов от восстановителя к окислителю будет осуществляться опосредованно, через проводник. Для этого процессы окисления и восстановления должны быть пространственно разделены. В этом случае будет происходить превращение энергии химической реакции в электрическую энергию.

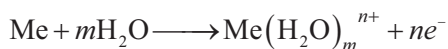
Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют электрохимическими. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

- процессы превращения химической энергии в электрическую (в химических источниках тока – гальванических элементах);
- процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

И процесс электролиза, и работа гальванического элемента имеют в своей основе единую принципиальную схему. Внутреннюю цепь подобных электрохимических систем составляют два электрических проводника, имеющих электронную проводимость (проводники первого рода), помещенных в раствор электролита, имеющий ионную проводимость (проводник второго рода). Находящийся в контакте с электролитом электрический проводник называют электродом. Для обеспечения работы системы электроды соединяют металлическим проводником, называемым внешней цепью электрохимической системы.

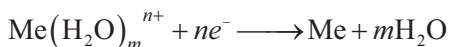
Количественной характеристикой окислительно-восстановительной активности электродов являются электродные потенциалы.

При погружении металлического электрода в водный раствор электролита начинается процесс растворения металла: в результате взаимодействия атомов металла с полярными молекулами воды гидратированные ионы металла переходят в раствор, оставляя на поверхности металла избыточные электроны:

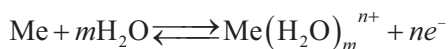


В результате этого процесса поверхность металла заряжается отрицательно, а раствор – положительно, что приводит к возникновению между ними скачка потенциала.

По мере перехода катионов металла в раствор возрастают отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора. Наряду с этим процессом протекает и обратный – восстановление ионов металла:



С увеличением скачка потенциала между электродом и раствором скорость прямой реакции уменьшается, и увеличивается скорость обратной реакции. При некотором значении разности потенциалов скорости этих реакций уравниваются, и в системе устанавливается динамическое равновесие:



Таким образом, на границе металл–раствор формируется равновесный двойной электрический слой, состоящий из положительно заряженных ионов металла и электронов, между которыми возникает скачок потенциала. Величину скачка потенциала в условиях равновесия называют равновесным электродным потенциалом металла, а участвующие в процессе ионы металла – потенциалопределяющими ионами.

Абсолютные величины равновесных электродных потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому для количественной характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов. С этой целью измеряют разность потенциалов данного электрода и электрода сравнения, потенциал которого условно принят равным нулю. В качестве такого электрода сравнения используют так называемый стандартный водородный электрод (рис. 7). Он состоит из платиновой пластины, покрытой платиновой чернью для увеличения активной поверхности

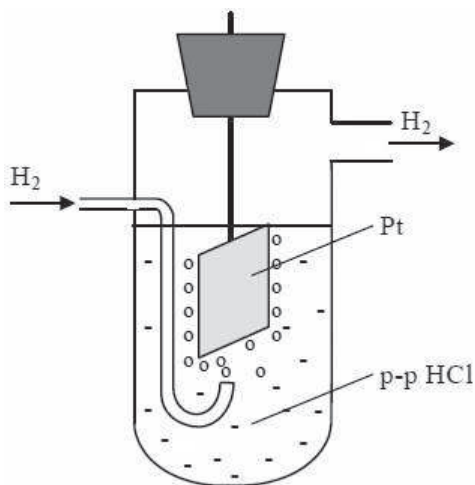
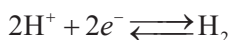


Рис. 7. Принципиальная схема устройства водородного электрода

электрода, которая погружена в раствор серной или соляной кислоты с активностью ионов водорода 1 моль/л. Через раствор непрерывно пропускают газообразный водород под постоянным давлением, равным 101,3 кПа, в результате чего протекает электродный процесс:



Электродные потенциалы, определенные в стандартных условиях, называют стандартными электродными потенциалами E° . Под стандартными условиями в данном случае подразумевают температуру 298,15 К, давление 101,3 кПа, активность потенциалопределяющих ионов, равную 1 моль/л.

Величины стандартных электродных потенциалов для ряда электродных процессов при 25 °С можно найти в Приложении 6; они характеризуют полуреакцию восстановления окислителя и поэтому называются также восстановительными потенциалами. Потенциалы электродов, выступающих в качестве восстановителей по отношению к водороду, имеют знак «-», потенциалы электродов, являющихся окислителями, имеют знак «+».

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют электрохимический ряд напряжений металлов:

Электрохимический ряд напряжений характеризует окислительно-восстановительные свойства металлов:

- чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность, и тем меньше окислительная способность его ионов;
- каждый металл способен восстанавливать из растворов солей те металлы, которые расположены в ряду напряжений металлов после него. Исключениями являются щелочные и щелочноземельные металлы, поскольку в таких случаях с большей скоростью протекают реакции взаимодействия этих металлов с водой;
- все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т. е. находящиеся в ряду напряжений металлов левее водорода, вытесняют водород из воды и растворов кислот-неокислителей.

До сих пор мы рассматривали электродные процессы, в которых металл электрода был задействован непосредственно, он окислялся или восстанавливался. Однако известно множество реакций, где в роли потенциалопределяющих ионов выступают ионы неметаллов, а также сложные ионы. Подобные окислительно-восстановительные реакции также можно провести таким образом, чтобы одни ионы передавали электроны другим не непосредственно, а через проводник. С этой целью используют электроды, материал которых не претерпевает изменений в ходе электродного процесса, а участвует лишь в передаче электронов от восстановленной формы вещества к его окисленной форме. Такие электроды называют инертными; в качестве материала для изготовления инертных электродов обычно используют платину или графит.

Значение электродного потенциала характеризует окислительную способность одних ионов и восстановительную способность других. Чем более положительное значение имеет электродный потенциал, тем в большей степени выражены окислительные свойства окисленной формы и в меньшей – восстановительные свойства восстановленной формы.

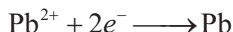
На практике нередко химические реакции проводят в условиях, отличных от стандартных, при этом величины электродных потенциалов E отличаются от величин соответствующих стандартных

электродных потенциалов E° . Электродные потенциалы зависят от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества, температуры, природы растворителя, pH среды и некоторых других факторов. Зависимость электродного потенциала от концентраций окисленной и восстановленной форм вещества, а также от температуры, выражается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ_{298} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i [Ox_i]^{v_i}}{\prod_j [Red_j]^{v_j}}, \quad (72)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, участвующих в электродном процессе, $[Ox_i]$ и $[Red_j]$ – концентрации веществ, принимающих участие в соответствующей полуреакции в окисленной и восстановленной формах соответственно (для более точных вычислений концентрации следует заменить активностями), v_i и v_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении полуреакции.

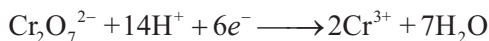
Необходимо иметь в виду, что в уравнение Нернста входят концентрации только ионов. Например, для электродного процесса



уравнение Нернста будет иметь вид:

$$E = E^\circ_{298} + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln [Pb^{2+}],$$

а для электродного процесса



уравнение Нернста запишется следующим образом:

$$E = E^\circ_{298} + \frac{RT}{6 \cdot F} \ln \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Если требуется учесть только влияние концентраций потенциалопределяющих ионов при стандартной температуре, можно упростить уравнение (72) подстановкой численных значений T , R и F , а также приняв во внимание коэффициент перехода от натурального к десятичному логарифму:

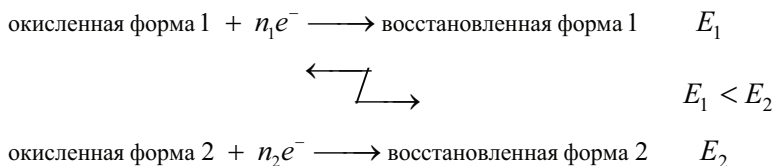
$$E = E^{\circ}_{298} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod_i [Ox_i]^{v_i}}{\prod_j [Red_j]^{v_j}} \quad (73)$$

Критерием возможности самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции является положительное значение разности восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций:

$$\Delta E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}} > 0 \quad (74)$$

Из всех возможных при данных условиях окислительно-восстановительных реакций в первую очередь протекает та, которая характеризуется наибольшей разностью восстановительных потенциалов.

Известно простое правило – «правило Z»: если записать одну под другой две полуреакции так, чтобы потенциал верхней был меньше, чем нижней, то проведенная между ними буква Z укажет своими концами направление разрешенного процесса:



6.1.7. Гальванические элементы

Устройства, в которых происходит непосредственное преобразование энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию, называют гальваническими элементами, или химическими источниками тока.

Гальванический элемент состоит из двух электродов. Между растворами отдельных электродов устанавливается контакт с помощью электролитического (солевого) мостика, заполненного раствором инертного электролита, который не принимает непосредственного участия в окислительно-восстановительной реакции. Он обеспечивает электрическую проводимость между растворами и вместе с электродами образует внутреннюю цепь гальванического элемента. Один из электродов гальванического элемента является поставщиком электронов, другой электрод их принимает. Электрод

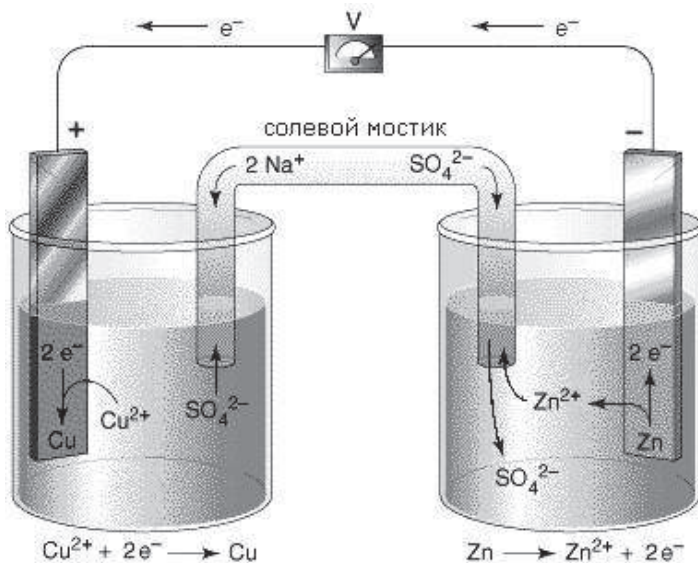
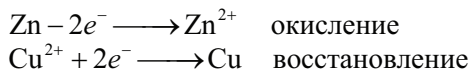


Рис. 8. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

с избытком электронов называют анодом – отрицательным полюсом гальванического элемента. Электрод с недостатком электронов – положительный полюс гальванического элемента – называют катодом. На аноде протекают процессы окисления, на катоде – восстановления. Соединяющий электроды металлический проводник составляет внешнюю цепь гальванического элемента. По внешней цепи осуществляется переход электронов от одного электрода к другому.

Рассмотрим в качестве примера гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из цинкового электрода – цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка, и медного электрода – медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди(II) (рис. 8).

При замыкании цепи в этом гальваническом элементе протекают следующие электродные процессы:



Или суммарно:



На аноде цинк окисляется и в форме ионов переходит в раствор, а на катоде медь восстанавливается и в виде металла осаждается на электроде; на цинковом электроде возникает избыток электронов, а на медном – их недостаток. Электроны по внешнему участку цепи переходят от отрицательного к положительному полюсу гальванического элемента.

Таким образом, рассматриваемый гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, которую схематически обозначают следующим образом:



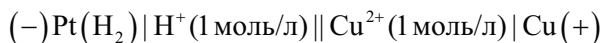
В этой схеме одна вертикальная черта обозначает фазовый раздел между металлом и раствором электролита, а двойная вертикальная линия отделяет анодное пространство от катодного. В самом общем случае для гальванического элемента используют обозначение:

(-) металл 1 | раствор электролита 1 || раствор электролита 2 | металл 2 (+)

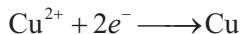
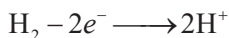
Разность потенциалов между катодом и анодом гальванического элемента называется его электродвижущей силой (ЭДС):

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} \quad (75)$$

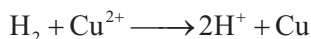
Гальванические элементы, в которых одним из электродов является стандартный водородный электрод, используются для измерения стандартных электродных потенциалов. Например, для измерения стандартного электродного потенциала медного электрода можно составить гальванический элемент по схеме:



При замыкании цепи в нем будут протекать следующие электродные процессы:



или суммарно:



Измеренная при стандартных условиях разность потенциалов электродов данного гальванического элемента составит:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{катода}} - E^\circ_{\text{анода}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,34 \text{ В}$$

Следовательно, стандартный потенциал медного электрода $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ равен 0,34 В.

Разность потенциалов возникает не только между разными, но и между одинаковыми электродами, различающимися только концентрациями потенциалопределяющих ионов в растворе электролита. Такие гальванические элементы называются концентрационными.

Как и при любых других самопроизвольно протекающих процессах, реакции, протекающие в гальванических элементах, сопровождаются уменьшением свободной энергии Гиббса. ЭДС гальванического элемента связана с изменением свободной энергии Гиббса в ходе протекающей в элементе реакции уравнением:

$$\Delta G = -nF\Delta E, \quad (76)$$

где n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Поскольку величина изменения свободной энергии Гиббса в стандартных условиях связана с константой равновесия реакции уравнением (21), по экспериментально определенному значению стандартной ЭДС можно вычислить константу равновесия соответствующей окислительно-восстановительной реакции:

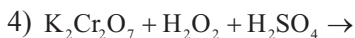
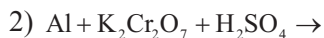
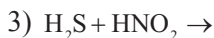
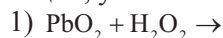
$$\ln K = \frac{nF\Delta E^\circ}{RT} \quad (77)$$

6.1.8. Задания для самоконтроля

1. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют: кремний, мышьяк, германий, селен, бром? Аргументируйте ответ. Составьте формулы химических соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

2. Исходя из степеней окисления теллура и рения в соединениях: H_2Te , H_2TeO_3 , H_6TeO_6 , TeO_3 , $\text{K}_2[\text{TeI}_6]$, H_2TeO_4 , TeF_6 , TeO_2 , Re_2O_7 , ReO_2 , ReCl_3 , K_2ReO_4 , $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$, ReF_6 , определите, какие из этих соединений могут проявлять только восстановительные, какие – только окислительные, а какие – как окислительные, так и восстановительные свойства. Аргументируйте ответ.

3. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



- 5) $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
- 6) $\text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 7) $\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow$
- 8) $\text{NaBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 9) $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
- 10) $\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 11) $\text{KClO} + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 12) $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$
- 13) $\text{H}_2\text{S} + \text{HIO}_3 \rightarrow$
- 14) $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 15) $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 16) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{KClO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- 17) $\text{SnCl}_2 + \text{BiCl}_3 \rightarrow$
- 18) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 19) $\text{KClO} + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 20) $\text{Ti}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 21) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$
- 22) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 23) $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow$
- 24) $\text{NaBiO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- 25) $\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
- 26) $\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 27) $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow$
- 28) $\text{KCl} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 29) $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$
- 30) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 31) $\text{HClO}_3 + \text{P} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 32) $\text{SnCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$
- 33) $\text{HNO}_2 + \text{HI} \rightarrow$
- 34) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 35) $\text{Cl}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$
- 36) $\text{MnCl}_2 + \text{KBrO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
- 37) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
- 38) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 39) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
- 40) $\text{FeSO}_4 + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

4. Сколько граммов нитрита калия можно окислить до нитрата калия с помощью 30 мл 0,09н. раствора перманганата калия в присутствии серной кислоты? Напишите уравнение соответствующей реакции.

5. Какой объем 0,01н. раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой, можно восстановить, пропуская через него 100 мл сероводорода в пересчете на нормальные условия? Напишите уравнение соответствующей реакции.

6. Сколько граммов сульфата железа(II) можно окислить с помощью 200 г 10%-ного раствора хромата калия в присутствии серной кислоты? Напишите уравнение соответствующей реакции.

7. Сколько граммов иода можно получить при окислении 100 мл 0,1н. раствора иодида калия с помощью 200 мл 2%-ного

раствора хлорида железа(III) плотностью 1,008 г/мл? Напишите уравнение соответствующей реакции.

8. Какой объем хлора в пересчете на нормальные условия образуется при растворении 8 г перманганата калия в 100 мл 12,5%-ной соляной кислоты плотностью 1,060 г/мл? Напишите уравнение соответствующей реакции.

9. Какой объем 2н. раствора дихромата калия потребуется для окисления 80 мл 1н. раствора хлорида олова(II) в присутствии соляной кислоты? Напишите уравнение соответствующей реакции.

10. Сколько граммов меди можно перевести в раствор при действии 60 мл 33%-ного раствора азотной кислоты плотностью 1,200 г/мл? Какой объем оксида азота(II) в пересчете на нормальные условия выделится при этом? Напишите уравнение соответствующей реакции.

11. Сколько граммов нитрита калия потребуется для выделения всего иода из 10 мл 15%-ного раствора иодида калия плотностью 1,119 г/мл, подкисленного разбавленной серной кислотой? Напишите уравнение соответствующей реакции.

12. Сколько граммов 3,4%-ного раствора пероксида водорода потребуется для окисления 100 мл 1М раствора сульфата железа(II) в присутствии серной кислоты? Напишите уравнение соответствующей реакции.

13. Какой объем сероводорода в пересчете на нормальные условия следует пропустить через 1,8 л 0,1н. раствора иода для полного восстановления иода в иодоводород? Напишите уравнение соответствующей реакции.

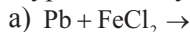
14. Какой объем 6,8%-ного раствора хлората калия плотностью 1,040 г/мл следует взять, чтобы окислить 250 мл 20%-ного раствора сульфата железа(II) плотностью 1,213 г/мл в присутствии серной кислоты? Напишите уравнение соответствующей реакции.

15. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, можно ли восстановить ионы меди(II) до ионов меди(I), действуя на водный раствор сульфата меди(II): а) водным раствором хлорида калия; б) водным раствором иодида калия. Для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение.

16. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, можно ли в кислой среде окислить бромной водой: а) Mn^{2+} до MnO_4^- ; б) Sn^{2+} до Sn^{4+} . Для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение.

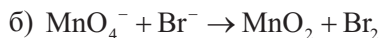
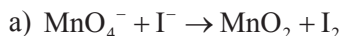
17. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, какие из нижеперечисленных реакций осуществимы,

а какие – нет. Для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение, укажите окислитель и восстановитель:

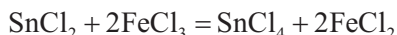


18. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, можно ли в кислой среде окислить анионы хлора при помощи растворов: а) перманганата калия; б) дихромата калия; в) бромата калия? Для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение.

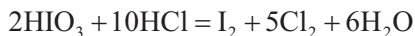
19. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, могут ли самопроизвольно протекать в нейтральном водном растворе приведенные ниже реакции; для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение, укажите окислитель и восстановитель:



20. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, в каком направлении будет протекать данная реакция, и вычислите ее ЭДС:



21. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, в каком направлении будет протекать данная реакция, и вычислите ее ЭДС:



22. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, в каком направлении будет протекать данная реакция, и вычислите ее ЭДС:



23. Вычислите при 25 °С потенциал электрода, состоящего из железной пластины, опущенной в раствор, в 500 мл которого содержится 0,05 г хлорида железа(II).

24. Марганцевый электрод в растворе его соли при 25 °С имеет потенциал, равный –1,25 В. Вычислите молярную концентрацию ионов марганца(II) в растворе.

25. При 25 °С потенциал электрода, состоящего из кадмия, погруженного в раствор нитрата кадмия(II), составляет –0,52 В. Определите молярную концентрацию соли в этом растворе.

26. Магниевою пластинку опустили в раствор соли магния. Потенциал полученного электрода при 25 °С оказался равен –2,41 В. Вычислите молярную концентрацию ионов магния в растворе.

27. При какой молярной концентрации ионов цинка потенциал цинкового электрода при 25 °С будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала?

28. При какой молярной концентрации ионов палладия(II) потенциал палладиевого электрода при 25 °С будет на 0,01 В меньше его стандартного электродного потенциала?

29. Потенциал серебряного электрода в растворе нитрата серебра(I) при 25 °С составил 95% от значения его стандартного электродного потенциала. Чему равна молярная концентрация ионов серебра(I) в растворе?

30. Вычислите молярную концентрацию ионов свинца(II), при которой потенциал свинцового электрода при 25 °С станет равным стандартному потенциалу никелевого электрода.

31. Вычислите молярную концентрацию ионов железа(II), при которой потенциал железного электрода при 25 °С станет равным стандартному потенциалу цинкового электрода.

32. Стандартный электродный восстановительный потенциал никеля больше, чем кобальта. Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его соли с концентрацией ионов никеля 0,001 моль/л, а потенциал кобальта – в растворе его соли с концентрацией ионов кобальта, равной 0,1 моль/л?

33. Вычислите потенциал электрода, состоящего из медной пластины, опущенной в насыщенный раствор фторида меди(II), при 25 °С. Во сколько раз следует изменить молярную концентрацию катионов меди(II), чтобы потенциал электрода стал равен нулю?

34. Вычислите потенциал электрода, состоящего из висмутовой пластины, опущенной в насыщенный раствор иодида висмута(III), при 25 °С. При какой молярной концентрации катионов висмута(III) потенциал электрода будет равен нулю?

35. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



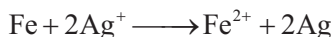
Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента при концентрациях $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$ моль/л и температуре 25 °С.

36. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента при концентрациях $[\text{Zn}^{2+}] = 0,05$ моль/л, $[\text{Ti}^+] = 0,005$ моль/л и температуре 25 °С.

37. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:

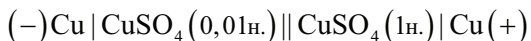


Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента при концентрациях $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[\text{Ag}^+] = 0,001$ моль/л и температуре 25 °С.

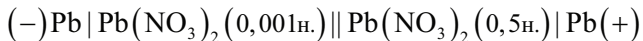
38. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, протекающих в гальваническом элементе. Вычислите величину ЭДС гальванического элемента при указанных молярных концентрациях соответствующих солей и температуре 25 °С.

Схема гальванического элемента	Концентрация солевого раствора № 1	Концентрация солевого раствора № 2
1) $(-)\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{AgNO}_3 \text{Ag}(+)$	1М	0,1М
2) $(-)\text{Bi} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{Cu}(+)$	0,001М	1М
3) $(-)\text{Fe} \text{FeSO}_4 \text{CdSO}_4 \text{Cd}(+)$	0,001М	1М
4) $(-)\text{Ni} \text{NiSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}(+)$	1М	0,01М
5) $(-)\text{Cd} \text{CdSO}_4 \text{NiSO}_4 \text{Ni}(+)$	0,01М	1М
6) $(-)\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{AgNO}_3 \text{Ag}(+)$	1М	0,01М
7) $(-)\text{Co} \text{CoSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}(+)$	1М	0,01М
8) $(-)\text{Ni} \text{NiSO}_4 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \text{Bi}(+)$	0,1М	1М
9) $(-)\text{Pb} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{AgNO}_3 \text{Ag}(+)$	1М	0,01М
10) $(-)\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{MgSO}_4 \text{Mg}(+)$	0,1М	0,01М

39. Вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента при 25 °С и напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов:



40. Вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента при 25 °С и напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов:



41. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из индиевой и кобальтовой пластин, опущенных в растворы сульфатов индия(III) и кобальта(II) соответственно. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов, а также уравнение токообразующей реакции. Как изменится ЭДС данного гальванического элемента при 25 °С, если оба раствора разбавить в десять раз?

42. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из серебряной и свинцовой пластин, опущенных в растворы нитратов серебра(I) и свинца(II) соответственно. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов, а также уравнение токообразующей реакции. Как изменится ЭДС данного гальванического элемента при 25 °С, если оба раствора разбавить в два раза?

43. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из медной и кадмиевой пластин, опущенных в растворы нитратов меди(II) и кадмия(II) соответственно. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов, а также уравнение токообразующей реакции. Как изменится ЭДС данного гальванического элемента при 25 °С, если оба раствора разбавить в пять раз?

6.1.9. Примеры решения задач

Пример 1

Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, уравнивая их методом электронного баланса или методом электронно-ионного баланса, и укажите окислители и восстановители:



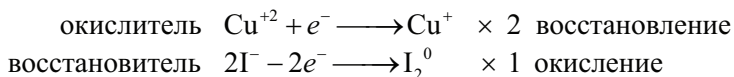
Решение

1) В данном случае элементами, степень окисления атомов которых может изменяться в процессе окислительно-восстановительной реакции, являются иод и медь.

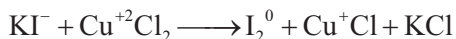
Для иода степень окисления -1 является низшей из возможных, следовательно, иод в данном случае может выступать только в качестве восстановителя, т. е. будет окисляться. Для галогенид-ионов в большинстве случаев характерно окисление до простых веществ, поэтому можно предположить, что иод будет окисляться до элементарного иода.

Медь в степени окисления $+2$ будет выполнять функцию окислителя, т. е. восстанавливаться. Для многозарядных катионов p -, d - и f -элементов при восстановлении типичен переход в соответствующие катионы с меньшим зарядом. Поскольку для меди характерны степени окисления $+1$ и $+2$, в данном случае медь(II) будет восстанавливаться до меди(I).

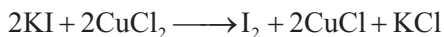
Для уравнивания реакции воспользуемся методом электронного баланса. Составим схемы, отображающие процессы перехода электронов, укажем окислитель и восстановитель и уравнием число отданных и принятых электронов, умножив полуреакцию восстановления на два:



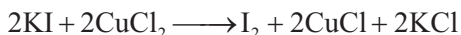
Составим схему реакции. Очевидно, что образовавшиеся ионы меди(I) образуют с хлорид-ионами хлорид меди(I), а ионы калия, не участвующие непосредственно в окислительно-восстановительной реакции, – хлорид калия:



Перенесем коэффициенты, полученные методом электронного баланса, в схему реакции, помещая их перед формулами веществ, содержащих атомы меди и иода в соответствующих степенях окисления:



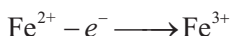
Определим методом подбора коэффициент перед хлоридом калия:



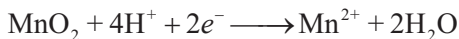
2) В данном случае элементами, степень окисления атомов которых может изменяться в процессе окислительно-восстановительной реакции, являются железо и марганец; серная кислота – среда проведения реакции. Железо в степени окисления $+2$ будет выполнять функцию восстановителя, т. е. окисляться. Поскольку для железа характерны степени окисления $+2$ и $+3$, железо(II) будет окисляться до

железа(III). Марганец в оксиде марганца(IV) имеет промежуточную степень окисления, однако выполняет функцию окислителя, так как функцию восстановителя выполняет железо, и восстанавливается в кислой среде до марганца в степени окисления +2.

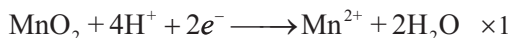
В качестве примера для уравнивания реакции воспользуемся методом электронно-ионного баланса. В кислой среде ионы железа(II) окисляются до ионов железа(III):



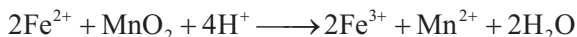
Оксид марганца(IV) содержит больше кислорода, чем образующийся при его восстановлении ион марганца(II). В кислой среде высвобождающийся кислород связывается с ионами водорода с образованием молекул воды:



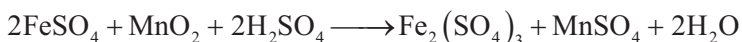
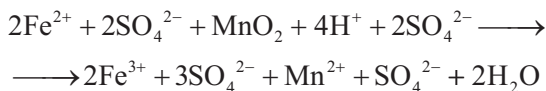
Уравняем число отданных и принятых электронов, умножив полуреакцию окисления на два:



Запишем суммарное ионно-молекулярное уравнение с учетом найденных коэффициентов:



Запишем молекулярное уравнение реакции с учетом ионов, не участвующих непосредственно в окислительно-восстановительном процессе. Для этого в левой и правой частях уравнения, записанного в ионно-молекулярной форме, к каждому аниону припишем соответствующий катион, а к каждому катиону – анион, и затем объединим их в молекулярные структуры:

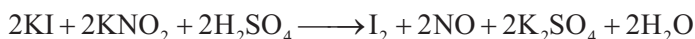


Пример 2

Какой объем оксида азота(II) в пересчете на нормальные условия можно получить при смешивании 100 мл 1н. раствора иодида

калия с 150 мл 1,5н. раствора нитрита калия в присутствии серной кислоты? Напишите уравнение соответствующей реакции.

Решение. Составим уравнение соответствующей реакции:



Согласно закону эквивалентов (33), вещества взаимодействуют и образуются в эквивалентных количествах, т. е.:

$$n_3(\text{KI}) = n_3(\text{KNO}_2)$$

Следовательно, должно выполняться соотношение (34):

$$C_N(\text{KI}) \cdot V(\text{KI}) = C_N(\text{KNO}_2) \cdot V(\text{KNO}_2)$$

Вычислим количество вещества эквивалентов иодида калия и нитрита калия, взятых для реакции:

$$n_3(\text{KI}) = C_N(\text{KI}) \cdot V(\text{KI}) = 1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,1 \text{ моль}$$

$$n_3(\text{KNO}_2) = C_N(\text{KNO}_2) \cdot V(\text{KNO}_2) = 1,5 \text{ моль/л} \cdot 0,15 \text{ л} = 0,225 \text{ моль}$$

Результаты выполненных расчетов показывают, что нитрит калия взят в избытке (полностью это вещество не прореагирует):

$$n_3(\text{KNO}_2) > n_3(\text{KI}),$$

следовательно, все дальнейшие расчеты должны выполняться на основании данных, характеризующих раствор иодида калия.

Снова обратимся к закону эквивалентов:

$$n_3(\text{NO}) = n_3(\text{KI}) = 0,1 \text{ моль}$$

С учетом того, что количество газообразного вещества n можно вычислить по формуле:

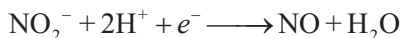
$$n = \frac{V}{V_m},$$

где V_m – молярный объем газа, равный при нормальных условиях 22,4 л/моль, преобразуем уравнение (31) к виду:

$$n_3(\text{NO}) = \frac{V(\text{NO})}{V_m \cdot f_3(\text{NO})}$$

В случае окислительно-восстановительных реакций фактор эквивалентности окислителя и восстановителя, а также продуктов их превращения, определяется по числу электронов, участвующих

в процессе. Для процесса восстановления нитрит-иона до оксида азота(II):



фактор эквивалентности оксида азота(II) равен:

$$f_{\text{э}}(\text{NO}) = \frac{1}{1} = 1$$

На основании полученных результатов вычислим объем образовавшегося оксида азота(II) в пересчете на нормальные условия:

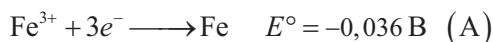
$$V(\text{NO}) = n_{\text{э}}(\text{NO}) \cdot V_m \cdot f_{\text{э}}(\text{NO}) = 0,1 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1 = 2,24 \text{ л}$$

Пример 3

На основании величин стандартных электродных потенциалов определите, можно ли хлоридом железа(III) окислить в растворе ионы марганца(II).

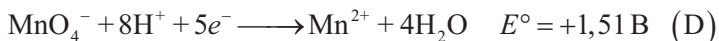
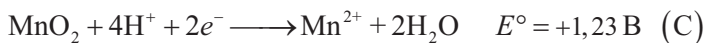
Решение. Окислительно-восстановительная реакция может протекать самопроизвольно, если выполняется условие (74). Следовательно, для ответа на поставленный вопрос следует сравнить значения потенциалов полуреакций, в которых ион железа(III) выступает в качестве окислителя, и значения потенциалов полуреакций, в которых ион марганца(II) выступает в качестве восстановителя.

Найдем в Приложении 6 полуреакции, в которых ион Fe^{3+} является окислителем:



Из сравнения значений E° видно, что большие окислительные свойства ион Fe^{3+} проявляет, переходя в ион Fe^{2+} , так как полуреакция (B) характеризуется более высоким значением электродного потенциала.

Теперь найдем полуреакции, в которых ион Mn^{2+} является восстановителем, т. е. полуреакции, содержащие Mn^{2+} в правой части:



Из сравнения значений E° видно, что большие восстановительные свойства ион Mn^{2+} проявляет в полуреакции (С), которая характеризуется меньшим значением электродного потенциала.

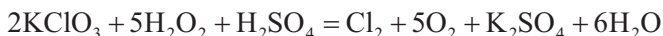
Вычтем из электродного потенциала полуреакции предполагаемого окислителя (В) электродный потенциал полуреакции предполагаемого восстановителя (С):

$$\Delta E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}} = 0,771 \text{ В} - 1,23 \text{ В} = -0,459 \text{ В}$$

Так как $\Delta E^\circ < 0$, т. е. условие (74) не выполняется, ион железа(III) в водном растворе не может окислить ион марганца(II).

Пример 4

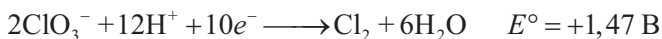
Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, в каком направлении будет протекать данная реакция, и вычислите ее ЭДС:



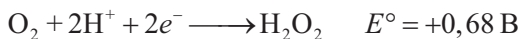
Решение. Окислительно-восстановительная реакция может протекать самопроизвольно при выполнении условия (74), т. е. если разность восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций – величина положительная:

$$\Delta E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}} > 0$$

Предположим, что реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, и вычислим для нее разность потенциалов. Найдем в Приложении 6 полуреакцию, в которой ион ClO_3^- в кислой среде восстанавливается до молекулярного хлора:



и полуреакцию, в которой пероксид водорода является восстановителем, т. е. полуреакцию, содержащую H_2O_2 в правой части:

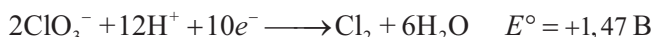
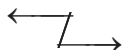


Вычислим разность восстановительных потенциалов предполагаемого окислителя и предполагаемого восстановителя:

$$\Delta E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}} = 1,47 \text{ В} - 0,68 \text{ В} = 0,79 \text{ В}$$

Так как разность потенциалов предполагаемых окислителя и восстановителя оказалась величиной положительной, можно сделать вывод, что данная реакция будет протекать в прямом направлении.

Определить возможное направление самопроизвольного протекания реакции можно также на основании «правила Z». Чтобы воспользоваться этим правилом, запишем две полуреакции одну под другой таким образом, чтобы потенциал верхней был меньше, чем нижней. В таком случае проведенная между ними буква Z укажет своими концами направление разрешенного процесса:



ЭДС данной реакции в соответствии с уравнением (75) равна:

$$\text{ЭДС} = \Delta E = 0,79 \text{ В}$$

6.2. Экспериментальная часть

ЗАДАЧИ: исследовать окислительно-восстановительные свойства наиболее распространенных окислителей и восстановителей, а также типы окислительно-восстановительных реакций; экспериментально подтвердить двойственность окислительно-восстановительных свойств некоторых веществ, исследовать зависимость ЭДС гальванического элемента от концентрации электролита.

Реактивы

Вещество	Концентрация (для растворов)	Примечание
вода дистиллированная		
иодная вода		
крахмал	0,2%	флакон-капельница
пероксид водорода	10%	в том числе во флаконе-капельнице
<i>Кристаллические вещества</i>		
магний		стружка
медь		стружка
цинк		гранулы
<i>Растворы кислот</i>		
азотная	концентрированная	флакон-капельница

Вещество	Концентрация (для растворов)	Примечание
серная	1н.	
соляная	1н.	
<i>Растворы оснований</i>		
гидроксид калия	1н.	
гидроксид натрия	20%	флакон-капельница
<i>Растворы солей</i>		
гексацианоферрат(III) калия	1н.	
дихромат калия	1н.	
иодат калия	1н.	флакон-капельница
иодид калия	1н.	в том числе во флаконе-капельнице
нитрат свинца(II)	1н.	
нитрит натрия	1н.	
перманганат калия	0,02н.	
роданид аммония	1н.	
сульфат железа(II)	1н.	
сульфат марганца(II)	1н.	
сульфат меди(II)	0,0002н. 0,002н. 0,02н. 0,2н. 2н.	
сульфат цинка	2н.	
сульфид натрия	1н.	флакон-капельница
сульфит натрия	1н.	
хлорид железа(III)	1н.	
хлорид хрома(III)	1н.	

Оборудование и материалы (на одно рабочее место)

Наименование	Характеристика	Количество, шт.
набор пробирок в штативе		1
химический стакан	100 мл	3
солевой мостик		2
лапка-держатель для пробирок		1
фильтровальная бумага	10×15 см	5
наждачная бумага	5×10 см	1
медная пластина	2×10 см	2

Наименование	Характеристика	Количество, шт.
цинковая пластина	2×10 см	1
провод с зажимом «крокодил»		2
милливольтметр	диапазон измерений до 1,5 В	1
деревянная лучина		1
спиртовка		1
защитные очки		1

Рекомендации к оформлению отчета по выполненной работе

В отчете должны быть отражены:

- название работы;
- дата выполнения работы;
- цель работы;
- задачи работы.

По каждому опыту в отдельности требуется:

- указать название опыта;
- записать уравнения всех химических реакций, уравнив их методом электронного баланса или методом полуреакций (по усмотрению студента);
- указать окислитель и восстановитель;
- указать тип окислительно-восстановительной реакции;
- назвать продукты реакций;
- описать явления, наблюдаемые при протекании каждой из химических реакций;
- ответить на поставленные вопросы.

Дополнительно:

- к опыту 10 – выполнить расчеты ЭДС гальванических элементов для растворов электролитов заданных концентраций.

Опыт № 1. Исследование окислительно-восстановительных свойств пероксида водорода

1-1. Окислительные свойства пероксида водорода

Налейте в пробирку 1 мл раствора иодида калия и подкислите его таким же объемом раствора серной кислоты. Затем добавляйте

по каплям раствор пероксида водорода, отмечая изменение цвета раствора. Разбавьте полученный раствор в два раза дистиллированной водой и добавьте 1–2 капли раствора крахмала. Обратите внимание на окраску раствора.

1-2. Восстановительные свойства пероксида водорода

Налейте в пробирку 1 мл раствора перманганата калия и подкислите его таким же объемом раствора серной кислоты. Разожгите деревянную лучину. Затем добавьте в пробирку 1 мл раствора перекиси водорода и, не касаясь раствора, внесите тлеющую лучину в пробирку. Что наблюдается при контакте выделяющегося газа с тлеющей лучиной? Какой газ выделяется в результате реакции?

Объясните, по какой причине пероксид водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. При каких условиях это вещество проявляет окислительные свойства, а при каких – восстановительные?

Опыт № 2. Исследование окислительно-восстановительных свойств нитритов

2-1. Окислительные свойства нитритов

Налейте в пробирку 1 мл раствора нитрита натрия и подкислите его равным объемом раствора серной кислоты. Затем по каплям добавляйте в пробирку раствор иодида калия, наблюдая за изменением окраски раствора (**работать под тягой!**). Обратите внимание на запах выделяющегося газа – оксида азота(II). Разбавьте полученный раствор в два раза дистиллированной водой и добавьте 1–2 капли раствора крахмала. Объясните изменение окраски раствора после добавления крахмала.

2-2. Восстановительные свойства нитритов

Налейте в пробирку 1 мл раствора перманганата калия и подкислите его равным объемом раствора серной кислоты. Затем приливайте раствор нитрита натрия до полного исчезновения красно-фиолетовой окраски перманганата калия.

По какой причине нитриты могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? При каких условиях эти вещества проявляют окислительные свойства, а при каких – восстановительные?

Опыт № 3. Исследование окислительно-восстановительных свойств сульфитов

3-1. Окислительные свойства сульфитов

Налейте в пробирку 1 мл раствора сульфита натрия и подкислите его равным объемом раствора серной кислоты. Затем добавьте по каплям раствор сульфида натрия до помутнения раствора.

3-2. Восстановительные свойства сульфитов

Налейте в пробирку 1 мл иодной воды и добавьте 1–2 капли раствора крахмала. Отметьте окраску раствора. В другую пробирку налейте по 1 мл растворов сульфита натрия и серной кислоты. Смешайте содержимое обеих пробирок. Объясните изменение цвета раствора.

По какой причине сульфиты могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? При каких условиях эти вещества проявляют окислительные свойства, а при каких – восстановительные?

Опыт № 4. Исследование восстановительных свойств солей бескислородных кислот

4-1. Восстановительные свойства галогенидов

Налейте в пробирку по 1 мл растворов иодида калия и хлорида железа(III). Отметьте изменение окраски раствора. Осторожно понюхайте раствор. Разбавьте полученный раствор в два раза дистиллированной водой и добавьте 1–2 капли раствора крахмала. Объясните изменение цвета раствора.

4-2. Восстановительные свойства сульфидов

Иллюстрацией восстановительных свойств сульфидов может служить опыт 3-1. Проанализируйте еще раз результаты этого опыта, сделав акцент на восстановительных свойствах сульфида натрия.

Почему соли бескислородных кислот проявляют только восстановительные свойства?

Опыт № 5. Исследование окислительных свойств перманганата калия

5-1. Окислительные свойства перманганата калия в кислой среде

Налейте в пробирку по 1 мл растворов перманганата калия и серной кислоты. Затем добавьте раствор сульфита натрия до исчезновения характерной красно-фиолетовой окраски перманганат-ионов.

5-2. Окислительные свойства перманганата калия в нейтральной среде

Налейте в пробирку по 1 мл раствора перманганата калия и дистиллированной воды. Затем добавьте раствор сульфита натрия до исчезновения характерной красно-фиолетовой окраски перманганат-ионов.

5-3. Окислительные свойства перманганата калия в щелочной среде

Налейте в пробирку по 1 мл растворов перманганата калия и гидроксида калия. Затем добавьте раствор сульфита натрия до изменения окраски раствора.

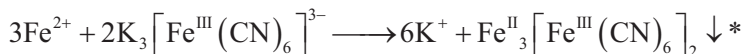
Как влияет характер среды проведения реакции на изменение степени окисления атомов марганца(VII)?

Опыт № 6. Исследование окислительно-восстановительных свойств многозарядных катионов металлов

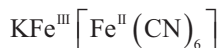
6-1. Окислительные свойства ионов железа(III)

Налейте в пробирку по 1 мл растворов иодида калия и хлорида железа(III). Отметьте изменение окраски раствора. Осторожно помешайте раствор. Разбавьте полученный раствор в два раза дистиллированной водой.

Докажите, что в результате восстановления ионов железа(III) образовались ионы железа(II). Для этого можно использовать раствор гексацианоферрата(III) калия, который с ионами железа(II) образует ярко-синий осадок турнбулевой сини:



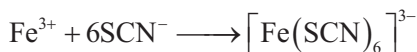
* **Примечание.** Ранее считалось, что турнбулева синь представляет собой именно гексацианоферрат(III) железа(II). Однако современными исследованиями установлено, что в процессе данной реакции происходит переход электронов от ионов Fe^{2+} к гексацианоферрат(III)-иону, в результате чего образуется соединение состава:



6-2. Восстановительные свойства ионов железа(II)

Налейте в пробирку по 1 мл растворов перманганата калия и серной кислоты. Затем добавьте раствор сульфата железа(II) до исчезновения характерной красно-фиолетовой окраски перманганат-ионов.

Докажите, что в результате окисления ионов железа(II) образовались ионы железа(III). С этой целью можно использовать раствор роданида аммония, который с ионами железа(III) образует растворимое комплексное соединение, имеющее интенсивную красную окраску:



Опыт № 7. Исследование окислительно-восстановительных свойств соединений хрома

7-1. Восстановительные свойства хрома(III)

Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида хрома(III) и прилейте по каплям 20%-ный раствор гидроксида натрия (**работать в защитных очках!**) до полного растворения образующегося осадка и появления изумрудно-зеленой окраски гидроксокомплекса хрома(III) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Затем к полученному раствору добавьте 1 мл раствора пероксида водорода и нагрейте пробирку над пламенем спиртовки (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок, до появления желтой окраски. Объясните изменение окраски раствора.

7-2. Окислительные свойства дихромата калия

Налейте в пробирку по 1 мл растворов дихромата калия и серной кислоты. Затем добавьте раствор сульфита натрия до изменения цвета раствора с оранжевого на зеленый. Объясните изменение окраски раствора.

Опыт № 8. Исследование восстановительных свойств металлов

8-1. Взаимодействие активных металлов с кислотами-неокислителями

Поместите в одну пробирку небольшое количество магниевой стружки, в другую – одну гранулу цинка. В каждую пробирку прилейте по 1 мл раствора серной кислоты. Выделение какого газа происходит? Какой из данных металлов активнее взаимодействует с серной кислотой и почему?

8-2. Взаимодействие металлов с азотной кислотой

Поместите в пробирку небольшое количество медной стружки и прилейте 1–2 капли концентрированной азотной кислоты (**работать под тягой и в защитных очках!**). Осторожно взболтайте содержимое пробирки и наблюдайте выделение окрашенного газа с характерным запахом. Какой газ выделяется? Добавьте в пробирку дистиллированной воды и рассмотрите цвет полученного раствора. Будет ли медь реагировать с соляной кислотой? Аргументируйте ответ.

8-3. Взаимодействие металлов с солями

Налейте в пробирку 1 мл раствора нитрата свинца(II) и поместите в него одну гранулу цинка. Нагрейте пробирку над пламенем спиртовки до начала кипения (**работать в защитных очках!**), используя лапку-держатель для пробирок. Наблюдайте образование на поверхности цинка черных кристаллов свинца. Сделайте вывод об относительной активности свинца и цинка.

Опыт № 9. Исследование реакций конпропорционирования

- Налейте в пробирку 1 мл раствора иодида калия и 1 мл соляной кислоты. Затем добавляйте по каплям раствор иодата калия

до заметного изменения цвета раствора. Убедитесь в образовании свободного иода при помощи раствора крахмала.

- Налейте в пробирку 1 мл раствора перманганата калия и добавьте равный объем раствора сульфата марганца(II). Наблюдайте исчезновение характерной красно-фиолетовой окраски перманганат-ионов и образование бурого осадка.

Опыт № 10. Исследование зависимости ЭДС гальванического элемента от концентрации электролита

10-1. Химический гальванический элемент

Цинковую и медную пластины хорошо очистите наждачной бумагой. В один химический стакан емкостью 100 мл налейте примерно на 2/3 его объема 2н. раствор сульфата цинка, в другой – равный объем 0,02н. раствора сульфата меди(II). Соедините стаканы солевым мостиком, пластины подсоедините к клеммам милливольтметра с помощью проводов с зажимами типа «крокодил» и опустите цинковую пластину в стакан с раствором сульфата цинка, а медную – в стакан с раствором сульфата меди(II). Запишите показания милливольтметра. Затем перелейте раствор сульфата меди(II) обратно в реактивную склянку, промойте стакан и медную пластину дистиллированной водой и высушите с помощью фильтровальной бумаги. Повторите опыт еще два раза, заменяя последовательно 0,02н. раствор сульфата меди(II) на 0,2н. и 2н. растворы сульфата меди(II).

Составьте схему исследованного гальванического элемента. Запишите уравнения катодного и анодного процессов. На основании справочных данных вычислите ЭДС гальванического элемента для растворов сульфата меди(II) разных концентраций при температуре проведения опыта и сравните полученные значения с экспериментальными данными. Какой из факторов – природа металла или концентрация его ионов в растворе – в большей мере определяет значение электродного потенциала металла и, следовательно, ЭДС гальванического элемента?

10-2. Концентрационный гальванический элемент

В один химический стакан емкостью 100 мл налейте примерно на 2/3 его объема 2н. раствор сульфата меди(II), в другой – равный объем 0,2н. раствора сульфата меди(II). Две медные пластины

подсоедините к клеммам милливольтметра с помощью проводов с зажимами типа «крокодил» и поместите в стаканы с растворами сульфата меди(II). Соедините стаканы солевым мостиком. Запишите показания милливольтметра. Затем перелейте раствор сульфата меди(II) обратно в реактивную склянку, промойте стакан и медную пластину дистиллированной водой и высушите с помощью фильтровальной бумаги.

Повторите опыт, заменив последовательно 0,2н. раствор сульфата меди(II) на 0,002н. и 0,0002н. растворы. Что наблюдается? Составьте схему исследованного гальванического элемента. Запишите уравнения катодного и анодного процессов. В каком случае вырабатывается большее количество электричества и почему? Ответ подтвердите расчетами ЭДС данных концентрационных элементов.

Отвѣты

к расчетным задачам

Основные классы неорганических соединений

6. 1 моль. 7. 2 моль. 8. 1,5 моль. 9. 1 моль.

Основные закономерности протекания химических процессов

6. -985 кДж. 8. $94,7$ кДж. 14. 1) $-113,7$ кДж. 21. 1) 959 К. 19. возрастет в 27 раз; возрастет в 9 раз. 21. в 25 раз. 23. $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с); $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). 27. $0,00317$ моль/(л·с). 28. возрастет в 64 раза. 30. 2. 31. в 5 раз. 33. $59,7$ кДж. 36. 3,77. 39. $8,8$ моль/л (HCl); $3,2$ моль/л (O_2). 40. $4,6$ моль/л; $5,4$ моль/л. 41. $1,47 \cdot 10^{-9}$.

Общие сведения о растворах

1. $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. 3. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. 5. 62,9%. 6. 64 г. 9. 1) 0,332; 11,7М; 23,4н.; 27,6 моль/кг. 10. 0,010; 0,99. 13. 0,315. 19. 1,7н. 24. 6,09%; 1М. 27. 0,7н. 38. 5,8 г. 43. 13 г. 45. 490 г. 47. 20 г/моль. 50. 686 мл. 51. 24,8 кПа. 56. $-27^\circ C$. 58. 3,45 г. 59. 426 кПа. 61. 58 г/моль. 62. 622 кПа.

Растворы электролитов

1. 94,35 г. 3. 0,0028М; 0,0084н. 9. 0,01М. 11. $1,8 \cdot 10^{-4}$. 13. в 914 раз. 15. $7,7 \cdot 10^{-5}$ М; $7,7 \cdot 10^{-5}$ М; $6,1 \cdot 10^{-10}$ М. 18. 1) 0,0053 моль/л (Ba^{2+}); 0,0092 моль/л (OH^-); 0,012 моль/л (Cl^-). 20. 0,025М. 24. 386 кПа. 25. 76%. 26. 167 г. 29. 0,79. 31. 2374 кПа.

Кислотно-основные равновесия в водных растворах электролитов

1. 1) 2,2. 2. 12,95. 6. 10,6. 11. $1,5 \cdot 10^{-4}$ М; $3,0 \cdot 10^{-4}$ н. 18. 1) 3,94.

Окислительно-восстановительные реакции.

Основы электрохимии

4. 0,115 г. 5. 0,89 л. 10. 8,98 г; 2,11 л. 14. 115 мл. 20. 0,621 В. 24. 0,0042 моль/л. 27. 0,31 моль/л. 30. $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 33. 0,304 В; уменьшить в $2 \cdot 10^{10}$ раз. 35. 0,045 В. 38. 1) 0,403 В. 39. 0,059 В. 41. увеличится на 0,0098 В.

Приложения

Приложение 1. Основы техники безопасности при работе в химической лаборатории

Работая в химической лаборатории, необходимо строго соблюдать перечисленные ниже основные правила техники безопасности. Допуск студентов к выполнению лабораторных работ разрешается только после ознакомления с инструкцией по технике безопасности и вводного инструктажа. Факт прохождения инструктажа фиксируется в специальном журнале и подтверждается личной подписью прошедшего инструктаж. Студенты, грубо нарушившие правила работы и техники безопасности в химической лаборатории, отстраняются от выполнения лабораторных работ.

Каждый работающий должен знать, где в лаборатории находится аптечка для оказания первой медицинской помощи.

- Приступать к работе в лаборатории можно только в присутствии преподавателя или инженера лаборатории.

- Приступая к выполнению работы, необходимо предварительно ознакомиться полностью с ее содержанием, со свойствами используемых веществ и правилами работы с ними, отчетливо уяснить цели и задачи работы. Студент может приступить к выполнению работы только после того, как сдаст предварительный отчет и пройдет собеседование с преподавателем.

- Рабочее место необходимо содержать в чистоте и порядке. Запрещается держать на лабораторных столах одежду, сумки и другие посторонние предметы.

- Перед началом проведения каждого опыта следует убедиться в том, что взятые химические вещества и концентрации растворов соответствуют указанным в описании опыта. Нельзя превышать установленные нормы расхода реактивов.

- Нельзя работать без лабораторного халата. Если у вас длинные волосы, необходимо позаботиться о том, чтобы они не могли соприкасаться с реактивами и нагревательными приборами.

- В лаборатории категорически запрещается употреблять напитки, принимать и хранить пищу, курить.

- Работать с раздражающими органы дыхания и сильно пахнущими веществами разрешается только в вытяжном шкафу; створки

шкафа во время работы должны быть опущены до 18–20 см от его рабочей поверхности.

- Сыпучие реактивы следует отбирать только специальным шпателем или ложечкой; брать химические вещества незащищенными руками недопустимо.

- Во время работы не следует касаться руками лица, так как многие химические соединения могут вызывать раздражение кожи и слизистых оболочек.

- Запрещается проводить опыты в грязной химической посуде, а также использовать для проведения опытов вещества из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.

- Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку.

- Нельзя оставлять реактивные склянки открытыми.

- Нельзя путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.

- Недопустимо использовать один и тот же шпатель или одну и ту же пипетку для отбора проб разных реактивов.

- Нельзя наклоняться близко к прибору, в котором идет реакция, нагревание или перемешивание веществ.

- Нельзя подливать спирт в горящую спиртовку, а также зажигать спиртовку от другой горящей спиртовки.

- Тушить спиртовку можно только при помощи специального фарфорового колпачка.

- Прежде чем приступить к нагреванию вещества в пробирке, необходимо предварительно прогреть всю пробирку, чтобы стекло не треснуло от локального перегрева.

- Во избежание выбрасывания жидкости из пробирки при нагревании, надо ее непрерывно поворачивать в процессе нагревания и следить за тем, чтобы пробирка находилась не в вертикальном, а в наклонном положении.

- Нельзя держать при нагревании пробирку или колбу отверстием к себе или в сторону стоящего рядом человека.

- Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус, всасывать любые жидкости в пипетки. При исследовании запаха жидкости следует осторожно направлять к себе ее пары легким движением руки.

- Нельзя без специального разрешения преподавателя или лаборанта переносить приборы или реактивы из одной лаборатории в другую.

- Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.
- Нельзя оставлять без надобности включенные электроприборы и горящие спиртовки.
- Запрещается выливать в раковину остатки кислот и щелочей, огнеопасных и взрывоопасных, а также сильно пахнущих веществ; слив перечисленных веществ должен осуществляться в специальные сосуды с соответствующей маркировкой, снабженные плотно притертыми пробками и находящиеся в вытяжном шкафу.
- Категорически запрещается без специального разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, а также изменять порядок проведения опыта.
- Все опыты необходимо выполнять при действующей вытяжной вентиляции.
- О любом происшествии в лаборатории необходимо немедленно сообщить преподавателю или инженеру лаборатории.
- При возникновении пожара необходимо немедленно выключить газ и электроприборы, убрать все горючие вещества подальше от огня, засыпать песком или накрыть войлочным, шерстяным или асбестовым одеялом очаг пожара. Большое пламя тушат с помощью углекислотных огнетушителей.
- При возгорании одежды пострадавшего следует облить водой или немедленно повалить на пол и накрыть войлочным или шерстяным одеялом. Пламя также можно потушить, перекатываясь по полу.
- При термическом ожоге необходимо немедленно охладить кожу под струей холодной воды, а затем нанести на пораженный участок мазь от ожогов. Категорически запрещается при любом ожоге пользоваться жирами, в том числе растительными маслами, для обработки обожженного участка.
- При попадании кислот на кожу необходимо быстро промыть обожженное место струей воды в течение 10–15 мин., а затем – 2–3%-ным раствором гидрокарбоната натрия.
- При ожоге щелочами обожженное место также тщательно промывается водой, а затем обрабатывается 1%-ным раствором уксусной кислоты.
- При попадании кислоты или щелочи в глаза следует тщательно промыть глаза водой, а затем 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия (для нейтрализации кислоты) или 2%-ным раствором борной кислоты (для нейтрализации щелочи), после чего вновь промыть водой.

- При порезах стеклом следует удалить из раны видимые осколки стекла, обработать рану 3%-ным спиртовым раствором иода и наложить повязку.
- Перед уходом из лаборатории следует привести в порядок рабочее место и тщательно вымыть руки.

Приложение 2. Основы номенклатуры неорганических соединений

Знание основных принципов номенклатуры неорганических соединений, как основного языка химии, является необходимым условием успешного изучения химии.

Номенклатура оксидов

Названия оксидов образуются из латинского корня названия кислорода (*oxugenium*) с окончанием «ид» и русского названия второго, менее электроотрицательного элемента, в родительном падеже, например:

K_2O (оксид калия).

В названиях оксидов элементов, проявляющих переменную валентность, необходимо указывать в скобках валентность элемента в данном соединении, например:

Cr_2O_3 (оксид хрома(III)),

CrO_3 (оксид хрома(VI)).

Для элементов с постоянной валентностью указывать ее не принято; это правило распространяется и на другие сложные соединения:

Al_2O_3 (оксид алюминия).

Общие формулы оксидов (где Э – символ химического элемента) в зависимости от валентности элемента приведены в таблице 9.

Таблица 9

Общие формулы оксидов

Валентность элемента	Формула оксида	Пример оксида и его название
I	$Э_2O$	Li_2O – оксид лития
II	$ЭO$	MgO – оксид магния
III	$Э_2O_3$	P_2O_3 – оксид фосфора(III)
IV	$ЭO_2$	SnO_2 – оксид олова(IV)

Валентность элемента	Формула оксида	Пример оксида и его название
V	$\text{Э}_2\text{O}_5$	Nb_2O_5 – оксид ниобия(V)
VI	ЭO_3	SeO_3 – оксид селена(VI)
VII	$\text{Э}_2\text{O}_7$	Re_2O_7 – оксид рения(VII)
VIII	ЭO_4	OsO_4 – оксид осмия(VIII)

Номенклатура гидроксидов

Названия гидроксидов, проявляющих свойства кислот, образуются по правилам, установленным для кислот (см. ниже). Названия основных и амфотерных гидроксидов образуются из слова «гидроксид» и названия элемента в родительном падеже, после которого, в случае необходимости, указывается валентность элемента (см. номенклатуру оксидов). Например:

$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидроксид алюминия),

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (гидроксид никеля(II)).

Названия кислот производят от элемента, образующего кислоту. Названия кислородсодержащих кислот зависят от степени окисления кислотообразующего элемента. Максимальной степени окисления соответствует суффикс «...н(ая)» или «...ов(ая)», например:

$\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$ (хлорная кислота),

$\text{H}_2\text{W}^{+6}\text{O}_4$ (вольфрамовая кислота).

По мере понижения степени окисления суффиксы изменяются в следующей последовательности: «...оват(ая)», «...ист(ая)», «...оватист(ая)»:

$\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$ (хлорноватая кислота),

$\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$ (хлористая кислота),

HCl^{+1}O (хлорноватистая кислота).

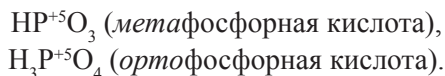
Если элемент образует кислоты, отвечающие двум его степеням окисления, то для названия кислоты, соответствующей меньшей из них, используется суффикс «...ист(ая)», например:

HN^{+5}O_3 (азотная кислота),

HN^{+3}O_2 (азотистая кислота).

Если элемент, находясь в одной и той же степени окисления, образует несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле, то в названии кислоты, содержащей наименьшее

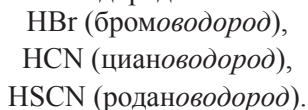
число атомов водорода, используется приставка «мета», а в названии кислоты с наибольшим числом атомов водорода – приставка «орто»:



Если молекула кислоты содержит два атома кислотообразующего элемента, перед ее названием помещается приставка «дву», например:



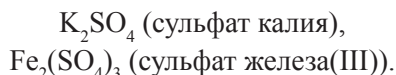
В случае бескислородных кислот, не относящихся к гидроксидам, к названию элемента или группы элементов, образующих кислоту (например, CN – циан, SCN – родан), добавляют соединительную гласную «о» и слово «водород»:



Водные растворы бескислородных кислот называют, добавляя к базовому названию суффикс «...н(ая)» и слово «кислота»: например, бромоводородная кислота, циановодородная кислота и т. п.

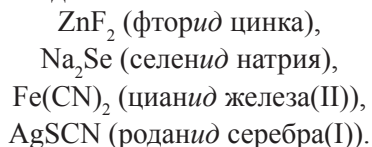
Номенклатура солей

Названия солей образуют из названия аниона кислоты в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже, после которого при необходимости указывают его степень окисления, например:



Название аниона производят от корня латинского названия кислотообразующего элемента. Например, название аниона SO_4^{2-} – сульфат – происходит от латинского названия серы *sulfur*, а название аниона NO_3^- – нитрат – от латинского названия азота *nitrogenium*.

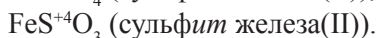
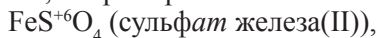
Названия солей бескислородных кислот образуются из названия элемента или группы элементов, образующих кислоту, с добавлением суффикса «...ид»:



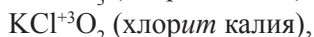
Если кислотообразующий элемент может иметь только одну степень окисления, то к его названию добавляют суффикс «...ат», например:



Если кислотообразующий элемент может проявлять две степени окисления, то для аниона, образованного этим элементом в более высокой степени окисления, применяют суффикс «...ат», а для аниона, образованного этим же элементом в меньшей степени окисления – суффикс «...ит», например:



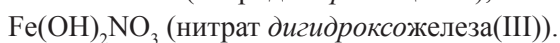
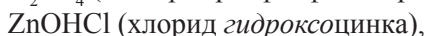
В случае, если кислотообразующий элемент может проявлять четыре степени окисления, то для высшей из них применяют приставку «пер» совместно с суффиксом «...ат»; далее, в порядке снижения степени окисления, – суффиксы «...ат», «...ит» и суффикс «...ит» совместно с приставкой «гипо»:



Если молекула кислоты содержит два атома кислотообразующего элемента, то к названию аниона добавляют приставку «ди»; так, например, соли двуххромовой кислоты называют дихроматами:



Названия кислых и основных солей образуют подобно названиям средних солей, но добавляют при этом к названию кислой соли приставку «гидро», указывающую на наличие незамещенных атомов водорода, число которых обозначают греческими числительными («ди», «три» и т. д.), а к названиям основных солей – приставку «гидроксо», указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп. Например:



Названия некоторых кислот и их солей приведены в таблице 10.

Названия важнейших кислот и их солей

Формула кислоты	Название кислоты	Название соли
HF	фтороводородная (плавиковая)	фторид
HCl	хлороводородная (соляная)	хлорид
HBr	бромоводородная	бромид
HI	иодоводородная	иодид
HN ₃	азотистоводородная	азид
HCN	циановодородная	цианид
HSCN	родановодородная	роданид
H ₂ S	сероводородная	сульфид
H ₂ Se	селеноводородная	селенид
H ₂ Te	теллу роводородная	теллурид
HClO ₄	хлорная	перхлорат
HClO ₃	хлорноватая	хлорат
HClO ₂	хлористая	хлорит
HClO	хлорноватистая	гипохлорит
HBrO ₃	бромноватая	бромат
HBrO	бромноватистая	гипобромит
HIO ₄	(мета)иодная	(мета)периодат
H ₅ IO ₆	ортоиодная	ортопериодат
HIO ₃	иодноватая	иодат
HIO	иодноватистая	гипоиодит
HMnO ₄	марганцовая	перманганат
H ₂ MnO ₄	марганцовистая	манганат
H ₂ SO ₄	серная	сульфат
H ₂ S ₂ O ₇	двусерная (пиросерная)	дисульфат (пиросульфат)
H ₂ S ₂ O ₈	пероксодвусерная (надсерная)	пероксодисульфат (персульфат)
H ₂ SO ₃	сернистая	сульфит
H ₂ S ₂ O ₃	тиосерная	тиосульфат
H ₂ SeO ₄	селеновая	селенат
H ₂ SeO ₃	селенистая	селенит
H ₂ TeO ₄	(мета)теллу ровая	(мета)теллу рат
H ₆ TeO ₆	ортотеллу ровая	ортотеллу рат
H ₂ TeO ₃	теллу ристая	теллу рит
H ₂ CrO ₄	хромовая	хромат

Формула кислоты	Название кислоты	Название соли
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	двухромовая	дихромат
H_2MoO_4	молибденовая	молибдат
H_2WO_4	вольфрамовая	вольфрамат
HNO_3	азотная	нитрат
HNO_2	азотистая	нитрит
HPO_3	метафосфорная	метафосфат
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	двуфосфорная (пирофосфорная)	дифосфат (пирофосфат)
H_3PO_4	ортофосфорная	ортофосфат
H_3PO_3	фосфористая	фосфит
H_3PO_2	фосфорноватистая	гипофосфит
HAsO_3	метамышьяковая	метаарсенат
H_3AsO_4	ортомышьяковая	ортоарсенат
HAsO_2	метамышьяковистая	метаарсенит
H_3AsO_3	ортомышьяковистая	ортоарсенит
HVO_3	ванадиевая	ванадат
H_2CO_3	угольная	карбонат
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	щавелевая	оксалат
CH_3COOH	уксусная	ацетат
HCOOH	муравьиная	формиат
H_2SiO_3	(мета)кремниевая	(мета)силикат
H_2GeO_3	германиевая	германат
HBO_2	метаборная	метаборат
H_3BO_3	ортоборная	ортоборат
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	тетраборная	тетраборат

Приложение 3. Таблица растворимости неорганических веществ в воде

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
OH ⁻	P	P*	P	P	P	P	P	H	H	M	M	P
CN ⁻	P	P	P	P	P	P	P	Г	Г	H	H	M
SCN ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
F ⁻	P	P	M	P	P	P	P	P	M	P	P	M
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
ClO ₃ ⁻	P*	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
ClO ₄ ⁻	P	P	P	P	M	M	M	P	P	P	P	P
BrO ₃ ⁻	P*	P	P	P	P	P	P		P	P	P	M
IO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P		P	H	H	M
MnO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	M	M	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	Г	MГ	M	P	P
S ₂ O ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M
SO ₃ ²⁻	P*	P	P	P	P	P	P	M	M	H	H	M
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	M	H
SeO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	M	H
SeO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	M
CrO ₄ ²⁻	P*	P	P	P	P	P	P		P	P	M	H
WO ₄ ²⁻	M	P	P	P	P	P	P		P	M	M	H
N ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P		P	P	P	P
NO ₂ ⁻	P*	P	P	P	P	P	P	Г	P	P	P	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H
AsO ₄ ³⁻	P	P	H	P	P	P	P	H	H	M	M	M
CO ₃ ²⁻	M*	P	M	P	P	P	P	M	MГ	H	H	H
C ₂ O ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	M	H	H	M
HCOO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	MГ	P	P	P	P
SiO ₃ ²⁻	H	—	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H

	Al ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺	Tl ⁺	Tl ³⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Pb ²⁺	Sb ³⁺	Bi ³⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺
OH ⁻	H	H	H	P	H	H	H	H	H	H	H	H
CN ⁻	Г	Г	Г	P		Г	Г	M	Г	Г	H	H
SCN ⁻	P	P	P	M	MГ	P	P	M	P	Г	H	H
F ⁻	M	H	M	P	Г	P	P	M	P	H	M	P
Cl ⁻	P	P	P	M	MГ	P	P	M	MГ	P	H	P
Br ⁻	P	P	P	M	P	P	P	M	P	P	H	P
I ⁻	P	P	P	H	P*	M	P	M	P	H	H	Д
ClO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P
ClO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P		P
BrO ₃ ⁻	P			M		P		P			—	P
IO ₃ ⁻	M	M	M	M				M		H		M
MnO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	—		P	P		—	P
S ²⁻	Г	Г	H	M	Д	H	H	H	H	H	H	H
S ₂ O ₃ ²⁻	P	M	P	M	—	P		M	P	P		H
SO ₃ ²⁻	Г	Г		P	—	Г	Г	H		H	M	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	Д	P
SeO ₃ ²⁻	Г	Г		P				P			?	H
SeO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	Д	P
CrO ₄ ²⁻				H				H		H	—	M
WO ₄ ²⁻								M				M
N ₃ ⁻	Г	Г		M		H	H	H	H		H	H
NO ₂ ⁻	Г	Г		H	—	Г	Г	P	Г	Г	?	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P
PO ₄ ³⁻	H	H	H	M	H	H		H	H	H	H	H
AsO ₄ ³⁻	H	H	H	M	H	H		M	H	M	H	H
CO ₃ ²⁻	Г	Г	Г	P	Г	Г	Г	HГ	Г	HГ	H	HГ
C ₂ O ₄ ²⁻	H	H	H	P	H	H		H		H	H	H
HCOO ⁻	P	P	P	P		P		P		P	?	P
CH ₃ COO ⁻	M	P	P	P	P			P	Г	Г	M	P
SiO ₃ ²⁻	H	H	H	H	H	Г	Г	H	Г	Г		H

	Ag ⁺	Au ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Hg ²⁺	Sc ³⁺	Y ³⁺	La ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺
OH ⁻	—	H	H	H	—	—	H	H	H	H	H	H
CN ⁻	H	M	H	P	—	P	Γ	Γ	Γ	H	H	H
SCN ⁻	H	H	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P
F ⁻	P	Γ	M	P	M	Γ	H	M	H	P	P	M
Cl ⁻	H	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	H	M	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P
I ⁻	H	Д	P	P	H	H	P	P	P	P	P	P
ClO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
ClO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
BrO ₃ ⁻	M		P	P		M	P	P	P			
IO ₃ ⁻	H		M	M	H	H	M	M	P			
MnO ₄ ⁻	M		P	P		P	P	P	P	P	—	—
S ²⁻	H	H	H	H	—	H	Γ	H	M	Γ	H	H
S ₂ O ₃ ²⁻	M		P	P	P	P	P	P		P	P	P
SO ₃ ²⁻	M	P	M	M	H	HΓ				Γ	H	M
SO ₄ ²⁻	M	P	P	P	MΓ	P	P	P	M	P	P	P
SeO ₃ ²⁻			M	M						Γ	H	
SeO ₄ ²⁻		P	P	P			P	P	P	P	P	P
CrO ₄ ²⁻	H	Γ	M	H	M	M			M		H	
WO ₄ ²⁻	M			M	H	H			M		H	H
N ₃ ⁻	H				H	H	H	H	H	H		
NO ₂ ⁻	M	Γ	P	P	M	P				Γ	P	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
AsO ₄ ³⁻	H		H	H	H	M	H	H	H	H	H	H
CO ₃ ²⁻	H	Γ	HΓ	HΓ	HΓ	HΓ	HΓ	MΓ	H	Γ	H	H
C ₂ O ₄ ²⁻	H	H	H	M	H	M	M	M	H	M	M	M
HCOO ⁻	P		P	P	M	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	M	Γ	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P
SiO ₃ ²⁻	H	Γ	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H

	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Rh ³⁺	Pd ²⁺
OH ⁻	Н	Н	Н	Н	Н
CN ⁻	Н	Н	Н		Н
SCN ⁻	Р	Р	Р	Р	М
F ⁻	М	М	Р	Н	М
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н
I ⁻	Д	Р	Р	Н	Н
ClO ₃ ⁻	Р	Р	М		
ClO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р
BrO ₃ ⁻		Р	Р		
IO ₃ ⁻		М	М		
MnO ₄ ⁻	Р	Р	Р		
S ²⁻	Д	Н	Н	Н	Н
S ₂ O ₃ ²⁻	—	Р	Р		
SO ₃ ²⁻	Д	Н	Н	Р	
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р
SeO ₃ ²⁻	Н	Н	М		
SeO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р
CrO ₄ ²⁻		Н	Н		
WO ₄ ²⁻		Н	Н		
N ₃ ⁻	Р	Р	Р	Н	Н
NO ₂ ⁻	Г	Р	Р		Г
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р
PO ₄ ³⁻	М	Н	Н		
AsO ₄ ³⁻	Н	Н	Н		
CO ₃ ²⁻	Г	НГ	НГ	Г	
C ₂ O ₄ ²⁻	Н	Н	Н		
HCOO ⁻	Р	Р	Р	Р	
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р		
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Н		

Обозначения:

Р – вещество растворимо в воде (более 1 г на 100 г раствора)

М – вещество малорастворимо в воде (0,01–1 г на 100 г раствора)

Н – вещество нерастворимо в воде (менее 0,01 г на 100 г раствора)

МГ, НГ – вещество образует осадок основных солей вследствие гидролиза

Р*, М* – при выделении из раствора вещество разлагается

Г – вещество необратимо гидролизуется

Д – вещество диспропорционирует

? – существование вещества сомнительно

— – вещество не существует

□ – данные отсутствуют

Приложение 4. **Стандартные энтальпии образования** **и стандартные энтропии веществ при 25 °С**

Вещество	Состояние	$\Delta H_{f,298}^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль · К)	Вещество	Состояние	$\Delta H_{f,298}^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль · К)
Ag	кр	0	43,0	C ₂ H ₆	г	-89,7	229,5
Ag ₂ O	кр	-31,0	121,0	C ₆ H ₆	ж	82,9	269,2
Al	кр	0	28,3	C ₂ H ₅ OH	ж	-277,6	160,7
Al ₂ O ₃	кр	-1675,0	50,9	CH ₃ COOH	г	-433,0	282,0
AlCl ₃	кр	-704,2	109,3	CH ₃ COOH	ж	-484,0	160,0
Al ₂ (SO ₄) ₃	кр	-3434,0	239,2	CO	г	-110,5	197,5
As серый	кр	0	35,6	CO ₂	г	-393,5	213,7
AsH ₃	г	66,4	223,0	CCl ₄	ж	-135,4	214,4
AsCl ₃	ж	-315,5	212,5	CCl ₄	г	-102,9	309,9
AsCl ₃	г	-271,1	326,2	CS ₂	ж	88,7	151,0
B	кр	0	5,9	Ca	кр	0	41,6
B ₂ O ₃	кр	-1272,8	54,0	CaH ₂	кр	-177,0	41,0
BCl ₃	ж	-427,1	206,3	CaO	кр	-635,1	38,1
BCl ₃	г	-403,8	289,5	Ca(OH) ₂	кр	-985,0	83,4
Ba	кр	0	62,5	CaC ₂	кр	-62,0	70,0
BaH ₂	кр	-190,1	63,0	CaCO ₃	кр	-1206,8	91,7
BaO	кр	-558,1	70,3	Cl ₂	г	0	223,0
Ba(OH) ₂	кр	-943,0	109,0	HCl	г	-92,2	186,8
BaCO ₃	кр	-1201,0	112,1	Cl ₂ O	г	76,6	266,2
Be	кр	0	9,5	ClO ₂	г	105,0	257,0
BeO	кр	-598,7	13,8	Cu	кр	0	33,2
BeCO ₃	кр	-981,6	199,4	Cu ₂ O	кр	-173,0	92,9
Br ₂	ж	0	152,2	CuO	кр	-162,0	42,6
Br ₂	г	30,9	245,4	CuSO ₄	кр	-771,0	109,2
HBr	г	-36,3	198,6	CuSO ₄ ·5H ₂ O	кр	-2280,0	301,2
С графит	кр	0	5,7	F ₂	г	0	202,7
С алмаз	кр	1,8	2,4	HF	г	-271,0	173,7
CH ₄	г	-74,9	186,3	Fe	кр	0	27,2
C ₂ H ₂	г	226,8	200,8	Fe ₃ O ₄	кр	-1117,0	146,2
C ₂ H ₄	г	52,3	219,4	Fe ₂ O ₃	кр	-821,3	87,0

Вещество	Состояние	ΔH_f^{298} кДж/моль	S^{298} Дж/(моль · К)	Вещество	Состояние	ΔH_f^{298} кДж/моль	S^{298} Дж/(моль · К)
Fe(OH) ₂	кр	–562,0	88,0	NO	г	90,3	210,6
Fe(OH) ₃	кр	–827,0	105,0	N ₂ O ₃	г	83,3	307,0
FeSO ₄	кр	–928,0	108,0	NO ₂	г	33,5	240,2
FeSO ₄ ·7H ₂ O	кр	–3015,0	409,0	N ₂ O ₄	ж	–19,0	209,0
H ₂	г	0	130,5	N ₂ O ₄	г	9,0	304,0
H ₂ O	ж	–285,8	70,1	N ₂ O ₅	кр	–43,0	178,2
H ₂ O	г	–241,8	188,7	N ₂ O ₅	г	11,0	356,0
H ₂ O ₂	ж	–187,8	109,5	HNO ₃	ж	–174,1	155,6
I ₂	кр	0	116,1	HNO ₃	г	–135,0	266,9
I ₂	г	62,4	260,6	NH ₃	г	–46,2	192,6
HI	г	26,6	206,5	NH ₄ Cl	кр	–314,2	96,0
K	кр	0	64,7	NH ₄ NO ₂	кр	–237,4	253,7
K ₂ O	кр	–361,5	94,0	NH ₄ NO ₃	кр	–365,4	151,0
KOH	кр	–424,7	78,9	Na	кр	0	51,3
KNO ₂	кр	–354,0	117,2	Na ₂ O	кр	–414,8	75,3
KNO ₃	кр	–494,5	132,9	NaOH	кр	–425,9	64,4
K ₂ CO ₃	кр	–1153,0	155,5	NaCl	кр	–411,4	72,1
KClO ₃	кр	–389,0	143,0	Na ₂ CO ₃	кр	–1129,4	135,0
KMnO ₄	кр	–829,0	171,7	Na ₂ SiO ₃	кр	–1588,0	114,0
Li	кр	0	29,1	Ni	кр	0	29,9
LiH	кр	–90,7	20,6	NiO	кр	–239,7	38,0
Li ₂ O	кр	–597,9	37,6	O ₂	г	0	205,0
LiOH	кр	–484,9	42,8	O ₃	г	143,0	238,8
Mg	кр	0	32,7	P ₄ белый	кр	0	41,1
MgO	кр	–601,5	27,1	P красный	кр	–17,4	22,8
MgCl ₂	кр	–644,8	89,6	PH ₃	г	5,0	210,2
MgCO ₃	кр	–1096,2	65,7	P ₂ O ₅	кр	–1492,0	114,5
MgSO ₄	кр	–1287,4	91,5	PCl ₃	ж	–311,7	217,0
Mn	кр	0	32,0	PCl ₃	г	–287,0	311,6
MnO ₂	кр	–521,5	53,1	PCl ₅	кр	–435,6	171,0
MnCl ₂	кр	–481,2	118,2	PCl ₅	г	–366,9	364,0
MnSO ₄	кр	–1066,7	112,0	Pb	кр	0	64,8
N ₂	г	0	191,5	PbO	кр	–217,6	68,7
N ₂ O	г	82,0	219,9	PbO ₂	кр	–277,0	74,9

Вещество	Состояние	$\Delta H_{f,298}^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль · К)	Вещество	Состояние	$\Delta H_{f,298}^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль · К)
Pb(NO ₃) ₂	кр	–452,0	218,0	SiO ₂	кр	–911,0	41,8
PbSO ₄	кр	–921,0	148,6	SiF ₄	г	–1614,9	282,0
S ромб.	кр	0	31,9	Sn белое	кр	0	51,5
S	г	272,9	167,7	SnO	кр	–286,0	56,0
H ₂ S	г	–20,4	205,7	SnO ₂	кр	–581,0	52,0
SO ₂	г	–296,9	248,1	SnCl ₄	ж	–528,9	300,0
SO ₃	г	–395,8	256,7	SnCl ₄	г	–489,1	365,0
SOCl ₂	ж	–247,0	278,6	Sr	кр	0	53,0
SO ₂ Cl ₂	ж	–394,0	216,3	SrO	кр	–590,4	54,4
H ₂ SO ₄	ж	–814,2	159,6	SrCO ₃	кр	–1221,3	97,1
Sb	кр	0	45,7	Ti	кр	0	30,6
SbCl ₅	ж	–437,2	295,0	TiO ₂	кр	–944,0	50,3
SbCl ₅	г	–388,8	402,0	Zn	кр	0	41,6
Se	кр	0	42,1	ZnO	кр	–350,6	43,6
Se	г	223,4	176,6	Zr	кр	0	39,0
SiH ₄	г	35,0	204,6	ZrCl ₄	кр	–980,0	186,0

Приложение 5. Константы диссоциации кислот и оснований в водных растворах при 25 °С

Электролит	$K_{д1}$	$K_{д2}$	$K_{д3}$
<i>Кислоты</i>			
HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	–	–
HN ₃	$2,0 \cdot 10^{-5}$	–	–
HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	–	–
HSCN	$1,4 \cdot 10^{-1}$	–	–
HNO ₂	$4,0 \cdot 10^{-4}$	–	–
HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	–	–
CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	–	–
HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	–	–
HClO ₂	$1,0 \cdot 10^{-2}$	–	–
HBrO	$2,1 \cdot 10^{-9}$	–	–

Электролит	$K_{д1}$	$K_{д2}$	$K_{д3}$
HBrO ₃	$2,0 \cdot 10^{-1}$	—	—
HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	—	—
HIO ₃	$1,6 \cdot 10^{-1}$	—	—
H ₂ S	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	—
H ₂ Se	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	—
H ₂ Te	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	—
H ₂ SO ₃	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	—
H ₂ SeO ₃	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	—
H ₂ TeO ₃	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	—
H ₂ S ₂ O ₃	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	—
H ₂ CrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	—
H ₂ MoO ₄	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	—
H ₂ CO ₃	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	—
H ₂ C ₂ O ₄	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	—
H ₂ SiO ₃	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	—
H ₂ GeO ₃	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	—
H ₃ BO ₃	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
H ₃ PO ₄	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
H ₃ AsO ₄	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
<i>Основания</i>			
NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	—	—
Be(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	—
Cd(OH) ₂	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	—
Co(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	—
Cu(OH) ₂	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	—
Fe(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	—
Mg(OH) ₂	—	$2,6 \cdot 10^{-3}$	—
Mn(OH) ₂	—	$3,9 \cdot 10^{-4}$	—
Ni(OH) ₂	—	$8,3 \cdot 10^{-4}$	—
Pb(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	—
Sn(OH) ₂	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	—
Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	—
Al(OH) ₃	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Cr(OH) ₃	—	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
Fe(OH) ₃	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$

Приложение 6.
Стандартные восстановительные потенциалы
в водных растворах при 25 °С

Электродный процесс	E° , В
$\text{Ag}^{+} + e^{-} = \text{Ag}$	0,799
$\text{AgCl} + e^{-} = \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	0,222
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+} + e^{-} = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,373
$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} = \text{Al}$	-1,622
$\text{As}^{3+} + 3e^{-} = \text{As}$	0,3
$\text{Au}^{+} + e^{-} = \text{Au}$	1,69
$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} = \text{Au}$	1,50
$\text{Au}^{3+} + 2e^{-} = \text{Au}^{+}$	1,41
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^{+} + 3e^{-} = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,870
$\text{Ba}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ba}$	-2,906
$\text{Be}^{2+} + 2e^{-} = \text{Be}$	-1,847
$\text{Bi}^{3+} + 3e^{-} = \text{Bi}$	0,2
$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2e^{-} = 2\text{Br}^{-}$	1,065
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{Br}_{2(\text{ж})} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,595
$2\text{BrO}^{-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} = \text{Br}_{2(\text{ж})} + 4\text{OH}^{-}$	0,45
$2\text{BrO}_3^{-} + 12\text{H}^{+} + 10e^{-} = \text{Br}_{2(\text{ж})} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
$2\text{BrO}_3^{-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^{-} = \text{Br}_{2(\text{ж})} + 12\text{OH}^{-}$	0,50
$\text{C} + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} = \text{CH}_4$	0,13
$\text{Ca}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ca}$	-2,87
$\text{Cd}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cd}$	-0,40

Электродный процесс	E° , В
$\text{Ce}^{3+} + 3e^- = \text{Ce}$	-2,48
$\text{Ce}^{4+} + 4e^- = \text{Ce}$	1,68
$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,74
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,358
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,494
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,89
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,21
$\text{ClO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- = \text{HClO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,41
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e^- = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,34
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,36
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
$\text{Co}^{3+} + 3e^- = \text{Co}$	0,46
$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,82
$\text{Co}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,17
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-0,13

Электродный процесс	E° , В
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,92
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,08
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,356
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	-2,25
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,826
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,85
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,79
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,91
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = \text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268
$\text{I}_{2(\text{кр})} + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,536
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_{2(\text{кр})} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{I}_{2(\text{кр})} + 4\text{OH}^-$	0,45

Электродный процесс	E° , В
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_{2(\text{кр})} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,195
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- = \text{I}_{2(\text{кр})} + 12\text{OH}^-$	0,21
$\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}$	-0,338
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,93
$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	-2,52
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,04
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,37
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,18
$\text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{Mn}^{4+} + 2e^- = \text{Mn}^{2+}$	1,84
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,26
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,24
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,23

Электродный процесс	E° , В
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,68
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,229
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,411
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,77
$P + 3H^+ + 3e^- = PH_3$	-0,11
$P + 3H_2O + 3e^- = PH_3 + 3OH^-$	-0,89
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	-0,28
$H_3PO_4 + 5H^+ + 2e^- = P + 4H_2O$	-0,38
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	1,80
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	0,915
$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,19
$[PtCl_6]^{2-} + 2e^- = [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	0,70
$S + 2e^- = S^{2-}$	-0,48
$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	0,14
$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = 2S + 3H_2O$	0,47
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	0,36
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	0,31
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	0,17
$Sb^{3+} + 3e^- = Sb$	0,24
$Sb + 3H^+ + 3e^- = SbH_3$	-0,51

Электродный процесс	E° , В
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{SiH}_4$	0,10
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,89
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,74
$\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,89
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,63
$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0,34
$\text{Tl}^{3+} + 3e^- = \text{Tl}$	0,71
$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	1,25
$\text{Tl}(\text{OH})_3 + 2e^- = \text{TlOH} + 2\text{OH}^-$	0,05
$\text{U}^{3+} + 3e^- = \text{U}$	-1,78
$\text{U}^{4+} + 4e^- = \text{U}$	-1,50
$\text{U}^{4+} + e^- = \text{U}^{3+}$	-0,61
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22

Рекомендуемая литература

1. *Алешин В.А., Дунаева К.М. и др.* Практикум по неорганической химии: учебное пособие для студентов высших учебных заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.
2. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. – М.: Высшая школа, Издательский центр «Академия», 2001. – 743 с.
3. *Глинка Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие для вузов. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 240 с.
4. *Глинка Н.Л.* Общая химия: учебное пособие для вузов. – М.: Интеграл-Пресс, 2007. – 728 с.
5. *Дроздов А.А., Зломанов В.П. и др.* Неорганическая химия: в 3-х т. – Т. 2: Химия непереходных элементов: учебник для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 368 с.
6. *Елфимов В.И.* Основы общей химии: учебное пособие. – М.: НИЦ ИНФРА-М, 2015. – 256 с.
7. *Ершов Ю.А., Попков В.А. и др.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2002. – 560 с.
8. *Жолнин А.В.* Общая химия: учебник. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 400 с.
9. *Зайцев О.С.* Химия: учебник. – М.: Юрайт, 2015. – 470 с.
10. *Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия: учебник. – М.: «Либроком», 2015. – 592 с.
11. *Корнев Ю.М., Григорьев А.Н. и др.* Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями. – М.: Мир, 2004. – 368 с.
12. *Коровин Н.В.* Общая химия: учебник для вузов. – М.: Academia, 2011. – 496 с.
13. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л. и др.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. – М.: Химия, 1987. – 320 с.
14. *Никольский А.Б., Суворов А.В.* Химия: учебник для вузов. – СПб.: Химиздат, 2001. – 512 с.
15. *Никольский А.Б., Суворов А.В.* Химия: учебник. – М.: Юрайт, 2016. – 508 с.
16. *Пресс И.А.* Основы общей химии: учебное пособие. – СПб.: Химиздат, 2006. – 352 с.

17. Пузаков С.А., Попков В.А., Филиппова А.А. Сборник задач и упражнений по общей химии: учебное пособие. – М.: Юрайт, 2016. – 256 с.

18. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия: в 3-х т. – Т. 1: Общая химия: учебник для академического бакалавриата. – М.: Юрайт, 2016. – 426 с.

19. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия: в 3-х т. – Т. 2: Химия *s*-, *d*- и *f*-элементов: учебник для академического бакалавриата. – М.: Юрайт, 2016. – 492 с.

20. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия: в 3-х т. – Т. 3: Химия *p*-элементов: учебник для академического бакалавриата. – М.: Юрайт, 2016. – 436 с.

21. Саргаев П.М. Неорганическая химия: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2013. – 384 с.

22. Семенов И.Н., Перфилова И.Л. Химия: учебник для вузов. – СПб.: Химиздат, 2000. – 656 с.

23. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. – М.: Мир, 1979. – 552 с.

24. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: учебник для вузов. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.

25. Смартыгин С.М., Багнавец Н.Л., Дайдакова И.В. Неорганическая химия. Практикум: учебно-практическое пособие. – М.: Юрайт, 2016. – 416 с.

26. Стась Н.Ф. Справочник по общей и неорганической химии: учебное пособие. – М.: Юрайт, 2016. – 94 с.

27. Степанова Е.В. Химия: учебное пособие. – СПб.: РГГМУ, 2014. – 156 с.

28. Суворов А.В., Никольский А.Б. Вопросы и задачи по общей химии. – СПб.: Химиздат, 2002. – 304 с.

29. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И. и др. Неорганическая химия. Химия элементов: в 2-х книгах. – М.: Химия, 2001. – 1061 с.

30. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии: в 2-х т. – М.: Мир, 2014. – 1068 с.

31. Хаханина Т.И., Никитина Н.Г., Гребенькова В.И. Неорганическая химия: учебное пособие. – М.: Юрайт, 2016. – 288 с.

32. Хомченко И.Г. Общая химия: учебник. – М.: Новая волна, 2014. – 464 с.

Содержание

1. Основные классы неорганических соединений

1.1. Теоретическая часть	3
1.1.1. Общие принципы классификации химических веществ	3
1.1.2. Оксиды	4
1.1.3. Гидроксиды	8
1.1.4. Соли	13
1.1.5. Задания для самоконтроля	17
1.1.6. Примеры решения задач	20
1.2. Экспериментальная часть	24
Опыт № 1. Получение и исследование химических свойств оксидов	26
Опыт № 2. Получение и исследование химических свойств оснований	27
Опыт № 3. Получение и исследование химических свойств амфотерных гидроксидов	27
Опыт № 4. Получение кислот	28
Опыт № 5. Исследование химических свойств кислот	29
Опыт № 6. Получение солей	29
Опыт № 7. Исследование химических свойств солей	30

2. Основные закономерности протекания химических процессов

2.1. Теоретическая часть	32
2.1.1. Основы химической термодинамики. Термохимия	32
2.1.2. Основы химической кинетики	41
2.1.3. Химическое равновесие	46
2.1.4. Задания для самоконтроля	50
2.1.5. Примеры решения задач	57
2.2. Экспериментальная часть	69
Опыт № 1. Определение направления протекания химической реакции	71
Опыт № 2. Исследование влияния концентрации реагентов на скорость химической реакции	72
Опыт № 3. Исследование влияния температуры на скорость химической реакции	75
Опыт № 4. Исследование влияния площади поверхности раздела фаз на скорость химической реакции в гетерогенной системе	76

Опыт № 5. Исследование твердофазной химической реакции . . .	77
Опыт № 6. Исследование влияния катализатора на скорость химической реакции	77
Опыт № 7. Смещение химического равновесия	78

3. Общие сведения о растворах

3.1. Теоретическая часть	80
3.1.1. Растворение как физико-химический процесс	80
3.1.2. Количественное выражение состава растворов	85
3.1.3. Коллигативные свойства растворов	88
3.1.4. Задания для самоконтроля	93
3.1.5. Примеры решения задач	99
3.2. Экспериментальная часть	107
Опыт № 1. Теплота растворения	109
Опыт № 2. Теплота гидратации	110
Опыт № 3. Теплота нейтрализации	110
Опыт № 4. Определение формулы кристаллогидрата	110
Опыт № 5. Исследование гидратации ионов	111
Опыт № 6. Кристаллизация из пересыщенного раствора	111
Опыт № 7. Определение молярной массы неэлектролита криоскопическим методом	111

4. Растворы электролитов

4.1. Теоретическая часть	113
4.1.1. Электролитическая диссоциация	113
4.1.2. Растворы слабых электролитов	115
4.1.3. Растворы сильных электролитов	118
4.1.4. Коллигативные свойства растворов электролитов	119
4.1.5. Реакции ионного обмена в растворах электролитов	120
4.1.6. Задания для самоконтроля	124
4.1.7. Примеры решения задач	128
4.2. Экспериментальная часть	134
Опыт № 1. Исследование электропроводности растворов сильных и слабых электролитов	137
Опыт № 2. Определение степени и константы диссоциации слабого электролита потенциометрическим методом	138
Опыт № 3. Сравнение химической активности кислот	140
Опыт № 4. Определение изотонического коэффициента криоскопическим методом	140

Опыт № 5. Смещение равновесия диссоциации в растворах слабых электролитов	141
Опыт № 6. Определение направления протекания ионообменных реакций в растворах электролитов	142
Опыт № 7. Изучение свойств амфотерных гидроксидов	143

5. Кисотно-основные равновесия в водных растворах

5.1. Теоретическая часть	144
5.1.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель	144
5.1.2. Гидролиз солей	147
5.1.3. Задания для самоконтроля	153
5.1.4. Примеры решения задач	156
5.2. Экспериментальная часть	165
Опыт № 1. Качественное определение гидролиза солей	166
Опыт № 2. Исследование факторов, влияющих на степень гидролиза солей	167
Опыт № 3. Растворение металлов в продуктах гидролиза солей	168
Опыт № 4. Необратимый гидролиз	169

6. Окислительно-восстановительные реакции.

Основы электрохимии

6.1. Теоретическая часть	170
6.1.1. Степень окисления. Окисление и восстановление	170
6.1.2. Условия проявления окислительной и восстановительной активности веществ	172
6.1.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	178
6.1.4. Классификация окислительно-восстановительных реакций	183
6.1.5. Влияние среды раствора на протекание окислительно-восстановительных реакций	185
6.1.6. Количественные характеристики окислительно-восстановительных реакций в растворах	188
6.1.7. Гальванические элементы	193
6.1.8. Задания для самоконтроля	196
6.1.9. Примеры решения задач	202
6.2. Экспериментальная часть	208
Опыт № 1. Исследование окислительно-восстановительных свойств пероксида водорода	210

Опыт № 2. Исследование окислительно-восстановительных свойств нитритов	211
Опыт № 3. Исследование окислительно-восстановительных свойств сульфитов	212
Опыт № 4. Исследование восстановительных свойств солей бескислородных кислот	212
Опыт № 5. Исследование окислительных свойств перманганата калия	213
Опыт № 6. Исследование окислительно-восстановительных свойств многозарядных катионов металлов	213
Опыт № 7. Исследование окислительно-восстановительных свойств соединений хрома	214
Опыт № 8. Исследование восстановительных свойств металлов	215
Опыт № 9. Исследование реакций конпропорционирования . . .	215
Опыт № 10. Исследование зависимости ЭДС гальванического элемента от концентрации электролита	216
Ответы к расчетным задачам	218

Приложения

Приложение 1. Основы техники безопасности при работе в химической лаборатории	219
Приложение 2. Основы номенклатуры неорганических соединений	222
Приложение 3. Таблица растворимости неорганических веществ в воде	228
Приложение 4. Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии веществ при 25 °С	232
Приложение 5. Константы диссоциации кислот и оснований в водных растворах при 25 °С	234
Приложение 6. Стандартные восстановительные потенциалы в водных растворах при 25 °С	236
Рекомендуемая литература	242

Учебно-методическое пособие

Елена Владимировна Степанова,
канд. геогр. наук., проф. каф. МКОА (РГГМУ)

Андрей Игоревич Степанов,
канд. хим. наук., нач. технологической лаб.
ФГУП «СКТБ «Технолог» Минобрнауки РФ

ХИМИЯ

Начальник РИО А.В. Ляхтейнен
Редактор Л.Ю. Кладова
Верстка М.В. Ивановой

Подписано в печать 22.08.2018. Формат 60×90 ¹/₁₆. Гарнитура Times New Roman.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 15,5. Тираж 250 экз. Заказ № 708.
РГГМУ, 192007, Санкт-Петербург, Воронежская ул., 79.
