

21
КЧЧ

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ МЕДИЦИНЫ И ФАРМАЦИИ
НИКОЛАЕ ТЕСТЕМИЦИАНУ

Фармацевтический факультет
Кафедра общей химии

Логин Киструга

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Методические указания для лабораторно-практических работ
(для студентов Фармацевтического факультета)

КИШИНЁВ

2011

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ МЕДИЦИНЫ И ФАРМАЦИИ
НИКОЛАЕ ТЕСТЕМИЦИАНУ

**Фармацевтический факультет
Кафедра общей химии**

Логин Киструга

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Методические указания для лабораторно-практических работ
(для студентов Фармацевтического факультета)

701483

Universitatea de Stat de
Medicină și Farmacie
«Nicolae Testemițanu»

Biblioteca Științifică Medicală

sl

КИШИНЁВ

Издательско-Полиграфический Центр *Medicina*

2011

Допущен к изданию Центральным методическим советом ГУМФ
Николае Тестемицану, 17.02.2011, протокол № 2

Авторы: Л.Я. Киструга, доцент, кафедра Общей химии ГУМФ Николае Тестемицану

Рецензенты: Д.Г. Батыр, профессор, д.х.н. А.Н.Р.М
Н.Я. Негряцэ, доцент, д.х.н. ГУМФ Николае Тестемицану

Редактор: Л.В. Кысса

Компьютерная верстка: А.П. Ливэдар

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII

Киструга, Логин

Общая химия: Метод. указания для лабораторно-практических работ: (для студентов Фармацевт. фак.) / Логин Киструга; Гос. ун-т Медицины и Фармации Николае Тестемицану. Фармацевт. фак., кафедра Общей химии. – Ch.: CEP Medicina, 2011. – 80 p.

60 ex.

ISBN 978-9975-913-71-3.

54(076.5)

К 44

ISBN 978-9975-913-71-3.

© ИПЦ Medicina, 2011
© Л. Кистругă, 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Методические указания составлены в соответствии с программой по общей и неорганической химии для студентов Фармацевтического факультета с учётом того, что на данном факультете на кафедре Общей химии студенты изучают и другие химические дисциплины, как физическая и коллоидная химия, аналитическая химия, органическая химия, физико-химические методы анализа. Последовательность лабораторных работ соответствует последовательности изложения теоретического материала в лекционном курсе. Каждая лабораторная работа сопровождается вопросами, упражнениями и задачами, причём основной упор сделан на вопросы, требующие анализа известных фактов, их обоснования и объяснения. Упражнения и задачи различны по форме и степени сложности, что даёт возможность преподавателю выбрать тот их минимум, который соответствует программе данного курса. Выполнив определённые практические работы, студент должен иметь возможность самостоятельно работать над вопросами, для самоконтроля, что позволило бы ему познакомиться с характером вопросов по данной теме, а также проверить свои знания и навыки практических расчётов. Каждое занятие (лабораторное и семинарское) соответствует определённому разделу общей химии и содержит вопросы по данной теме, вопросы для самоконтроля и задачи. На некоторые вопросы и задачи даются ответы и пояснения. Таблицы, приведённые в некоторых работах и в приложении, включают справочный материал необходимый для составления ответов на вопросы и для решения задач.

В результате изучения курса общей и неорганической химии студенты должны приобрести следующие знания, навыки и умения.

Студенты должны знать:

1. Цели и задачи общей и неорганической химии, пути и способы их решения.
2. Роль и значение методов общей и неорганической химии в фармации, в практической деятельности провизора, исследователя в области фармации.
3. Основные разделы, понятия и методы общей и неорганической химии.

4. Связь свойств соединений с положением составляющих их элементов в периодической системе элементов.
5. Выполнение расчётов энергетических характеристик химических процессов, определение направления и глубины их протекания, способы расчёта химических равновесий.
6. Основы теории строения неорганических веществ и теории химической связи.
7. Основные свойства химических элементов и их соединений.
8. Основные типы неорганических соединений и их современную номенклатуру.

Студенты должны уметь:

1. Самостоятельно работать с учебной и справочной литературой по общей и неорганической химии.
2. Владеть основными приёмами и техникой выполнения экспериментов по общей и неорганической химии.
3. Пользоваться основными неорганическими реактивами, растворителями и химической посудой.
4. Правильно использовать номенклатуру неорганических соединений.
5. Рассчитывать основные энергетические характеристики химических процессов.
6. Готовить растворы с заданной концентрацией растворённых веществ.
7. Прогнозировать возможность самопроизвольного протекания процессов и смещения равновесия химических реакций.

СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Контрольные вопросы

1. Доквантовые модели атома. Строение атома по Бору.
2. Квантово-механическая модель атома:
 - а) квантование энергии;
 - б) уравнение Луи де Бройля;
 - в) принцип неопределённости Гейзенберга;
 - г) уравнение Шердингера.
3. Квантовые числа электрона: главное (n), орбитальное (l), магнитное (m_l), спиновое (m_s).
4. Электронное строение атомов элементов малых периодов: принцип Паули, принцип наименьшей энергии, правило Гунда.
5. Электронное строение атомов элементов больших периодов: энергия атомных орбиталей, правила Клечковского.
6. Явление провала электронов.
7. Строение периодической системы элементов: s, p, d, f – элементы.
8. Лантаноидное сжатие.
9. Периодичность свойств атомов элементов:
 - а) радиусы атомов и ионов;
 - б) энергия (потенциал) ионизации;
 - в) сродство к электрону;
 - г) электроотрицательность.

Вопросы для самоконтроля и упражнения

1. Какова физическая сущность явления периодичности свойств элементов?
2. Почему разница в значениях первого и второго ионизационных потенциалов у атома лития больше, чем у атома бериллия?

3. Расположите в порядке увеличения сродства к электрону атомы с конфигурациями: ns^1 , ns^2 , $ns^2 np^5$.
4. Объясните сущность явления лантаноидного сжатия.
5. В чем заключается сущность явления «провала» электронов? Приведите примеры.
6. Перечислите квантовые числа электрона и объясните их физический смысл.
7. У какого из следующих атомов: 1) $1s^2$, 2) $1s^2 2s^2 2p^2$, 3) $1s^2 2s^2 2p^5$, 4) $1s^2 2s^2 2p^6$, 5) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, ионизационный потенциал небольшой и у какого наименьший?
8. Почему у элементов №№ 58–71 (лантаноиды) валентность не изменяется с увеличением порядкового номера?
9. В чем проявляется сходство химии шести элементов семейства платиновых металлов?
10. Сколько пространственных ориентаций возможно для s -, p -, d -, f -орбиталей?
11. Сколько орбиталей находится на 4-ом электроном уровне и каково максимальное количество электронов на них?
12. Объясните следствия принципа Паули (ёмкость орбиталей, подуровней, уровней).
13. Опишите основные химические свойства элемента № 52.
14. Почему d -элементы первой группы могут проявлять валентность больше единицы?
15. Что такое энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность элементов и как они изменяются по периодам и группам?
16. Как изменяется характер гидроксидов элементов II-го периода? Объясните с точки зрения изменения радиусов атомов и заряда центрального иона.
17. Что называется периодом с точки зрения строения атома?
18. Какие варианты периодической системы элементов Вам известны? Что положено в основе их строения?
19. Каков физический смысл подгруппы?
20. Сколько вакантных орбиталей у атомов бора, алюминия, кальция?
21. Сколько элементов должно быть в 8-ом периоде, если они будут открыты?
22. Укажите порядковый номер элемента, начинающего 8-ой период и напишите полную электронную конфигурацию его атома.
23. Напишите полную электронную конфигурацию атома элемента № 115.
24. В рамках теории строения атома обоснуйте справедливость формулы $N=2n^2$, определяющей ёмкость электронного слоя.
25. Могут ли две электронные конфигурации, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 4s^1$ соответствовать одному и тому же элементу? Если да, то какой это элемент?
26. Назвать элементы, у атомов которых заканчивается заполнение $(n-1)d$ -орбиталей.
27. Назвать элементы, у атомов которых заканчивается заполнение ns и np -орбиталей.
28. Различаются по энергии, максимальному числу электронов и форме атомные орбитали d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$?
29. Для какого из элементов периодической системы число электронных уровней атома не совпадает с номером периода? Какова причина этого явления?
30. Напишите электронную конфигурацию атома железа и иона Fe^{3+} , атома хлора и иона Cl^- .
31. Чем можно объяснить, что в каждой из групп периодической системы для s - и p -элементов наблюдается скачок в изменении химических свойств при переходе от элементов II к элементам III периода и от элементов IV к элементам V периода?
32. Как влияют следующие случаи возбуждения на размеры атомов:

$$1) ns^2 \rightarrow ns^1 p^1 \quad 2) ns^2 p^4 \rightarrow ns^2 p^3 d^1?$$
33. У какого из элементов периодической системы заряд ядра равен эффективному заряду ядра?
34. Что такое эффективный заряд ядра?
35. Какой из атомов с электронной конфигурацией 1) $1s^2 2s^2 2p^4$; 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ имеет наибольшее значение второго ионизационного потенциала?
36. Какова современная формулировка периодического закона и каков его физический смысл?
37. Рассчитать энергию фотона с длиной волны 5500 Å.

38. Какова длина волны, соответствующая электрону, движущемуся со скоростью $1,8 \times 10^8$ см/с?
39. Какова длина волны, соответствующая телу массой 70 кг, движущемуся со скоростью 1300 см/с?
40. Волновое число $\nu = 1500$ см⁻¹. Рассчитать длину волны в Å, нм, мкм.
41. Волновое число $\nu = 1500$ см⁻¹. Рассчитать частоту излучения в Гц.
42. Рассчитать энергию электрона на нижнем уровне атома водорода.
43. При сгорании водорода в кислороде по схеме $\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, в окружающей среде рассеивается 241,835 кДж энергии. Какая масса вещества рассеивается с этой энергией?
44. Допустим, что положение электрона в атоме удалось определить с точностью 0,1 Å. Какова будет при этом неопределенность измерения скорости электрона?
45. Вычислите энергию излучения фотонов с длиной $\lambda = 500$ нм (в джоулях, электровольтах, Дж/моль соответственно).
46. Рассчитайте энергию первых пяти энергетических уровней атома водорода.
47. Определите энергию ионизации атома водорода.

Решение задачи 44

$$\Delta x \times \Delta p = h/2\pi, \text{ откуда } \Delta p = h/2\pi \times \Delta x;$$

$$\Delta p = 6,625 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с} / 2 \times 3,14 \times 10^{-11} \text{ м} = 1,06 \times 10^{-23} \text{ Дж} \times \text{с} / \text{м} = 1,06 \times 10^{-23} \text{ кг} \times \text{м} / \text{с}, \text{ т.к. } 1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \times \text{м}^2 / \text{с}^2$$

$$p = m \times v; \Delta p = m \times \Delta v, \text{ откуда } \Delta v = \Delta p / m = 1,06 \times 10^{-23} \text{ кг} \times \text{м} / \text{с} / 9,1083 \times 10^{-31} \text{ кг} = 1,2 \times 10^7 \text{ м} / \text{с}$$

Решение задачи 45

$$E = h\nu; \nu = c/\lambda;$$

$$\nu = 3 \times 10^{10} \text{ см} / \text{с} / 500 \text{ нм} = 3 \times 10^{10} \text{ см} / \text{с} / 5 \times 10^{-5} \text{ см} = 6,0 \times 10^{16} \text{ с}^{-1};$$

$$E = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с} \times 6,0 \times 10^{16} \text{ с}^{-1} = 4,0 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 4,0 \times 10^{-22} \text{ кДж}.$$

Т. к. 1 эВ = $1,6 \times 10^{-19}$ Дж, то $E = 4,0 \times 10^{-19} \text{ Дж} / 1,6 \times 10^{-19} \text{ Дж} / \text{эВ} = 2,5$ эВ.

Чтобы найти энергию 1 моль фотонов, энергию одного фотона нужно умножить на постоянную Авогадро: $E = 4,0 \times 10^{-22} \text{ кДж} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 2,4 \times 10^2 \text{ кДж} / \text{моль}.$

Некоторые пересчетные коэффициенты

$$R = 8,314 \text{ Дж} / (\text{К} \times \text{моль}) = 1,987 \text{ кал} / (\text{К} \times \text{моль}) = 82,05 \text{ см}^3 \times \text{атм} / (\text{К} \times \text{моль}) = 0,08205 \text{ л} \times \text{атм} / (\text{К} \times \text{моль}) = 62,4 \text{ л} \times \text{мм. рт. ст.} / (\text{К} \times \text{моль});$$

$$1 \text{ фарадей} = 96487 \text{ Кл} / \text{моль} = 23062 \text{ кал} / (\text{В} \times \text{моль});$$

$$1 \text{ эВ} = 23,06 \text{ ккал} / \text{моль} = 1,602 \times 10^{-12} \text{ эрг} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 8066 \text{ см}^{-1};$$

$$1 \text{ эрг} = 2,39 \times 10^{-8} \text{ кал} = 10^{-7} \text{ Дж};$$

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж} = 4,184 \times 10^7 \text{ эрг};$$

$$1 \text{ кулон} = 2,9979 \times 10^9 \text{ эл. ст. ед.}$$

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм.рт.ст.} = 760 \text{ торр} = 1,01325 \times 10^6 \text{ дин} / \text{см}^2 = 101325 \text{ Н} / \text{м}^2 = 101325 \text{ Па};$$

$$1 \text{ бар} = 10^6 \text{ дин} / \text{см}^2 = 0,987 \text{ атм.} = 100007,8 \text{ Н} / \text{м}^2 = 1 \text{ мм. рт. ст.} = 133,322 \text{ Па};$$

$$1 \text{ год} = 3,1557 \times 10^7 \text{ с} = 5,26 \times 10^5 \text{ мин} = 8,7658 \times 10^3 \text{ часы} = 3,6524 \times 10^2 \text{ сутки} = 52,178 \text{ недели};$$

$$1 \text{ см} = 10^{-8} \text{ м} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-4} \text{ мкм}.$$

Некоторые единицы измерения

Наименование	Обозначение	Единица
Джоуль	Дж	кг·м ² /с ²
Герц	Гц	с ⁻¹
Ньютон	Н	кг·м/с ²
Ватт	Вт	кг·м ² /с ³
Кулон	Кл	А·с
Ом	Ом	кг·м ² /(с ³ ·А)
Вольт	В	кг·м ² /(с ³ ·А)
Диэлектрическая проницаемость вакуума	ε ₀	8,8524 × 10 ⁻¹² Кл ² /(Н·м ²)

Лабораторная работа №2

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Контрольные вопросы

1. Химическая связь. Метод валентных связей.
2. Свойства ковалентной связи: направленность в пространстве, насыщенность, мультиплетность, поляризуемость.
3. Гибридизация атомных орбиталей.
4. Сигма (σ), пи (π) и дельта (δ) связи.
5. Типы ковалентных связей. Ионная связь. Электрический момент диполя молекул.
6. Межмолекулярное взаимодействие: ориентационное, индукционное, дисперсионное.
7. Метод молекулярных орбиталей.

Вопросы для самоконтроля и задачи

1. В чём заключается сущность теории валентных связей?
2. Объясните, как возникает связь между атомами в молекуле водорода.
3. Покажите графическую зависимость энергии от расстояния между ядрами в молекуле водорода.
4. Как можно доказать, что при образовании молекулы водорода имеет место перекрывание электронных облаков атомов?
5. Как образуются σ - и π -связи в случае перекрывания р-электронных облаков?
6. Как образуются σ -, π - и δ -связи в случае перекрывания d-электронных облаков?
7. Почему ковалентная связь обладает свойством направленности? Каково следствие этого свойства?
8. Объясните свойства насыщенности и мультиплетности ковалентной связи.
9. В чём заключается сущность донорно-акцепторного механизма образования химической связи?

10. Когда образуются гибридные электронные облака? Какие типы гибридизации Вам известны? Приведите примеры.
11. Покажите простую модель связей в молекуле аммиака, в которой участвуют только 2р-орбитали азота и 1s-водорода.
12. Покажите модель связей в молекуле аммиака, принимая во внимание гибридизацию $2s$ и 2р орбиталей атома азота (sp^3 -гибридизация).
13. Каков механизм возникновения ионной связи?
14. Почему ионная связь не обладает свойством направленности в пространстве?
15. Что такое поляризуемость связи?
16. Что такое гетеролитический (асимметрический) и гомолитический (симметрический) разрыв полярной связи?
17. Что такое степень окисления атома в молекуле?
18. Что такое валентность с точки зрения строения атомов?
19. Какие типы ковалентных молекул Вам известны? Приведите примеры.
20. Значением какой величины оценивается полярность молекул и связей?
21. Чему равен электрический момент диполя?
22. По какой причине молекула CO_2 неполярная ($\mu=0$), несмотря на то, что связи $C=O$ молекулы имеют сильно полярный характер?
23. Как по величине электрического момента диполя можно определить, имеет ли молекула симметричное или несимметричное строение?
24. Как влияют несвязывающие электронные пары на величину дипольного момента молекулы? Берите в качестве примера молекулы NH_3 и NF_3 .
25. Как можно определить характер связи (ионный, ковалентно-полярный, ковалентно-неполярный) по величине электроотрицательности атомов?
26. Какие типы межмолекулярных взаимодействий Вам известны?
27. Каковы недостатки метода валентных связей?
28. Какие молекулярные орбитали называются связывающими и какие разрыхляющими (несвязывающими)?
29. Что такое связывающие и несвязывающие электроны?

30. Как изменяется энергия электронов при их переходе с атомных на молекулярные орбитали?
31. Объясните с точки зрения метода молекулярных орбиталей невозможность существования молекулы Be_2 .
32. Дипольный момент молекулы PH_3 равен $0,18 \cdot 10^{-29}$ Кл · м. Найдите длину диполя.
33. Покажите схему возникновения связей в молекуле CCl_4 согласно методу валентных связей.
34. Покажите энергетическую схему образования молекулярного иона H_2^+ согласно методу МО.
35. Определите степень окисления атомов кислорода в O_2 , O_3 , H_2O , Na_2O , KO_2 , KO_3 ; атомов серы в K_2S , K_2S_2 , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
36. Чем отличаются понятия «степень окисления» и «валентность»? Сравните их значения для азота в следующих молекулах и ионах: NH_3 , NH_4^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, HNO_3 , NO_3^- .
37. Объясните с точки зрения метода МО возможность существования молекулярного иона He_2^+ . Чему равна мультиплетность связи в нём?
38. Как определяется мультиплетность связи в методе МО?
39. Докажите, что молекулы N_2 и CO являются изоэлектронными (с точки зрения метода МО)
40. Чему равна мультиплетность связей в молекулах H_2 и O_2 ?
41. Какой тип гибридизации электронных облаков центрального атома встречается в молекулах BeH_2 , BF_3 , SiH_4 ?
42. В каких из оксидов элементов второго периода связь X-O имеет наиболее выраженный ионный характер?
43. Сколько σ - и π -связей содержатся в молекулах N_2 и CO ?
44. Какие частицы, HHe , He_2 , He_2^+ , H_2 , H_2^+ , H_2^- могут существовать в свободном состоянии с точки зрения метода МО?
45. Какова причина уменьшения валентного угла в молекуле H_2O (105°) по сравнению с NH_3 (107°)?
46. Какая из связей O-H и O-Li имеет более ионный характер?
47. Какую максимальную валентность могут иметь элементы четвёртого периода? Чем это объясняется?
48. Определите дипольный момент молекулы HBr , если длина её диполя равна $1,8 \cdot 10^{-11}$ м.
49. Дипольные моменты молекул H_2O и H_2S равны соответственно 1,84 и 0,94 D. Определите длину диполей.

50. Какие из элементов с конфигурациями внешнего слоя $3s^2p^2$, $4s^2p^3$, $5s^2p^4$, $6s^2p^5$ имеют переменную чётную валентность и какие – нечётную?

51. Чем можно объяснить уменьшение дипольных моментов молекул в ряду:

	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HI</i>
μ, D	1,74	1,03	0,76	0,34

Какова причина изменения длины и энергии связи в ряду:

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
l, nm	0,112	0,121	0,130	0,148
$E, kJ/mol$	628	493,24	407	203

Ответ на 52-ой вопрос

Электронные конфигурации данных частиц:

O_2^+	KK $[(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^1]$	Мультиплетность связи = 2,5
O_2	KK $[(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2]$	= 2,0
O_2^-	KK $[(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^3]$	= 1,5
O_2^{2-}	KK $[(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^4]$	1,0

Как видно, в этом ряду мультиплетность связи уменьшается, что приводит к увеличению длины и уменьшению энергии связи.

Определение дипольного момента

Рассчитать дипольный момент молекулы, если длина её диполя составляет $1,5 \cdot 10^{-11}$ м.

$$\mu = q \cdot l = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ Кл} \times 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 2,4 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

т.к. 1D (дебай) равен $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м, то

$$\mu = \frac{2,4 \cdot 10^{-30}}{3,33 \cdot 10^{-30}} = 0,7207D$$

Прочность гибридных орбиталей

Гибридизация	Прочность орбиталей	Пространственная конфигурация орбиталей	Примеры соединений
sp	1,93	по прямой линии	BeCl_2
sp ²	1,99	к вершинам прямоугольного треугольника	NO_3^-

Продолжение

sp^3	2,00	к вершинам тетраэдра	NH_4^+
dsp^2	2,69	к вершинам квадрата	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$
d^2sp^3	2,92	к вершинам октаэдра	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
d^3s	2,95	к вершинам тетраэдра	CrO_4^{2-}

*Прочность орбитали s-электрона принята равной единице.

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Реакцию нейтрализации можно выразить следующим термохимическим уравнением:



Очевидно, что энтальпия нейтрализации кислот и слабых оснований будет несколько меньше энтальпии нейтрализации кислот и сильных оснований, т.к. соли, образованные слабыми кислотами и основаниями подвергаются гидролизу по обратной реакции с образованием исходных слабых кислот и оснований.

Экспериментальное определение энтальпии той или иной реакции проводят в приборах, названных калориметрами. В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд, состоящий из двух стаканов – наружного и внутреннего. Наружный стакан закрывают крышкой из органического стекла с тремя отверстиями над внутренним стаканом: для воронки, мешалки и термометра.

Следует учитывать, что при смешивании растворов кислоты и щелочи, наряду с реакцией нейтрализации, имеет место разбавление кислоты и основания. Поэтому измеренный в калориметре тепловой эффект является суммарной величиной:

$$\Delta H = \Delta H_{нейтр.} + \Delta H_{разб.осн.} + \Delta H_{разб.кисл.} \quad (1)$$

где: $\Delta H_{нейтр.}$ – энтальпия нейтрализации,

$\Delta H_{разб.осн.}$ – энтальпия разбавления основания,

$\Delta H_{разб.кисл.}$ – энтальпия разбавления кислоты.

Для нейтрализации следует брать небольшой избыток щелочи, чтобы полностью нейтрализовать кислоту. Если исходная концентрация кислоты во много раз больше концентрации основания, то величиной $\Delta H_{разб.осн.}$ можно пренебречь и принять, что $\Delta H = \Delta H_{нейтр.} + \Delta H_{разб.кисл.}$ (2)

Таким образом, для определения теплоты нейтрализации определяют тепловую постоянную калориметра, энтальпию разбавления концентрированной кислоты и энтальпию её нейтрализации щелочью.

Тепловая постоянная калориметра представляет собой сумму произведения теплоемкостей тех частей прибора и раствора, которые участвуют в теплообмене на их массу: $K = \sum m_i \cdot c_i$, а в данном случае

$$K = m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2, \quad (3)$$

где: m_1 – масса калориметрического стакана, кг;
 m_2 – масса раствора, кг;
 c_1 – удельная теплоемкость стекла равная 0,75 кДж/кг · К;
 c_2 – удельная теплоемкость раствора равная 4,20 кДж/кг · К.

Удельная теплоемкость калориметра может быть определена используя одну из солей, для которых известна $\Delta H_{\text{раств}}$. (например $\Delta H_{\text{KCl}}^{298} = -35,65$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{KNO}_3}^{298} = 35,62$ кДж/моль) по формуле:

$$K = -\frac{\Delta H(A) \cdot m(A)}{\Delta t \cdot M(A)} \quad (4)$$

K – является постоянной величиной только для данного калориметра и данного объема жидкости.

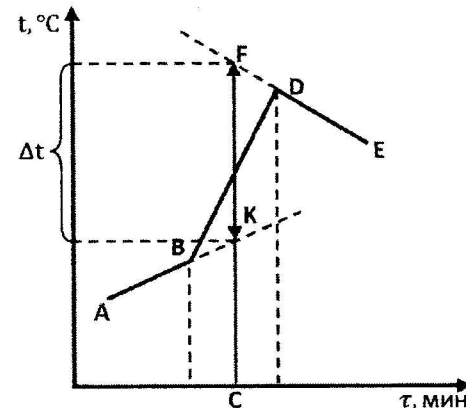
Энтальпию разбавления кислоты рассчитывают по формуле:

$$\Delta H_{\text{разб}} = -\Delta t \cdot K / c(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot V(A), \quad (5)$$

где: K – тепловая постоянная калориметра;
 $V(A)$ – объем кислоты, л;
 $c(f_{\text{экв}}(A)A)$ – молярная концентрация эквивалента кислоты, моль/л;
 Δt – изменение температуры при разбавлении кислоты, которое определяется графически.

Графический метод определения Δt заключается в следующем. Весь калориметрический процесс делят на три периода: 1) предварительный период – 5 мин; 2) главный период, соответствующий протеканию термохимического процесса (нейтрализация, окисление, растворение соли); 3) заключительный период – 5 мин. Перемешивая воду (или раствор) в калориметре, наблюдают каждые 30 сек. за температурой, которая изменяется в результате обмена

тепла с окружающей средой. Когда изменения температуры каждые 30 сек. становятся одинаковыми, начинают записывать температуру через каждые 30 сек. с точностью до 0,005°C (предварительный период). Производят 10 отсчетов, на 11-ом отсчете начинают реакцию для измерения теплового эффекта (добавление кислоты, растворение соли и т.д.), не выключая секундомера и не прерывая записи температуры. Размешивают раствор и продолжают запись температуры (главный период). Если температура изменяется очень быстро, отсчет можно делать с точностью до 0,1°C. По окончании главного периода, когда ход температуры станет равномерным (заключительный период), делают ещё 10 отсчетов и опыт заканчивают. На основе полученных данных строят график на миллиметровой бумаге, откладывая по оси абсцисс время τ , а на оси ординат – температуру t .



При экзотермическом процессе получается кривая ABDE, где AB – предварительный период, BD – главный, DE – заключительный. Прямые AB и DE экстраполируют и время периода BD делят пополам (точка C). Из точки C восстанавливают перпендикуляр до пересечения с обеими продолженными прямыми. Отрезок KF, выраженный в градусах, покажет истинное изменение температуры Δt с учётом поправки на теплообмен.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

а) Определение удельной теплоёмкости калориметра.

В калориметрический стакан наливают 300 мл дистиллированной воды, затем стакан закрывают крышкой, снабженной воронкой, мешалкой и термометром. Перемешивая воду с помощью мешалки, начинают запись показаний термометра через каждые 30 сек в течение 5 минут (предварительный период). В момент 11-го отсчета через воронку добавляют в стакан заранее приготовленную навеску

измельченного KNO_3 (5,0 г) и, продолжая перемешивание, записывают показания термометра до полного растворения соли. Затем перемешивание продолжают и, когда ход температуры становится равномерным, снимают ещё 10 показаний термометра через каждые 30 секунд. Полученные данные следует вносить в *табл. 1*. Из графика зависимости температуры от времени находят Δt по формуле (4) рассчитывают удельную теплоёмкость калориметра.

б) Определение энтальпии разбавления кислоты и энтальпии нейтрализации.

Во внутренний калориметрический стакан налить 300 мл дистиллированной воды. При постоянном перемешивании наблюдать за изменением температуры каждые 30 с (10 измерений). В момент 11-го отсчета добавить в стакан 15 мл соляной кислоты с $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л ($\rho = 1,0657$ г/мл). Постоянно перемешивая раствор, продолжать запись температуры (главный период). Когда ход температуры станет равномерным, снять ещё 10 отсчётов. Полученные данные вносить в *табл. 1*.

Таблица 1

Данные для определения изменения температуры Δt

Номер отсчета	Время от начала опыта, мин	Температура, °С, для определения		
		К	$\Delta H_{\text{разб.кисл.}}$	$\Delta H_{\text{сущ.}}$

По полученным данным строят график зависимости температуры от времени и определяют Δt . По уравнению (5) рассчитывают энтальпию разбавления кислоты.

После этого, раствор следует вылить из калориметрического стакана, промыть его дистиллированной водой и налить 300 мл раствора гидроксида калия с $c(\text{KOH}) = 0,2$ моль/л ($\rho = 1,0095$ г/мл). Провести опыт аналогично предыдущему. Полученные данные внести в *табл. 1*.

Определив Δt как в предыдущем опыте, рассчитывают суммарный тепловой эффект по уравнению (6):

$$\Delta H_{\text{сум}} = -\Delta t \cdot K / c(f_{\text{эвл}}(A)A) \cdot V(A) \quad (6)$$

По разности $\Delta H_{\text{сум}}$ и $\Delta H_{\text{разб.кисл.}}$ вычисляют $\Delta H_{\text{нейтр.}}$:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \Delta H_{\text{сум}} - \Delta H_{\text{разб.кисл.}}$$

Контрольные вопросы по теме «Химическая термодинамика».

1. Химическая термодинамика и её задачи. Типы термодинамических систем. Внутренняя энергия.
2. Первое начало термодинамики. Термохимия. Закон Гесса и его следствия. Энтальпия. Стандартные энтальпии.
3. Второе начало термодинамики. Энтропия. Стандартные энтропии. Энергия Гиббса. Критерии направления самопроизвольно протекающих процессов.

Вопросы для самостоятельной подготовки и задачи.

1. Что такое химическая термодинамика? Какие задачи она решает?
2. Что такое термодинамическая система? Какие типы термодинамических систем Вам известны? К каким типам термодинамических систем относится живой организм?
3. Что такое внутренняя энергия? Можно ли определить её абсолютное значение?
4. В чем сущность первого начала термодинамики?
5. Что такое энтальпия, стандартная энтальпия? Какие типы энтальпии вам известны?
6. Что такое термохимия и термохимические уравнения?
7. Сформулируйте закон Гесса и укажите его следствия. Каково значение этого закона для биохимии и медицины?
8. Дайте определение энтальпии образования, сгорания, растворения, нейтрализации.
9. В чем сущность второго начала термодинамики? Что такое энтропия, стандартная энтропия?
10. Что такое термодинамическая вероятность и как она связана с энтропией?
11. Каковы особенности самопроизвольно протекающих процессов? Что такое работоспособность системы и как она изменяется в ходе самопроизвольно протекающих процессов?
12. Что такое полезная работа и как она связана с энтальпийным и энтропийным факторами?
13. Что такое энергия Гиббса? Какие способы её определения вам известны? Что такое стандартная энергия Гиббса?

14. Как согласуется закон сохранения массы веществ в химических реакциях и наличие энергетических эффектов реакций с законом Эйнштейна $E = mc^2$?
15. Как изменяется внутренняя энергия системы в ходе реакции $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)}$, если в результате её поглощается 180,58 кДж тепла? ($U_K > U_H$ и $\Delta U > 0$)
16. Как изменяется внутренняя энергия системы в ходе реакции $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$, учитывая её экзотермический характер?
17. Вычислить, насколько различаются тепловые эффекты Q_p и Q_v при температуре 300 К для процесса $H_{2(g)} = 2H_{(g)}$. ($Q_p - Q_v = 2,49$ кДж).
18. Для каких из приведенных реакций разница в значениях Q_p и Q_v будет наибольшей?
- $C_{(T)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{(g)}$,
 - $C_{(T)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$,
 - $2C_{(T)} + 3H_{2(g)} = C_2H_{6(g)}$.
19. Как изменяется энтальпия (указать знак ΔH) при протекании реакций?
- $O_{(g)} + 2H_{(g)} = H_2O_{(g)}$,
 - $Ba^{2+}_{(g)} + SO^{2-}_{4(g)} = BaSO_{4(T)}$,
 - $2Na_{(T)} + Cl_{2(g)} = 2NaCl_{(T)}$.
20. Вычислить изменение энтальпии реакции $Al_2O_{3(T)} + 3SO_{3(g)} = Al_2(SO_4)_3(T)$ по следующим данным:
- $2Al_{(T)} + \frac{3}{2} O_{2(T)} = Al_2O_3(T)$ $\Delta H = -1673,67$ кДж
 - $S_{(T)} + \frac{3}{2} O_{2(T)} = SO_3$ $\Delta H = -394,80$ кДж
 - $2Al_{(T)} + 3S_{(T)} + 6O_{(T)} = Al_2(SO_4)_3(T)$ $\Delta H = -3431,78$ кДж
21. Вычислить энтальпию образования из простых веществ газообразного аммиака, если известны следующие данные:
- $4NH_{3(T)} + 3O_{2(T)} = 2N_{2(T)} + 6H_2O_{(ж)}$ $\Delta H^\circ = -1529,04$ кДж
 - $H_{2(T)} + \frac{1}{2} O_{2(T)} = H_2O_{(ж)}$ $\Delta H^\circ = -285,49$ кДж ($-45,98$ кДж)
22. Вычислить изменение энтропии при плавлении 54 г серебра, если известно, что температура плавления серебра 960°C, а теплота плавления 104,5 кДж/моль. (4,22 Дж/моль · К).
23. Не проводя расчётов определить знак ΔS в ходе химических реакций:
- $2P_{(T)} + \frac{5}{2} O_{2(T)} = P_2O_5(T)$
 - $(NH_4)_2Cr_2O_7(T) = N_{2(T)} + Cr_2O_3(T) + 4H_2O_{(T)}$
24. Для некоторой реакции $2A_{2(T)} + B_{2(T)} = 2A_2B_{(T)}$ $\Delta S^\circ < 0$. Значит ли это, что реакция термодинамически невозможна?

25. Вычислить изменение изобарно-изотермического потенциала реакции $CaO_{(T)} + CO_{2(T)} = CaCO_3(T)$ в стандартных условиях, если известно, что $\Delta G^\circ_{298 \text{ обр.}} CaO_{(T)} = -601,92$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{298 \text{ обр.}} CO_{2(T)} = -394,01$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{298 \text{ обр.}} CaCO_3(T) = -1127,68$ кДж/моль; ($-131,75$ кДж)
- 26) В каком направлении должна протекать реакция $C_6H_{12} = 3C_2H_4$, если при температуре 727°C $\Delta G^\circ_{298 \text{ обр.}} C_6H_{12(T)} = -401,61$ кДж/моль и $\Delta G^\circ_{298 \text{ обр.}} C_2H_4(T) = -118,86$ кДж/моль; (вправо).
27. Какая из приведенных реакций термодинамически предпочтительнее:
- $S_{n(T)} + O_{2(T)} = S_nO_{2(T)}$ или б) $S_{n(T)} + \frac{1}{2} O_{2(T)} = S_nO_{(T)}$, если известно, что $\Delta H^\circ_{298 \text{ обр.}} SnO = -285,91$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_{298 \text{ обр.}} SnO = -579,77$ кДж/моль.
28. Почему бывают случаи, когда реакция с $\Delta G < 0$ практически невозможна?
29. Процесс получения пероксида водорода из воды и кислорода $2H_2O_{(ж)} + O_{2(T)} = 2H_2O_2_{(ж)}$, $\Delta H = 196,46$ кДж термодинамически невозможен при любой температуре ($\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$). Чем объяснить возможность образования пероксида водорода при радиолизе воды?
30. Вычислить значение K_p при стандартных условиях в системе $PCl_5(T) = PCl_3(T) + Cl_2(T)$, если $\Delta G^\circ_{298} = 250$ кДж. Сделать вывод о термодинамической устойчивости PCl_5 в этих условиях.
31. Для реакции $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ при 980 К $\Delta H^\circ_{298} = 131,3$ кДж и $\Delta S^\circ_{298} = 0,134$ кДж/моль · К. Рассчитать константу равновесия реакции при данной температуре.

Решение задачи 22

Для процессов фазовых превращений $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ при $P = \text{Const}$ и $\Delta S = \frac{\Delta U}{T}$ при $V = \text{Const}$;

$$\Delta S = \frac{104500 \cdot 54}{108 \cdot 1233} = 4,22 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

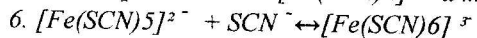
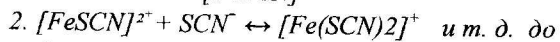
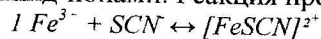
Решение задачи 31

$\Delta G^\circ_{980} = \Delta H^\circ_{298} - T \cdot \Delta S^\circ_{298} = 131,3 - 980 \cdot 0,131 = 0$;
 $\Delta G^\circ_{980} = -2,303RT \lg K$, $0 = -2,303 RT \lg K$; $\lg K = 0$, $K = \text{anti} \lg(0) = 1$.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПОЛОЖЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

А. Влияние концентрации реагирующих веществ

1. Для выяснения влияния концентрации реагирующих веществ на состояние химического равновесия возьмем в качестве примера реакцию образования комплексных ионов железа (III) с роданид-ионами. Реакция протекает поэтапно:



Комплексные ионы $[Fe(SCN)]^{2+}$ и т. д. красного цвета, ионы Fe^{3+} – жёлтого, а ионы K^+ , CN^- и Cl^- – бесцветны.

Для выполнения работы в химический стакан вносят 20 мл воды и несколько капель насыщенных растворов $FeCl_3$ и $KSCN$ (или NH_4SCN). Полученную смесь делят поровну в четырех пробирках. В первую пробирку добавляют несколько капель концентрированного раствора $FeCl_3$, во вторую – несколько капель насыщенного раствора KCN , в третью – несколько кристаллов KCl , а четвертую пробирку оставляют для сравнения. На основании закона действующих масс объясните изменение цвета растворов в первых трех пробирках. Результаты наблюдений внесите в следующую таблицу:

Добавляемый раствор	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия

2. Внесите в одну пробирку 3 мл уксусной кислоты, а в другую 5 мл воды. Добавьте по 2–3 капли раствора метилоранжа. Пробирка с водой служит в качестве эталона, а в пробирку с уксусной кислотой добавьте немного уксусно-кислого натрия. Что наблюдается?

Как изменяется концентрация ионов водорода в растворе после добавления соли? Объясните наблюдаемое явление на основе закона действующих масс.

3. Внесите в пробирку 3 мл соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/л и кусочек металлического цинка. Когда выделение водорода станет довольно интенсивным, добавьте 1–2 г уксусно-кислого натрия. Объясните изменение скорости выделения водорода. Напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном виде.

4. В две пробирки внесите по 6–8 капель раствора аммиака с $c(NH_3) = 0,1$ моль/л и по одной капле спиртового раствора фенолфталеина. В одну из пробирок добавьте несколько кристаллов NH_4Cl , перемешать стеклянной палочкой и сравнить интенсивность окраски в обеих пробирках. Написать уравнение ионизации $NH_3 \cdot H_2O$ и объяснить, как смещается равновесие ионизации в растворе аммиака и изменяется концентрация OH^- ионов при добавлении ионов NH_4^+ .

В. Влияние температуры

В две пробирки внести 4–5 мл раствора крахмала и добавить 2–3 капли раствора йода с $c(I_2) = 0,05$ моль/л. Последний образует с крахмалом йодкрахмальное соединение синего цвета: $I_2 + \text{крахмал} \leftrightarrow \text{йодкрахмал}$.

Одну пробирку оставить для сравнения, а другую слегка нагреть и затем снова охладить. Записать свои наблюдения и сделать вывод, экзо- или эндотермической является реакция образования йодкрахмального соединения. Сформулировать фактор влияния температуры на положение равновесия химической реакции.

Контрольные вопросы

1. Прямые и обратимые реакции. Химическое равновесие.
2. Закон действующих масс. Константы равновесия K_c , K_p , K_a и их взаимосвязь.
3. Уравнение изотермы химической реакции и её практическое значение.
4. Уравнение Вант Хоффа и его значение для определения функции ΔH° и ΔS° .

- Уравнение изобары химической реакции и его использование для предсказания влияния температуры на смещение химического равновесия.
- Принцип смещения химического равновесия (принцип Ле Шателье – Брауна).

Вопросы для самостоятельной подготовки и задачи

- Какие реакции характеризуются константой химического равновесия? От каких факторов зависит константа равновесия?
 - На основании какого закона выводится константа равновесия?
 - Какие вещества, исходные или конечные, преобладают в равновесной системе, если: а) $K \ll 1$; б) $\Delta G^\circ_{298} < 0$?
 - Изменится ли соотношение между равновесными концентрациями в системе $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$ в зависимости от того, какое вещество взято в качестве исходного: N_2O_4 или NO_2 ?
 - Влияет ли присутствие катализатора на константу равновесия?
 - В каком направлении сместится химическое равновесие следующих равновесных систем:
 а) $2H_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2H_2O(g); \Delta H < 0$
 б) $2HCl(g) \leftrightarrow H_2(g) + Cl_2(g); \Delta H > 0$
 в) $Fe_3O_4(к) + CO(g) \leftrightarrow 3FeO(к) + CO_2(g); \Delta H < 0$ при повышении давления, при повышении температуры?
 - В каком направлении сместится равновесие реакции $CO_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2O(g)$ при а) увеличении объема системы; б) конденсации водяных паров?
 - Как можно уменьшить разложение NO_2 , происходящее по уравнению реакции $2NO_2(g) \leftrightarrow 2NO(g) + O_2(g); \Delta H > 0$
 - При некоторой температуре равновесные концентрации реагентов обратимой реакции $2NO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$ составили: $[NO] = 0,04$ моль/л; $[O_2] = 0,06$ моль/л; $[NO_2] = 0,02$ моль/л. Вычислить константу равновесия и начальные концентрации NO и O_2 .
- Ответ: $K = 4,16$; $[NO]$ нач. = $0,06$ моль/л $[O_2]$ нач = $0,07$ моль/л

- Реакция $2NO(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow 2NOCl(g)$ протекает в сосуде вместимостью 5 л. Состав равновесной смеси: 15 г NO , 35,5 г Cl_2 и 32,75 г $NOCl$. Вычислить константу равновесия реакции и начальные концентрации NO и Cl_2 .

Ответ: $K = 10$; $[NO] = 0,2$ моль/л; $[Cl_2] = 0,15$ моль/л

- Вычислить константу равновесия реакции $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ при 980 К, если при 298 К $\Delta G^\circ = 0$

Ответ: $K = 1$

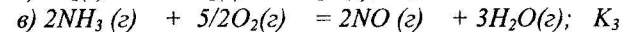
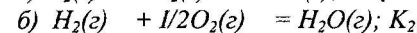
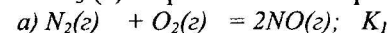
- Константа равновесия K_p реакции $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ при $600^\circ C$ равна $1,67 \cdot 10^{-6}$. Вычислить K_c реакции при данной температуре.

Ответ: $K_c = 12,12$

- Определить равновесные концентрации реагирующих веществ для реакции $CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$, если $K_c = 1$ при $800^\circ C$ и до реакции в сосуде были смешаны 3 моль CO и 4 моль H_2O

Ответ: $[CO]_p = 1,3$ моль/л; $[H_2O]_p = 2,3$ моль/л; $[CO_2]_p = [H_2]_p = 1,7$ моль/л

- Выразить константу равновесия реакции $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$ через константы равновесия реакций:



Ответ: $K = K_1 \cdot K_2^3 \cdot 1/K_3$

- Константа химического равновесия, протекающего в закрытом сосуде обратимой реакции $N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO(g)$ при некоторой температуре равна 1. В каких объёмных отношениях необходимо смешать азот и кислород, чтобы к моменту наступления равновесия прореагировало 25% азота?

Ответ: 12:7

Решение задачи 15

Обозначим начальные концентрации азота и кислорода через x и y соответственно. Учитывая, что реакция протекает в закрытом сосуде и что объёмные отношения газов пропорциональны их молекулярным отношениям, величины x и y будут пропорциональны искомым объёмам азота и кислорода. По условию задачи в реакцию

вступило 25% азота, что составляет $0,25x$ моль. Согласно уравнению реакции с этим количеством вещества азота реагирует $0,25x$ моль O_2 и образуется $0,5 \cdot x$ моль NO . Следовательно, равновесные концентрации N_2 , O_2 и NO составят:

$$[N_2] = x - 0,25x = 0,75x \text{ моль/л}$$

$$[O_2] = y - 0,25x \text{ моль/л}$$

$$[NO] = 0,5x \text{ моль/л}$$

Подставив эти концентрации в выражение константы равновесия

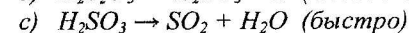
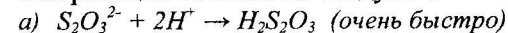
$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}, \text{ получим}$$

$$1 = \frac{(0,5 \cdot x)^2}{0,75x(y - 0,25x)} = \frac{0,25 \cdot x}{0,75(y - 0,25x)}, \text{ откуда } x : y = 12 : 7$$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ ОТ ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ

Взаимодействие тиосульфата натрия с кислотой протекает относительно медленно и сопровождается выделением в осадок серы (вначале появляется опалесценция, а затем сера оседает на стенках пробирки плотным слоем): $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$

Эта реакция состоит из следующих стадий:



Скорость суммарного процесса ($S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow S + SO_2 + H_2O$) определяется второй (медленной) стадией.

Выполнение работы

В пять сухих пробирок внести раствор тиосульфата натрия с $c(Na_2S_2O_3) = 0,1$ моль/л и воду в количествах, указанных в таблице.

Объем, мл			$c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ моль/л}$ / а+б+в	Время до появления муты, τ , с	v усл. = $1/\tau$, c^{-1}
$Na_2S_2O_3$ (а)	H_2O (б)	H_2SO_4 (в)			
1.	4	5			
2.	3	5			
3.	2	5			
4.	1	5			
5.	0	5			

В первую пробирку следует внести 5 мл раствора серной кислоты, одновременно включив секундомер. В момент появления опалесценции секундомер необходимо выключить. Таким образом, получим время течения реакции τ , в секундах. Аналогично опреде-

ляется время течения реакции во второй, третьей, четвертой и пятой пробирке – $\tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$. Этот промежуток времени обратно пропорционален скорости реакции v , поэтому величину обратную времени протекания реакции $1/v$ называют условной скоростью реакции (v усл.). Вычислить значение v_1, v_2, v_3, v_4, v_5 и внести их в таблицу.

Построить график зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата и сделать вывод о характере этой зависимости.

Влияние температуры на скорость реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой при постоянной концентрации реагентов

В одну пробирку налить 5 мл раствора тиосульфата натрия с $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ моль/л, а в другую – 5 мл раствора серной кислоты с $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л. Поместить пробирки в стакан с водой и через 5–7 минут, измерив температуру воды в стакане с помощью термометра, слить содержимое пробирок, одновременно включив секундомер. В момент появления опалесценции секундомер нужно выключить.

Этот же опыт повторить при температурах на 10 и на 20^oС больше чем в начальном. Необходимую температуру создают добавлением в стакан горячей воды. Определить условные скорости реакции v_1, v_2, v_3 и данные занести в следующую таблицу.

t^0, C	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	Время появления мути, τ, c	v усл. = $1/\tau$	$\lg v$
-----------------	---------------	----------------------	--	---------------------	---------

а) Построить график зависимости скорости реакции от температуры и определить характер этой зависимости. Используя полученные экспериментальные значения скорости реакции при различных температурах, вычислить значение температурного коэффициента.

б) Построить график зависимости логарифма скорости реакции от обратной величины абсолютной температуры. Из графика определить тангенс угла наклона прямой и вычислить энергию активации по формуле: $E_a = -2,303 \cdot R \cdot \text{tga}$.

Контрольные вопросы

1. Предмет химической кинетики. Понятие о скорости реакции.

- Основной постулат химической кинетики. Константа скорости. Порядок реакции.
- Простые и сложные реакции. Молекулярность. Понятие о механизме реакции.
- Уравнения кинетики реакций нулевого, первого и второго порядков. Период полупревращения (полураспада).
- Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и методы её определения.

Вопросы для самопроверки и задачи

- Что изучает химическая кинетика?
- Что такое скорость химической реакции?
- Что такое молекулярность реакции? Приведите примеры.
- Что называется механизмом реакции?
- Каков физический смысл константы скорости химической реакции?
- Что такое порядок реакции?
- Как определяются константы скорости реакций нулевого и первого порядков графическим методом?
- Что такое период полупревращения?
- Что называется энергией активации и как она определяется графическим и расчетным методами?
- Написать выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ для одностадийных реакций:
 - $A_{(г)} + 2B_{(г)} = C_{(г)}$;
 - $2A_{(ж)} + B_{(г)} = C_{(г)}$;
 - $A_{(ж)} + 2B_{(ж)} = C_{(ж)}$;
 - $A_{(р)} + 2B_{(р)} = C_{(р)}$.
- Скорость химической реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$ при концентрациях реагирующих веществ $[\text{NO}] = 0,3$ моль/л и $[\text{O}_2] = 0,15$ моль/л составила $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. с. Найти значение константы скорости реакции. ($8,9 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$.)
- Реакция протекает согласно уравнению $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} = 2\text{HI}_{(г)}$. При некоторой температуре константа скорости этой реакции равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ $[\text{H}_2] = 0,04$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,05$ моль/л. Вычислить

- начальную скорость реакции и скорость её в тот момент, когда концентрация водорода уменьшилась вдвое. ($v_1 = 3,2 \cdot 10^{-4}$; $v_2 = 9,6 \cdot 10^{-5}$)
- Во сколько раз следует увеличить давление газообразной смеси, чтобы скорость тримолекулярной реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$ увеличилась в 1000 раз? (в 10 раз)
 - Во сколько раз необходимо увеличить концентрацию вещества А, чтобы при уменьшении концентрации вещества В в 4 раза скорость реакции $2A_{(г)} + B_{(г)} = C_{(г)}$ не изменилось? (в 2 раза)
 - Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 3. Как изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 80 до 130⁰С? (в 243 раза)
 - Возможны ли реакции с энергией активации равной нулю? В которых из следующих реакций энергия активации равна нулю и в которых близка к нулю?
 - $Ba^{2+}_{(р)} + SO_4^{2-}_{(р)} = BaSO_{4(т)}$;
 - $2H_{(г)} + O_{(г)} = H_2O_{(г)}$;
 - $H^+_{(р)} + OH^-_{(р)} = H_2O_{(ж)}$;
 - $H_{(г)} + OH_{(г)} = H_2O_{(г)}$.
 - Энергия активации одной реакции составляет 83,6 кДж/моль, второй – 167,2 кДж/моль. Для какой реакции и почему характерен более высокий температурный коэффициент?
 - Можно ли ожидать, что зависимость скорости реакции $2MnO_4^- + 5S^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O$ от концентрации будет выражаться формулой: $v = K[MnO_4^-]^2 \cdot [S^{2-}]^5 \cdot [H^+]^{16}$?
 - В какую сторону сместится равновесие реакции $A_{(г)} + 2B_{(г)} = 2C_{(г)} + Q$ кДж, если давление увеличить в 3 раза и одновременно повысить температуру на 20⁰С? Температурный коэффициент экзотермической реакции равен 2, а эндотермической – 3: (вправо)
 - Константа скорости реакции при 20⁰С равна $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при 40⁰С $2,75 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Определите энергию активации данной реакции.
 - Определите температурный коэффициент скорости реакции, если константа её скорости при 100⁰С равна $6 \cdot 10^{-4}$, а при 150⁰С $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$.

- Константа скорости некоторой реакции первого порядка равна $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Определите время, в течение которого первоначальное количество вещества уменьшится на 1/5.
- Как изменится скорость реакции $2NO + Cl_2 = 2NOCl$, если концентрация NO увеличится в 3 раза?
- На сколько градусов следует увеличить температуру, для того чтобы скорость реакции увеличилась в 50 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 1,8.
- Во сколько раз увеличится скорость реакции при 290 К, если её энергия активации в присутствии катализатора уменьшится в 4 раза?

Решение задачи 13

Обозначим при исходном давлении: $[NO] = a$ моль/л; $[O_2] = b$ моль/л. При этом скорость реакции равна $v = k \cdot a^2 \cdot b$. При увеличении давления в x раз концентрации реагирующих веществ также увеличатся в x раз: $[NO] = a \cdot x$ моль/л; $[O_2] = b \cdot x$ моль/л. Скорость реакции при этом равна $v_2 = k \cdot (ax)^2 \cdot (bx) = k \cdot a^2 \cdot b \cdot x^3$. По условию задачи $v_2 = 1000 v_1$ или $k \cdot a^2 \cdot b \cdot x^3 = 1000 \cdot k \cdot a^2 \cdot b$, откуда $x = \sqrt[3]{1000} = 10$.

Решение задачи 19

Повышение давления равносильно увеличению концентрации газообразных веществ. Поэтому при увеличении давления в 3 раза скорость прямой реакции $v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]^2$ возрастёт в 27 раз ($v_1 = k_1 \cdot [3A] \cdot [3B]^2 = 27k_1 \cdot [A] \cdot [B]^2$), а скорость обратной реакции $v_2 = k_2 \cdot [C]^2$ в 9 раз ($v_2 = k_2 \cdot [3C]^2 = 9k_2 \cdot [C]^2$). Повышение температуры дополнительно увеличит скорость прямой реакции в 4 раза ($v_2 = v_1 \frac{\Delta T}{T_0} = v_1 \cdot 2^2 = 4 v_1$), а обратной – в 9 раз. Таким образом, скорость прямой реакции возросла в $27 \cdot 4 = 108$ раз, а обратной – в $9 \cdot 9 = 81$ раз. Значит, равновесие сместится вправо.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Влияние pH на ход окислительно-восстановительных реакций.

На ход окислительно-восстановительных реакций влияет ряд факторов, таких как: среда реакции (pH раствора, ионная сила, присутствие некоторых веществ и др.), концентрация реагентов, температура, катализаторы и т.д. Из всех этих факторов рассмотрим природу среды реакции (pH), т.к. он определяет состав продуктов реакции, а значит является абсолютно необходимым знанием поведения окислителей и восстановителей в кислой, нейтральной и щелочной средах.

1. Окислительно-восстановительные реакции в кислой среде.

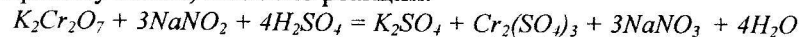
Для создания кислой среды реакции используется серная кислота. Соляная кислота проявляет восстановительные свойства, а азотная кислота является сильным окислителем, что может приводить к второстепенным реакциям.

а) В пробирку вносят 3 мл раствора FeSO_4 , добавляют равный объем разбавленной серной кислоты и затем 1 мл раствора перманганата калия. В результате происходящей реакции фиолетовая окраска перманганата исчезает. Написать уравнение реакции.

б) К 2 мл раствора сульфата натрия добавляют равный объем разбавленной серной кислоты и 1 мл раствора перманганата калия. Что наблюдается? Напишите уравнение происходящей реакции.

в) К 3 каплям раствора KI добавляют 2 мл раствора серной кислоты и 2–3 капли раствора йодата калия (KIO_3). Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнение реакции.

г) Докажите экспериментально, что нитрит калия (натрия) в кислой среде имеет восстановительные свойства по отношению к бихромату калия, согласно реакции:



е) В пробирку с медными опилками добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты. Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции. В этой реакции азотная кислота выполняет функции и окислителя, и среды реакции.

2. Реакции в нейтральной среде.

а) В раствор сульфата меди внесите стальной гвоздь, предварительно очищенный наждачной бумагой. Через некоторое время наблюдается осаждение металлической меди на поверхности гвоздя. Напишите уравнение реакции.

б) К 3 мл раствора йодида калия добавьте равный объем хлорной воды. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

в) К 2 мл раствора сульфита натрия добавьте несколько капель раствора перманганата калия. Объясните происходящее явление и напишите уравнение реакции.

г) К 3 каплям раствора перманганата калия добавьте несколько капель раствора сульфата марганца. Какое вещество осаждается? Напишите уравнение реакции.

3. Реакции в щелочной среде.

Для создания щелочной среды используются растворы гидроксидов щелочных металлов.

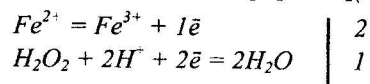
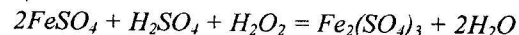
а) К раствору хлорида марганца добавьте раствор гидроксида натрия и затем 3 мл бромной воды. Почему раствор становится зеленым? Напишите уравнение реакции.

б) К раствору перманганата калия добавьте несколько капель раствора сульфита натрия, после чего подщелочите среду раствором гидроксида натрия. Объясните происходящие изменения и напишите уравнение реакции.

Лабораторные опыты

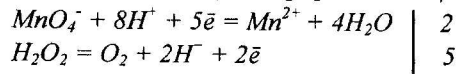
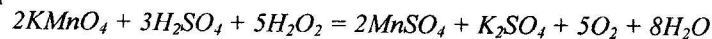
1. Окислительное действие H_2O_2 в кислой среде.

К свежеприготовленному раствору $FeSO_4$, подкисленному разбавленной H_2SO_4 , добавьте раствор H_2O_2 . Наблюдается переход зелёной окраски раствора в жёлтую, что объясняется протеканием реакции:



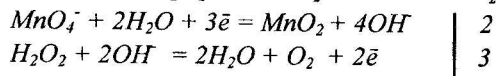
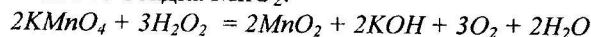
2. Восстановительное действие H_2O_2 в кислой среде.

Налейте в пробирку 1 мл раствора $KMnO_4$, 2 мл разбавленной H_2SO_4 и 2 мл H_2O_2 . Наблюдается обесцвечивание фиолетового раствора:



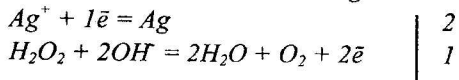
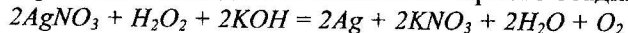
3. Восстановительное действие H_2O_2 в нейтральной среде.

При добавлении нескольких капель H_2O_2 к раствору $KMnO_4$ наблюдается обесцвечивание фиолетового раствора и появление коричневого осадка MnO_2 :



4. Восстановительное действие H_2O_2 в щелочной среде.

В пробирку с подщелоченным раствором $AgNO_3$ добавьте раствор H_2O_2 . Наблюдается появление черного осадка серебра:



Контрольные вопросы к лабораторным работам №7 и №8.

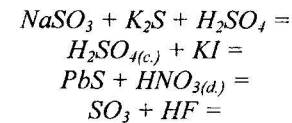
1. Окислительно-восстановительные реакции: окисление, восстановление, окислитель, восстановитель.
2. Типы окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирования (дисмутации).

3. Методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса и метод полуреакций (ионно-электронный).
4. Определение направления и глубины протекания окислительно-восстановительных реакций по величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

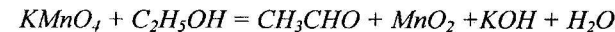
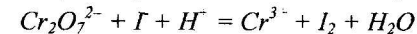
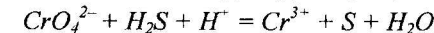
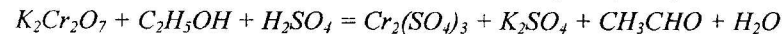
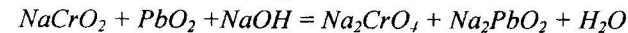
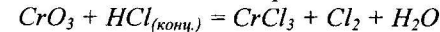
Вопросы для самоконтроля и задачи.

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что такое окисление и восстановление? Приведите примеры таких процессов.
3. Что такое окислитель и восстановитель? Примеры.
4. Каково значение окислительно-восстановительных процессов для живой природы?
5. Что такое межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции? Приведите примеры таких реакций.
6. Что называется внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакцией? Приведите примеры.
7. Что такое реакции диспропорционирования? Примеры.
8. К каким типам окислительно-восстановительных реакций относятся следующие реакции?
а) $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$
б) $3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$
9. Как составляются окислительно-восстановительные реакции методом электронного баланса?
10. Как составляются окислительно-восстановительные реакции методом полуреакций в кислой, щелочной и нейтральной средах? Приведите примеры.
11. Зависят ли окислительно-восстановительные реакции от pH среды? Составьте уравнения реакций взаимодействия раствора перманганата калия с раствором сульфита натрия в кислой, нейтральной и щелочной средах, используя метод электронного баланса и метод полуреакций.
12. Известно, что ион Cr^{3+} — восстановитель, а ион NO_3^- — окислитель. Можно ли ожидать, что между данными ионами будет протекать реакция, в которой Cr^{3+} окислится до бихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$, а NO_3^- восстановится до NO ?

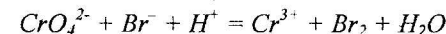
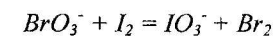
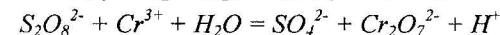
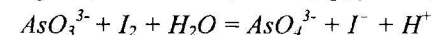
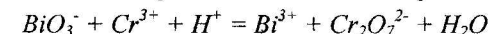
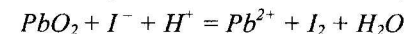
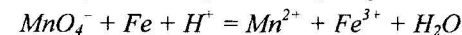
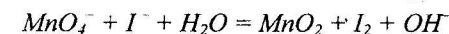
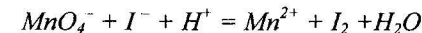
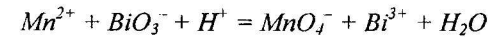
13. Что такое окислительно-восстановительный потенциал? Каков механизм его возникновения?
14. Как определяется направление протекания окислительно-восстановительных реакций по величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов?
15. Имеется раствор хлорида железа (III) и растворы галогенидов калия (KF, KCl, KBr, KI). С которым из перечисленных галогенидов калия будет взаимодействовать хлорид железа (III)? Почему? Напишите уравнение реакции.
16. Как определяется степень протекания окислительно-восстановительной реакции по величине константы равновесия?
17. Можно ли на основании второго закона термодинамики определить направление и глубину протекания окислительно-восстановительных реакций? Если да, то как?
18. Как изобарно-изотермический потенциал связан с электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента (окислительно-восстановительной реакции)?
19. Определите степень протекания реакции $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$, если известно, что $e_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51 В$ и $e_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77В$
20. Приведите примеры реакций диспропорционирования и внутримолекулярного окисления-восстановления азотистой кислоты или ее солей.
21. В какой среде, кислой или щелочной, окислительная функция солей азотистой кислоты выражена сильнее, если: $NO + H_2O + \bar{e} = HNO_2 + H^+$ $e_{o/B}^0 = 0,99 В$;
 $NO + 2OH^- - \bar{e} = NO_2^- + H_2O$ $e_{o/B}^0 = - 0,46 В$?
22. Учитывая нижеприведённые о/в потенциалы, оцените, какую роль будет играть азотистая кислота в реакциях с иодид- и перманганат-ионами:
- | | |
|---|----------------------|
| $HNO_2 + H_2O - 2\bar{e} = NO_3^- + 3H^+$ | $e_{o/r}^0 = 0,94 В$ |
| $HNO_2 + H^+ + \bar{e} = NO + H_2O$ | $e_{o/r}^0 = 0,99 В$ |
| $2I^- - 2\bar{e} = I_2$ | $e_{o/r}^0 = 0,54 В$ |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$ | $e_{o/r}^0 = 1,51 В$ |
23. Закончить уравнения реакций:
- $SO_3 + HBr =$
 $SO_3 + H_2S =$
 $SO_3 + KI =$
 $SeO_3 + HCl =$



24. Методом электронного баланса уравняйте следующие окислительно-восстановительные реакции:

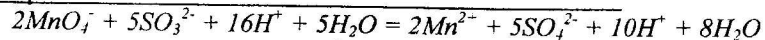
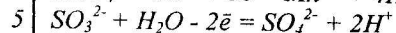
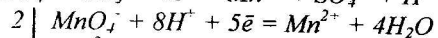
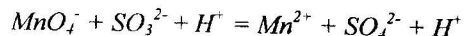


25. Методом полуреакций уравняйте следующие окислительно-восстановительные реакции. Написать их в молекулярном виде.



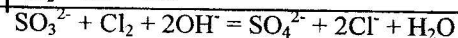
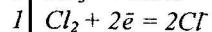
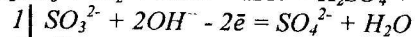
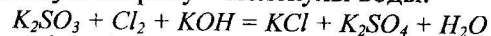
Ответ на 10-ый вопрос

1) В кислой среде. В той части полуреакции, где не хватает кислорода, прибавляется H_2O , а в противоположную – ионы водорода H^+ :

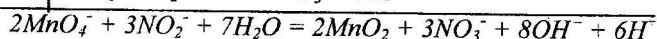
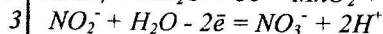
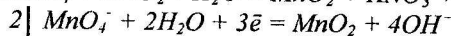
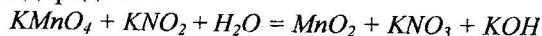


после сокращения: $2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$

2) В щелочной среде. В той части полуреакции, где меньше атомов кислорода, прибавляются ионы гидроксид-иона OH^- , в противоположную сторону – молекулы воды:



3) В нейтральной среде. Прибавляется вода в левой части обеих полуреакций. При этом, если в левой части кислорода больше, то в правой части прибавляются гидроксид-ионы OH^- , а если в левой части кислорода меньше, то в правой части прибавляются ионы водорода H^+ :



после сокращения: $2MnO_4^- + 3NO_2^- + H_2O = 2MnO_2 + 3NO_3^- + 2OH^-$ в молекулярном виде: $2KMnO_4 + 3KNO_2 + H_2O = 2MnO_2 + 3KNO_3 + 2KOH$

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем

Окисленная и восстановленная форма	Электрохимический процесс	e^0 , В
$F_2/2F^-$	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,870
$Cl_2/2Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,359
$Br_2/2Br^-$	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,065
$I_2/2I^-$	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,535
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15

Продолжение

Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	- 0,440
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	- 0,763
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	- 1,662
Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	- 3,045
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	- 0,126
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0,799
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0,337
$2H^+/H_2(pH = 7)$	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	- 0,414
$2H^+/H_2(pH = 0)$	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,000
SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	- 0,93
SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	0,17
SO_4^{2-}/S	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons S + 4H_2O$	0,36
H_2SO_3/S	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0,45
MnO_4^-/MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,564
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,588
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
NO_3^-/NO_2	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	0,79
NO_3^-/NH_4^+	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	0,92
NO_3^-/HNO_2	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,94
NO_3^-/NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,96
$CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	- 0,13
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
PbO_2/Pb^{2+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$	- 0,93

**РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ.
ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ С ЗАДАННОЙ
КОНЦЕНТРАЦИЕЙ**

Опыт 1. Приготовление раствора серной кислоты с заданной молярной концентрацией или молярной концентрацией эквивалента.

С помощью ареометра измерить плотность исходного раствора и по табличным данным рассчитать массовую долю H_2SO_4 . Затем рассчитать объём исходного раствора H_2SO_4 , необходимого для приготовления определённого объёма раствора заданной концентрации.

Пример. Приготовить 250 мл раствора серной кислоты с $c(H_2SO_4) = 0,5$ моль/л из заданного раствора.

1) С помощью ареометра нашли, что плотность начального раствора $\rho_1 = 1,075$ г/мл. Ближайшие табличные значения плотностей 1,069 и 1,083 г/мл, что соответствует массовым долям кислоты 10 и 12%. Таким образом, при изменении массовой доли кислоты на 2%, плотность раствора изменяется на 0,014 г/мл (1,083-1,069 = 0,014). Значение плотности исследуемого раствора отличается от её наименьшего табличного значения на 0,006 г/мл (1,075-1,069 = 0,006), что соответствует изменению массовой доли на:

$$\frac{2 \cdot 0,006}{0,014} = 0,857 \approx 0,86\% ; \text{Значит } \omega_1(H_2SO_4) = 10 + 0,86 = 10,86\%$$

2) Рассчитаем объём исходного раствора V_1 необходимого для приготовления 250 мл раствора H_2SO_4 с $\omega_1(H_2SO_4) = 0,5$ моль/л. Для этого:

а) находим массу H_2SO_4 в исходном растворе: $m_1(H_2SO_4) = \omega_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1 \dots (1)$;

б) находим количество вещества H_2SO_4 в этом растворе:

$$n_1(H_2SO_4) = \frac{\omega_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1}{M(H_2SO_4)} \dots (2);$$

в) Количество вещества H_2SO_4 в исходном растворе должно равняться количеству вещества H_2SO_4 в конечном растворе, т.е. $n_1(H_2SO_4) = n_2(H_2SO_4) = c_2(H_2SO_4) \cdot V_2 \dots (3)$;

г) Учитывая равенства (2) и (3), получаем:

$$\frac{\omega_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1}{M(H_2SO_4)} = c_2(H_2SO_4) \cdot V_2, \text{ откуда}$$

$$V_1 = \frac{c_2(H_2SO_4) \cdot V_2 \cdot M(H_2SO_4)}{\omega_1 \cdot \rho_1} = \frac{0,5 \cdot 0,25 \cdot 98}{0,1086 \cdot 1,075} = 105,0 \text{ мл.}$$

Значит, для приготовления данного раствора необходимо взять 105,0 мл начального раствора кислоты и 145,0 мл воды (250-105,0).

Мерную колбу вместимостью 250 мл заполнить приблизительно на $\frac{1}{4}$ её объёма дистиллированной водой и добавить рассчитанный объём исходного раствора H_2SO_4 , отмеренный с помощью пипетки или бюретки. Довести уровень раствора в колбе до метки, добавляя постепенно воду и постоянно перемешивая полученный раствор.

Измерить плотность приготовленного раствора ареометром, определить по таблице массовую долю H_2SO_4 и рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента полученного раствора:

$$c(H_2SO_4) = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M(H_2SO_4)} \text{ и } c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M(\frac{1}{2}H_2SO_4)}$$

Опыт 2. Приготовление определенной массы раствора серной кислоты с заданной массовой долей из растворов с меньшей (1) и большей (2) массовыми долями.

Измерить с помощью ареометра плотности растворов 1 (ρ_1) и 2 (ρ_2) и рассчитать массовые доли H_2SO_4 в этих растворах.

Рассчитать массы и объёмы растворов 1 и 2 необходимые для приготовления раствора H_2SO_4 с заданной массовой долей. Рассчитанные объёмы растворов 1 и 2 отмерить с помощью бюретки или пипетки, влить в колбу и перемешать.

Измерить ареометром плотность приготовленного раствора и рассчитать массовую долю H_2SO_4 .

Опыт 3. Приготовление раствора хлорида кальция с заданной массовой долей из кристаллогидрата.

Рассчитать массы кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и воды необходимых для приготовления раствора с данной массовой долей.

Взвесить рассчитанную массу кристаллогидрата на технических весах с точностью до 0,1 г и отмерить необходимый объем воды с помощью бюретки.

Приготовить раствор, измерить его плотность и, используя таблицу, определить массовую долю CaCl_2 .

Таблица. Плотность водных растворов некоторых кислот, щелочей и CaCl_2 при 15°C (г/мл).

$\omega, \%$	H_2SO_4	HCl	KOH	NaOH	CaCl_2
1	-	-	-	-	1,007
2	1,013	1,009	1,016	1,023	1,015
4	1,027	1,019	1,033	1,046	1,032
6	1,040	1,029	1,048	1,069	1,049
8	1,055	1,039	1,065	1,092	1,066
10	1,069	1,049	1,082	1,115	1,083
12	1,083	1,059	1,100	1,137	1,101
14	1,098	1,069	1,118	1,159	1,120
16	1,112	1,079	1,137	1,181	1,139
18	1,127	1,083	1,156	1,213	1,158
20	1,143	1,100	1,176	1,225	1,177

Контрольные вопросы:

1. Растворы как термодинамические системы. Термодинамика растворения.
2. Способы выражения концентрации растворов:
 - а) массовая доля;
 - б) объемная доля;
 - в) молярная доля;
 - г) молярная концентрация;
 - д) молярная концентрация эквивалента;
 - е) молярная концентрация.
3. Эквивалент. Фактор эквивалентности и его определение.

Задачи:

1. Определите массу воды необходимую для получения раствора массой 30 г с массовой долей растворенного вещества равной 5%.
2. В растворе объемом 500 см³ ($\rho=1,2$ г/см³) содержится растворенное вещество массой 100 г. Определите массовую долю растворенного вещества.
3. Рассчитайте массу хлорида кальция, содержащегося в растворе объемом 70 см³ с $\omega(\text{CaCl}_2) = 15\%$ ($\rho=1,15$ г/см³).
4. Какую массу воды и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления раствора массой 3 кг с $\omega(\text{CuSO}_4) = 15\%$?
5. Какова массовая доля сульфата натрия в растворе, полученном при растворении двух молей $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 100 г воды?
6. Смешали раствор массой 300 г с массовой долей растворенного вещества 25% с определенной массой раствора с массовой долей того же вещества равной 3%. Получился раствор с массовой долей растворенного вещества 15%. Найдите массу второго раствора.
7. Какую массу воды нужно добавить к раствору массой 500 г с массовой долей растворенного вещества 45% для получения раствора с массовой долей того же вещества равной 20%?
8. Найдите массу раствора с $\omega(\text{CaCl}_2) = 30\%$ и массу воды необходимые для приготовления раствора массой 500 г с $\omega(\text{CaCl}_2) = 7\%$.
9. Какой объем серной кислоты с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 95,6\%$ ($\rho=1,84$ г/см³) следует прибавить к раствору объемом 1000 см³ с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40\%$ ($\rho = 1,307$ г/см³) для получения раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$ ($\rho = 1,4$ г/см³)?
10. Какой объем воды необходимо добавить к раствору хлорида натрия объемом 300 мл и плотностью 1,1972 г/см³ для получения раствора с плотностью 1,0707 г/см³?
11. Какую массу воды нужно удалить выпариванием из раствора хлорида кальция массой 200 г с $\omega(\text{CaCl}_2) = 5\%$ для получения раствора с $\omega(\text{CaCl}_2) = 16\%$?
12. К раствору карбоната натрия объемом 100 мл ($\rho = 1,146$ г/см³) добавили соляную кислоту объемом 74 мл ($\rho = 1,068$ г/см³).

В результате реакции выделилось 3,4 л CO_2 (н.у.). Каковы массовые доли начального и полученного растворов?

$$[\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 14\%, \omega(\text{HCl}) = 14\%, \omega(\text{NaCl}) = 9,5\%]$$

13. Определить количество вещества серной кислоты в растворе объемом 10 л с $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,3$ моль/л.
14. Какова молярная концентрация раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 51,15\%$ ($\rho = 1,41$ г/см³)?
15. Какой объем раствора некоторого вещества с $c(\text{A}) = 0,5$ моль/л необходимо взять для получения раствора объемом 400 мл с $c(\text{A}) = 0,1$ моль/л?
16. Какова молярная концентрация раствора, полученного при добавлении раствора хлорида натрия объемом 150 мл с $c(\text{NaCl}) = 3,2$ моль/л к раствору объемом 300 мл с $c(\text{NaCl}) = 0,5$ моль/л?
17. В каком объемном соотношении необходимо смешать растворы одного и того же вещества с молярными концентрациями 2,0 и 0,3 моль/л для того, чтобы получить раствор с молярной концентрацией 1,5 моль/л?
18. Каковы молярная концентрация эквивалента раствора, полученного при смешении 1 л раствора хлорида железа (III) с $c(\frac{1}{2}\text{FeCl}_3) = 1,5$ моль/л с 5 л того же раствора с $c(\frac{1}{2}\text{FeCl}_3) = 0,1$ моль/л?
19. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты, полученного при смешении 100 мл раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ ($\rho = 1,84$ г/см³) и 100 мл воды.
20. Какой объем раствора гидроксида натрия с $c(\text{NaOH}) = 2$ моль/л следует добавить к раствору объемом 3 л с $c(\text{NaOH}) = 0,19$ моль/л, чтобы получить раствор с $c(\text{NaOH}) = 0,2$ моль/л?
21. Вычислите молярную концентрацию раствора с $\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = 10\%$ ($\rho = 1,081$ г/см³). Чему равна молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента этого раствора?
22. В какой массе воды надо растворить 50 г глюкозы, чтобы получить раствор с молярной концентрацией равной 0,5 моль/кг?
23. Определить молярные доли глюкозы и воды в растворе с $\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 20\%$.

24. Рассчитайте молярные доли хлорида натрия и воды в растворе с молярной концентрацией 0,703 моль/л, если плотность раствора равна 1,027 г/см³.

25. Найдите массу технического хлорида калия с $\omega(\text{KCl}) = 90\%$ необходимую для приготовления раствора массой 2 кг с $\omega(\text{KCl}) = 40\%$.

Задача №6

Масса вещества в первом растворе будет $m_1\omega_1$, во втором $m_2\omega_2$, а масса вещества в смеси $(m_1\omega_1 + m_2\omega_2)$, где m_1 и m_2 - массы начальных растворов.

С другой стороны, масса вещества в смеси равна $\omega(m_1 + m_2)$.

$$\text{Тогда } \omega(m_1 + m_2) = m_1\omega_1 + m_2\omega_2 \dots (1), \text{ откуда } \omega = \frac{m_1\omega_1 + m_2\omega_2}{m_1 + m_2} \dots (2)$$

Из уравнения (2) можно вывести уравнение для разбавления заданного раствора. Так как для воды $\omega_2 = 0$, то уравнение (2) имеет вид: $\omega = \frac{m_1\omega_1}{m_1 + m_2}$, где m_2 - масса воды необходимой для разбавления.

$$\text{Если обозначим } m_1 + m_2 = m, \text{ то получим: } \omega = \frac{m_1\omega_1}{m} \text{ или } m\omega =$$

$m_1\omega_1$. Предыдущее равенство можно написать в следующем виде:

$$\frac{m}{m_1} = \frac{\omega_1}{\omega} \text{ или } \frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega_2}{\omega_1} \dots (3), \text{ то есть масса и концентрация исходного}$$

и разбавленного растворов обратно пропорциональны.

Для решения этой задачи необходимо преобразовать уравнение (1) следующим образом:

$$\omega(m_1 + m_2) = m_1\omega_1 + m_2\omega_2 \rightarrow m_1\omega + m_2\omega = m_1\omega_1 + m_2\omega_2 \rightarrow m_2\omega - m_2\omega_2 = m_1\omega_1 - m_1\omega \text{ или } m_2(\omega - \omega_2) = m_1(\omega_1 - \omega), \text{ откуда имеем}$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega - \omega_2}{\omega_1 - \omega} \dots (4)$$

Уравнение (4) применяется в том случае когда $\omega_1 > \omega > \omega_2$.

$$\text{Если } \omega_2 > \omega > \omega_1, \text{ то уравнение (4) принимает вид: } \frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega_2 - \omega}{\omega - \omega_1}.$$

Из уравнения (4) имеем:

$$m_2 = \frac{m_1(\omega_1 - \omega)}{\omega - \omega_2} = \frac{300(0,25 - 0,15)}{0,15 - 0,03} = \frac{30}{0,12} = 250 \text{ г.}$$

Задача №7

Первый способ: Из уравнения (3) находим массу конечного раствора: $m_2 = \frac{m_1 \cdot \omega_1}{\omega_2} = \frac{500 \cdot 0.45}{0.2} = 1125 \text{ г.}$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1125 - 500 = 625 \text{ г.}$$

Второй способ: Массу воды, которую необходимо добавить к m граммов раствора концентрации ω_1 для приготовления более разбавленного раствора концентрации ω_2 можно рассчитать по уравнению: $m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р.}} \cdot \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_2} = 500 \cdot \frac{0.45 - 0.2}{0.2} = 625 \text{ г.}$

Третий способ: Определите массу растворенного вещества в 500 г раствора:

$$m(\text{A}) = m_1 \omega_1 = 500 \cdot 0.45 = 225 \text{ г.}$$

Зная, что $\omega_2 = \frac{m(\text{A})}{m(\text{H}_2\text{O}) + m_1}$, находим массу воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{A}) - \omega_2 m_1}{\omega_2} = \frac{225 - 0.2 \cdot 500}{0.2} = \frac{125}{0.2} = 625 \text{ г.}$$

Задача №10

$$V(\text{H}_2\text{O}) = V_{\text{р.}} \cdot \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2 - 1} = 300 \cdot \frac{1.1972 - 1.0707}{1.0707 - 1} = 537 \text{ мл.}$$

Задача №16

Первый способ: $c(\text{NaCl}) = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{150 \cdot 3.2 + 300 \cdot 0.5}{150 + 300} = 1.4 \text{ моль/л.}$

Второй способ: Воспользуемся правилом креста:

$$\begin{array}{ccc} 3,2 & \searrow & c-0,5 \\ & c & \\ 0,5 & \swarrow & 3,2-c \end{array}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c - 0.5}{3.2 - c} \quad \text{или} \quad \frac{150}{300} = \frac{c - 0.5}{3.2 - c}, \quad \text{откуда} \quad 150(3.2 - c) = 300(c - 0.5),$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{630}{450} = 1,4 \text{ моль/л.}$$

Третий способ: Находим количество вещества в исходных растворах:

$$n_1 = c_1 \cdot V_1 = 3.2 \cdot 0.15 = 0.48 \text{ моль,}$$

$$n_2 = c_2 \cdot V_2 = 0.5 \cdot 0.3 = 0.15 \text{ моль,}$$

Общее количество вещества $n = 0.48 + 0.15 = 0.63 \text{ моль.}$ Объем смеси $V = V_1 + V_2 = 0.15 + 0.3 = 0.45 \text{ л.}$

$$\text{И наконец, } c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V} = \frac{0.63}{0.45} = 1,4 \text{ моль/л.}$$

Задача №20

$$\text{Первый способ: } \frac{V_1}{V_2} = \frac{c(\text{NaCl}) - c_2(\text{NaCl})}{c_1(\text{NaCl}) - c(\text{NaCl})} = \frac{0.2 - 0.19}{2 - 0.2} = \frac{0.01}{1.8},$$

$$\text{откуда } V_1 = \frac{3000 \cdot 0.01}{1.8} = 16,7 \text{ мл.}$$

Второй способ: Для нахождения соотношения V_1/V_2 можно пользоваться правилом креста:

$$\begin{array}{ccc} 2,0 & \searrow & 0,2-0,19 \\ & c & \\ 0,19 & \swarrow & 2,0-0,2 \end{array}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{0.2 - 0.19}{2.0 - 0.2}, \quad \text{а далее находим } V_1 \text{ как по первому способу.}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{0.2 - 0.19}{2.0 - 0.2}, \quad \text{а далее находим } V_1 \text{ как по первому способу.}$$

Третий способ: Молярную концентрацию смеси, полученной из двух растворов с разными молярными концентрациями одного и того же вещества, находят по уравнению:

$$c(f_{\text{экв.}}(\text{A})\text{A}) = \frac{c_1(f_{\text{экв.}}(\text{A})\text{A}) \cdot V_1 + c_2(f_{\text{экв.}}(\text{A})\text{A}) \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Используя это уравнение находим:

$$c_1(\text{NaOH}) \cdot V_1 + c_2(\text{NaOH}) \cdot V_2 = c(\text{NaOH}) \cdot (V_1 + V_2).$$

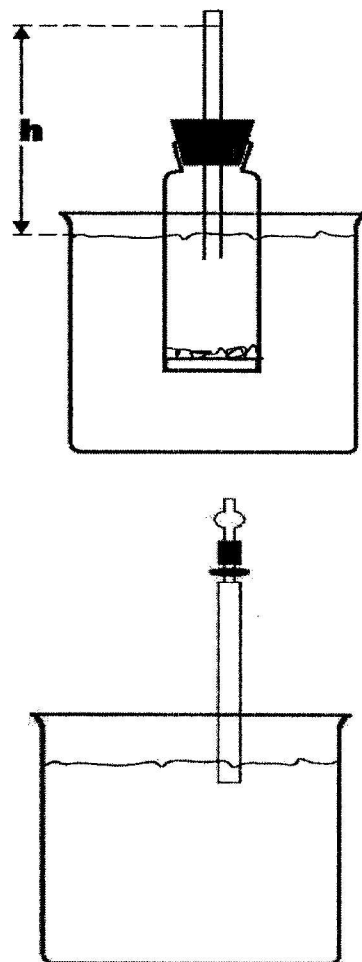
$$2 \cdot V_1 + 0.19 \cdot 3000 = 0.2(V_1 + 3000) \quad \text{или}$$

$$2V_1 + 570 = 0.2V_1 + 600 \quad \text{откуда } 1.8V_1 = 30, \quad \text{а } V_1 = 30/1.8 = 16,7 \text{ м.}$$

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Опыт 1. Осмотическое давление водного раствора сахара.

В качестве ячейки можно использовать небольшой стеклянный колокол (или склянку с отрезанным дном). Одним из удобных материалов для приготовления полупроницаемой перегородки является целлофан. Целлофановую бумагу туго натянуть на отверстие ячейки, плотно прижимая края бумаги к внешней стороне стенок. Затем целлофан необходимо укрепить несколькими витками тонкого шнура или кольцом из лейкопластыря. Перед подготовкой опыта целлофановую бумагу размочить, опустив ячейку в стакан с водой. На резиновой пробке в ячейку вставить длинную и тонкую (диаметр 0,6–0,7 см, высота 50–60 см) стеклянную трубку (см. рисунок). Ячейку укрепить в крышке стакана или в лапке штатива. Стакан наполнить водой. Вынув трубку, ячейку погрузить в воду и наполнить до краев приготовленным заранее раствором сахара. Затем вставить трубку, следя за тем, чтобы в ячейке не осталось ни одного пузырька воздуха. Через некоторое время жидкость начинает подниматься по трубке вверх. Отметить начальный и конеч-



ный уровень жидкости в трубке. К концу учебного занятия получается заметный подъем уровня жидкости. В момент равновесия осмотическое давление равно гидростатическому давлению столба раствора, которое вычисляют по формуле: $p = h\rho g$, где ρ – плотность раствора; g – ускорение силы тяжести ($9,8 \text{ м/с}^2$).

Опыт 2. Давление насыщенного пара над раствором.

Наполнить подкрашенной водой бюретку на 50 мл и перевернуть её в стакан с водой, как показано на рисунке. На бюретку надеть при помощи отрезка резиновой трубки пустую хлор-кальциевую трубку. Через кран пропустить в бюретку 15 мл воздуха. В хлор-кальциевую трубку налить 5 мл эфира и медленно спустить небольшую порцию (около 2 мл) через кран: уровень жидкости в бюретке будет понижаться. Спустя минуту ввести в бюретку остаток эфира. Дальнейшее понижение уровня жидкости не происходит.

Контрольные вопросы:

1. Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов.
2. Закон Рауля и его следствия.
3. Осмос. Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов.
4. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов. Изотонический коэффициент.
5. Равновесие в растворах слабых электролитов. Закон разведения Оствальда.
6. Основные тезисы теории растворов сильных электролитов. Активность. Фактор активности. Ионная сила раствора.

Вопросы для самоконтроля и задачи:

1. Перечислите коллигативные свойства растворов. От чего они зависят?
2. Сформулируйте закон Рауля. Каково его практическое применение?
3. Каковы следствия закона Рауля? Чему равны понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов?

4. Что такое криометрия и эбулиометрия?
5. Что такое осмос и осмотическое давление?
6. По какой формуле определяется осмотическое давление растворов неэлектролитов, электролитов?
7. Что такое изотонический коэффициент и как он связан со степенью диссоциации электролита?
8. Что такое плазмолиз и гемолиз?
9. Какие растворы называются изотоническими, гипертоническими и гипотоническими?
10. Что такое физиологический раствор и для каких целей он применяется в медицине?
11. Что такое степень диссоциации и от каких факторов она зависит?
12. Как делятся электролиты по значению степени диссоциации? Приведите примеры.
13. Что такое константа диссоциации слабого электролита и от каких факторов она зависит?
14. В чём сущность закона разведения Оствальда? Выведите его математическое выражение.
15. Почему растворы сильных электролитов не подчиняются закону действующих масс?
16. Почему при разбавлении растворов сильных электролитов их электрическая проводимость растёт?
17. Что такое активность электролита? В каких случаях она применяется вместо концентрации?
18. По какой формуле определяется коэффициент активности?
19. Что такое ионная сила раствора и как она определяется?
20. Как можно увеличить (уменьшить) степень диссоциации уксусной кислоты?
21. Одинакова ли концентрация ионов водорода в растворах разных одноосновных кислот одинаковой концентрации?
22. Как изменится степень диссоциации в растворе слабого электролита при нагревании раствора; при длительном его упаривании?
23. Можно ли написать выражения для констант диссоциации следующих веществ: HCl , NaOH , K_2SO_4 , H_2S , NH_4OH ? Если да – напишите их.

24. Выразите константу полной диссоциации фосфорной кислоты через константы диссоциации её промежуточных стадий.
25. Почему значение константы каждой следующей ступени диссоциации слабых электролитов меньше, чем предыдущей?
26. Вычислите эффективную концентрацию ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} в растворе сульфата меди с $c(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4) = 0,1$ моль/л, если кажущаяся степень диссоциации соли равна 40%.
27. Найти степень диссоциации уксусной кислоты в растворе с $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,02$ моль/л. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
28. Определить концентрацию ионов водорода и сульфид-ионов в растворе H_2S с $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,01$ моль/л. $K_{\text{H}_2\text{S}} = 7 \cdot 10^{-4}$.
29. Степень диссоциации муравьиной кислоты в растворе с $c(\text{HCOOH}) = 0,1$ моль/л равна 0,05. Определить константу диссоциации кислоты и значение pH.
30. Вычислите ионную силу раствора FeCl_3 с $c(\text{FeCl}_3) = 0,1$ моль/л.
31. Вычислите ионную силу, коэффициент активности и активность ионов в растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,1$ моль/л.
32. Чему равна температура замерзания раствора глюкозы с $\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 3\%$ если $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$.
33. На сколько градусов повысится температура кипения, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы?
34. На сколько понизится температура замерзания бензола, если в 100 г его растворить 4 г нафталина C_{10}H_8 ?
35. Какую массу сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ надо растворить в 100 г воды, чтобы понизить точку замерзания её на 1°C ?
36. В 250 мл водного раствора содержится 0,66 г мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Осмотическое давление этого раствора при 300 К равна 111,1 кПа. Вычислить молярную массу мочевины. $R = 8,314 \text{ л} \cdot \text{кПа/К} \cdot \text{моль}$.
37. В какой массе воды следует растворить 23 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, чтобы получить раствор с температурой кипения $373,104 \text{ K}$? $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,51 \text{ кг} \cdot \text{K/моль}$.

38. Какую массу глюкозы $C_6H_{12}O_6$ следует растворить в 200 г воды для получения раствора, температура кипения которого превышает температуру кипения воды на 1,2 К? $E_{H_2O} = 0,51 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$.
39. Температура замерзания бензола составляет 278,5 К, а раствор, содержащий нитробензол массой 6,15 г, в 400 г бензола замерзает при температуре 277,86 К. Вычислить молярную массу нитробензола. $K_{C_6H_6} = 5,12 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$.
40. Раствор объемом 1 л содержит 3,75 г формалина. Осмотическое давление его равно 2,8 атм при 0°C. Определите молярную массу формальдегида.
41. При 50°C давление пара раствора, содержащего в 200 г этилового спирта 23 г растворенного вещества, равно 207,7 мм рт.ст. Давление пара чистого спирта при той же температуре равно 219,8 мм.рт.ст. Определить молярную массу растворенного вещества.
42. Определите давление пара раствора, содержащего 0,2 моль сахара в 450 г воды при 20°C.
43. pH раствора с $c(\text{HCN})=0,1$ моль/л равен 5,1. Вычислить константу диссоциации и степень диссоциации цианистоводородной кислоты.

Решение задачи 41

Понижение давления пара спирта равно:

$$\Delta p = 219,8 - 207,2 = 12,6 \text{ м.рт.ст.}$$

$$\text{Количество вещества спирта: } n(C_2H_5OH) = \frac{200}{40} = 4,35 \text{ моль}$$

$$\text{т.к. } \Delta p = P(C_2H_5OH) \cdot \frac{n(A)}{n(C_2H_5OH)}; 12,6 = \frac{219,8 \cdot n(A)}{4,35}, \text{ откуда}$$

$$n(A) = \frac{12,6 \cdot 4,35}{219,8} \text{ моль; } M(A) = \frac{m(A)}{n(A)} = \frac{23}{0,25} = 92 \text{ г/моль;}$$

ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. СИЛА КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ И ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ИЗМЕРЕНИЕ pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

Одним из наиболее важных методов определения pH среды является потенциометрический метод. Этот метод основан на измерении разности потенциалов между индикаторным и стандартным электродами, опущенными в исследуемый раствор. Измерение pH среды проводят с помощью индикаторных электродов, потенциал которых зависит от активности ионов водорода в растворе. К таким электродам относятся водородный, хингидронный и стеклянный электроды. На практике обычно используется стеклянный электрод, который имеет ряд преимуществ по сравнению с другими индикаторными электродами.

Для измерения pH с помощью стеклянного электрода составляют электрохимическую цепь, включающую стеклянный и хлорсеребряный электроды. Измерение электродвижущей силы этой цепи производят с помощью приборов, называемых потенциометрами (иономеры или pH-метры), к которым присоединяют индикаторный (стеклянный) и хлорсеребряный электроды.

Практически поступают следующим образом. Иономер включают в сеть и готовят его к работе в соответствии с указаниями, изложенными в инструкции, прилагаемой к иономеру. Затем в стакан вместимостью 50 мл переносят 20–30 мл исследуемого раствора. Погружают стеклянный и хлорсеребряный электроды в исследуемый раствор и измеряют pH как указано в методике, изложенной в инструкции, приложенной к иономеру. При измерении pH с помощью универсального иономера ЭВ-74 сперва необходимо нажать кнопку “+”. Такой метод измерения pH среды называется потенциометрическим, т. к. на самом деле с помощью pH-метра измеряют величину ЭДС цепи, значение которой в свою очередь определяется значением потенциала, возникающего на инди-

каторном (стеклянном) электроде. В данной работе измеряют рН различных растворов, рассчитывают значения рОН, c_{H^+} и c_{OH^-} , а полученные данные вносят в следующую таблицу.

Исследуемый раствор	рН	c_{H^+} , моль/л	рОН	c_{OH^-} , моль/л

Расположите исследуемые растворы (жидкости) в ряд в порядке увеличения их кислотности.

Контрольные вопросы:

1. Теория Аррениуса кислот и оснований.
2. Протолитическая теория Бренстеда и Лоури.
3. Электронная теория Льюиса.
4. Сила кислот и оснований.
5. Диссоциация (ионизация) воды. Ионное произведение воды.
6. Водородный и гидроксильный показатели как количественная мера активной кислотности и основности водных растворов.

Контрольные вопросы и задачи:

1. Что называется кислотой и основанием согласно теории Аррениуса?
2. Каковы недостатки теории Аррениуса?
3. Что такое кислота и основание согласно протолитической теории Бренстеда-Лоури?
4. Какие вам известны типы кислот и оснований согласно протолитической теории? Приведите примеры таких кислот и сопряженных им оснований, а также оснований и сопряженных им кислот.
5. Что такое протолитические реакции? Приведите примеры таких реакций.
6. Напишите уравнения реакций ионизации аммиака и уксусной кислоты в воде.
7. Напишите уравнение реакций ионизации уксусной кислоты в жидком аммиаке.
8. Что такое кислота и основание по Льюису?

9. Почему реакции комплексообразования можно отнести к кислотно-основным реакциям согласно теории Льюиса?
10. Что такое жесткие и мягкие кислоты и основания (принцип Пирсона или принцип ЖМКО). Приведите примеры таких кислот и оснований.
11. Каковы недостатки теории Льюиса?
12. Что такое константа кислотности (основности) и как по ее величине определяют силу кислот и оснований?
13. Что такое показатель силы кислот и оснований?
14. Как изменяется сила бескислородных кислот по периодам и группам?
15. От каких факторов зависит сила бескислородных кислот?
16. Как подразделяются кислородные кислоты по величине рК?
17. От чего зависит сила кислородных кислот?
18. Какие кислоты сильнее: HCl (рК=-7) или HI (рК=-10); H_3PO_4 (рК=2,1) или HOI (рК=11); H_2SO_4 (K=10⁻³) или H_3PO_2 (K=10⁻²)?
19. Каково соотношение величин рН и рОН в воде, в разбавленных водных растворах электролитов?
20. Может ли водородный показатель водного раствора иметь следующие значения: рН=0; рН >0; рН <0; рН=14; рН >14?
21. Во сколько раз концентрация гидроксид-ионов в растворе с рН=12 больше концентрации ионов водорода?
22. Как изменится концентрация ионов водорода, если рН раствора понизится с 9 до 6; увеличится от 4 до 8? (увеличится в 10³ раз; уменьшится в 10⁴ раз)
23. Вычислить рН раствора гидроксида бария с $\omega(Ba(OH)_2) = 0,171\%$, считая диссоциацию полной, а плотность раствора равной 1 г/см³. (12,3)
24. Какой объем воды следует добавить к 200 мл соляной кислоты с рН=2, чтобы изменить величину рН на единицу? (1800 мл)
25. Насколько изменится рН раствора уксусной кислоты с $c(CH_3COOH)=0,2$ моль/л после разбавления раствора вдвое? $K(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. (увеличится на 0,15)
26. Смешали равные объемы растворов сильных кислот с рН=1 и рН=2. Вычислить рН полученного раствора. (1,26)

27. Смешали равные объемы растворов щелочей с $\text{pH}=12$ и $\text{pH}=11$. Вычислить pH полученного раствора. (11,26)
28. Смешали равные объемы растворов сильных кислот и щелочи с $\text{pH}=2$ и $\text{pH}=11$. Вычислить pH полученного раствора. (2,35)
29. Смешали 50 мл раствора щелочи с $\text{pH}=12$ и 150 мл раствора сильной кислоты с $\text{pH}=3$. Вычислить pH полученного раствора. (11,24)
30. В каком объемном соотношении необходимо смешать растворы сильной кислоты с $\text{pH}=3$ и щелочи с $\text{pH}=12$, чтобы получить раствор с $\text{pH}=10$? (9:1)
31. В каком объемном соотношении необходимо смешать растворы сильной кислоты с $\text{pH}=5$ и щелочи с $\text{pH}=9$, чтобы получить раствор с $\text{pH}=8$? (9:11)
32. Вычислить молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты, если известно, что $\text{pH}=2,2$. ($6,31 \cdot 10^{-3}$ и $3,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л)
33. Какую массу уксусной кислоты нужно добавить к 2 л ее раствора с $\text{pH}=3,5$, чтобы понизить pH раствора до 3? $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (6 г)
34. Вычислить pH раствора, полученного при добавлении 0,5 л воды к 1,5 л азотистой кислоты с $\text{pH}=2$. $K(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}$ (2,06)

Решение задачи 30

Пусть $V(\text{кислоты}) = x$ л, а $V(\text{щелочи}) = y$ л. В x л раствора кислоты содержится $10^{-3} \cdot x$ моль H^+ , а в y л щелочи $10^{-2} \cdot y$ моль OH^- . Конечный раствор должен содержать 10^{-4} моль/л ионов OH^- (т. к. $\text{pH}=10$).

Записываем пропорцию:

$(y \cdot 10^{-2} - x \cdot 10^{-3})$ моль OH^- содержится в $(x+y)$ л раствора, а 10^{-4} моль OH^- в 1 л, откуда $(x+y) \cdot 10^{-4} = 10^{-2} \cdot y - 10^{-3} \cdot x$, $x:y = 9:1$

Примечание: $y \cdot 10^{-2} - x \cdot 10^{-3}$ молей OH^- остаются после реакции нейтрализации.

Решение задачи 33

В исходном растворе $\text{pH}=3,5$, а $c_{\text{H}^+} = \text{antilg}(-3,5) = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} / c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 3,2 \cdot 10^{-4} / x - 3,2 \cdot 10^{-4}, \text{ откуда } x = 5,69 \cdot 10^{-3}$$

моль/л.

x – концентрация кислоты в исходном растворе.

В конечном растворе $\text{pH}=3$ и $c_{\text{H}^+} = 10^{-3}$ моль/л. Тогда

$$1,8 \cdot 10^{-5} = 10^{-3} \cdot 10^{-3} / y - 10^{-3}, \text{ откуда } y = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Значит, к 1 л раствора нужно добавить $5,5 \cdot 10^{-2} - 5,69 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль, а к 2 л – 0,1 моль CH_3COOH . $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = n \cdot M = 0,1 \cdot 60 = 6$ г.

ГИДРОЛИЗ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

1. Среда растворов солей при гидролизе.

Налейте в 4 пробирки по 1 мл растворов сульфата меди (II), карбоната натрия, хлорида натрия, хлорида железа(III). Проверьте их действие на универсальную индикаторную бумагу. Напишите уравнения реакций гидролиза для солей, которые гидролизуют.

2. Влияние температуры на гидролиз.

Налейте в пробирку 1 мл раствора ацетата натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/л и добавьте 3–5 капель раствора фенолфталеина. Нагрейте содержимое пробирки до кипения. Как меняется цвет? Охладите раствор. Что наблюдается? Объясните наблюдаемые явления.

3. Влияние разбавления на гидролиз.

Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида сурьмы (III) (не больше) и разбавьте раствор водой. Напишите уравнение реакции гидролиза имея в виду, что в результате реакции образуются основные соли. Раствор с осадком сохраните для следующего опыта.

4. Обратимость гидролиза.

В пробирку с раствором из предыдущего опыта налейте соляную кислоту до полного растворения осадка, после чего снова налейте воду. Объясните наблюдаемые явления.

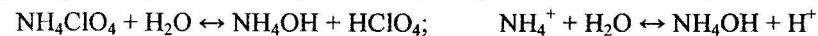
5. Полный гидролиз.

К раствору соли алюминия добавьте раствор соды. Что наблюдается? Убедитесь, что полученный осадок не является карбонатом, а гидроксидом алюминия. Напишите уравнение соответствующей реакции.

Определение степени, константы гидролиза и термодинамических характеристик процесса гидролиза хлорида аммония.

Количественно реакции гидролиза характеризуются степенью гидролиза α_r , и константой гидролиза K_r . Степенью гидролиза называют отношение числа гидролизованных молекул к общему исходному числу молекул растворенной соли с: $\alpha_r = c_r/c$.

Константа гидролиза представляет собой произведение константы равновесия процесса гидролиза и концентрации воды, которую для разбавленных растворов можно считать постоянной. Например, для реакции гидролиза перхлората аммония получаем:



$$K_{\text{равн.}} = \frac{c_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot c_{\text{HClO}_4}}{c_{\text{NH}_4^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad K_h = K_{\text{равн.}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{c_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{NH}_4^+}};$$

Константа гидролиза – постоянная величина и не зависит от концентрации ионов в растворе.

Константу и степень гидролиза можно рассчитать исходя из данных о ионном произведении воды и константы диссоциации образующегося в результате гидролиза слабого основания или слабой кислоты. Константу гидролиза солей одновалентных катиона и аниона можно вычислить по формулам:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}}} \quad K_r = \frac{\alpha_r^2 \cdot c}{1 - \alpha_r} \quad (\text{гидролиз по катиону}) \quad (1)$$

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}} \quad K_r = \frac{\alpha_r^2 \cdot c}{1 - \alpha_r} \quad (\text{гидролиз по аниону}) \quad (2)$$

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} \quad K_r = \frac{\alpha_r^2}{(1 - \alpha_r)^2} \quad (\text{гидролиз по катиону и аниону}) \quad (3)$$

Если степень гидролиза в растворе невелика ($\alpha < 0,01$) то, при вычислении K_r и α_r для гидролиза по катиону или аниону пользуются приближенным уравнением: $K_r = \alpha_r^2 \cdot c$, $\alpha_r = \sqrt{K_r/c}$; (4), причем равновесная концентрация негидролизованной соли принимается равной её исходной концентрации.

При гидролизе по катиону концентрация гидролизованных молекул C_r равна концентрации ионов водорода C_{H^+} , поэтому выражения для степени и константы гидролиза по катиону можно записать так: $\alpha_r = c_{\text{H}^+}/c$; $K_r = c_{\text{H}^+}^2/c$; (5)

При гидролизе по аниону концентрация гидролизованных молекул равна $c_r = K_{\text{H}_2\text{O}}/c_{\text{H}^+}$, поэтому степень и константу гидролиза можно рассчитать по формуле: $\alpha_r = K_{\text{H}_2\text{O}}/(c_{\text{H}^+} \cdot c)$; $K_r = K_{\text{H}_2\text{O}}^2/(c_{\text{H}^+}^2 \cdot c)$ (6)

Термодинамические характеристики процесса гидролиза – изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии можно найти по следующим формулам:

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_T = -19,15 \cdot T \cdot \lg K_T \quad (7)$$

$$\Delta H_T^0 = 2,3 \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \cdot \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \quad (8)$$

$$\Delta S_T^0 = \frac{\Delta H_T^0 - \Delta C_T^0}{T} \quad (9)$$

где: K_{T_1} и K_{T_2} константы гидролиза, определенные при температурах T_1 и T_2 .

Выполнение работы. С помощью рН-метра измеряют рН растворов хлорида аммония с концентрациями 0,4; 0,2; 0,1; 0,05 и 0,025 моль/л при комнатной температуре и при 50°C (предварительно термостатировав их). Если при 50°C рН дистиллированной воды меньше 6, то для приготовления растворов нужно взять свежеприготовленную воду. Аналогично проводят измерения при температуре 70°C.

По уравнениям (5) рассчитывают степень гидролиза и константу гидролиза для растворов всех концентраций. Экспериментальные и рассчитанные результаты записывают в *таблицу 1*.

Таблица 1

Результаты определения K_T и α_T растворов NH_4Cl

t, °C	C, моль/л	pH	C _{Н+} , моль/л	α_T	K_T	K_T , ср.

Строят график зависимости степени гидролиза от степени разбавления раствора (1/C) и объясняют характер полученных зависимостей.

По уравнению (7)-(9) рассчитывают термодинамические характеристики гидролиза. Результаты этих расчетов записывают в *таблицу 2*.

Таблица 2

Термодинамические характеристики процесса гидролиза NH_4Cl

t, °C	K_T	ΔG_T^0 , кДж/моль	ΔH_T^0 , кДж/моль	ΔS_T^0 , Дж/моль·К

Проводят анализ полученных значений термодинамических величин: устанавливают, как влияет температура на ΔG_T^0 процесса, каков вклад энтальпийного и энтропийного фактора в изменение энергии Гиббса процесса гидролиза.

Контрольные вопросы:

1. Гидролиз. Гидролиз солей.
2. Константа и степень гидролиза. Факторы, влияющие на степень гидролиза.
3. Вывод формул для определения константы и степени гидролиза для солей, образованных из:
 - а. слабой кислоты с сильным основанием;
 - б. слабого основания с сильной кислотой;
 - в. слабой кислоты со слабым основанием.
4. Роль гидролиза в биохимических процессах. Гидролиз АТФ как универсальный источник энергии в живом организме.

Вопросы и задачи для самостоятельной подготовки.

1. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Na_2CO_3 , K_3PO_4 .
2. Привести примеры солей, гидролизующихся практически нецело.
3. Можно ли считать, что нейтральная реакция среды водного раствора соли однозначно свидетельствует об отсутствии гидролиза? В каких случаях водные растворы солей сильных кислот и сильных оснований могут иметь $\text{pH} < 7$?
4. Чем объяснить, что в водном растворе среднего ортофосфата натрия среда щелочная, дигидрофосфата – слабокислая, гидрофосфата – слабощелочная?

5. Как объяснить, что водный раствор гидрокарбоната натрия имеет слабощелочную среду, а водный раствор дигидрофосфата натрия – слабокислую, хотя обе соли – соли слабых кислот?
6. Можно ли предсказать, какой из водных растворов одинаковой молярной концентрации FeCl_3 или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ имеет более низкое значение pH?
7. Определить реакцию среды в разбавленных растворах $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.
8. Почему при смешении водных растворов сульфата алюминия и сульфида натрия, а также растворов нитрата алюминия и карбоната калия в осадок выпадает одно и то же вещество?
9. Используя значения констант диссоциации соответствующих кислот, оценить, не проводя расчетов, какая из солей наиболее подвержена гидролизу в водном растворе:
- | | | | | | |
|-------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| HCOOK | CH_3COOK | KCN | KNO_2 | KClO | BrO |
| $2 \cdot 10^{-4}$ | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-10}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ |
10. Как зависит степень гидролиза от концентрации раствора, температуры, введения в раствор щелочи и кислоты?
11. Выразить константы гидролиза солей CuCl_2 и Na_2SO_3 через ионное произведение воды и константы диссоциации электролитов.
12. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза соли и pH в растворе ацетата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $[K_r = 5,55 \cdot 10^{-10}$; $\alpha_r = 7,45 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 8,87]$
13. Вычислить степень гидролиза соли и pH в растворе карбоната калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, учитывая только первую стадию гидролиза ($K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$). [6,48%; 11,5]
14. Вычислить pH раствора, полученного при растворении 2,14 г хлорида аммония в 500 мл воды. Изменением объёма при растворении можно пренебречь. Диссоциацию соли считать полной. [5,2]
15. Сравнить величины pH в растворах карбоната (учитывая лишь первую стадию гидролиза) и гидрокарбоната натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л. [11,7; 9,7]

16. Как изменится степень гидролиза, если раствор ацетата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л нагреть от 25 до 60°C? При этих температурах $K_{\text{H}_2\text{O}}^{25} = 10^{-14}$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{25} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{H}_2\text{O}}^{60} = 9,55 \cdot 10^{-14}$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{60} = 1,54 \cdot 10^{-5}$. [в 3 раза]

Ответ на 4-й вопрос

В растворе Na_3PO_4 гидролизуются ионы PO_4^{3-} . Уравнение первой стадии гидролиза: $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ (среда щелочная), $K_r = \frac{10^{-14}}{K_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{10^{-14}}{1,26 \cdot 10^{-12}} = 7,9 \cdot 10^{-3}$, т.е. гидролиз протекает в

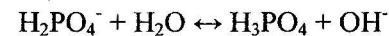
значительной степени. Последующими стадиями гидролиза можно пренебречь. Образующиеся ионы HPO_4^{2-} диссоциированы очень мало ($K_d = 1,26 \cdot 10^{-12}$).

В растворе Na_2HPO_4 гидролизу подвергаются ионы HPO_4^{2-} : $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ (среда щелочная), $K_r = \frac{10^{-14}}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \frac{10^{-14}}{6,31 \cdot 10^{-8}} = 1,58 \cdot 10^{-7}$, т.е. по сравнению с ионами

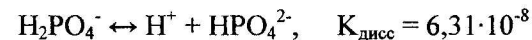
PO_4^{3-} , ионы HPO_4^{2-} гидролизуются намного меньше и среда раствора здесь менее щелочная. Диссоциацию образующихся кислых ионов H_2PO_4^- , вследствие её незначительности.

($K_d = 6,31 \cdot 10^{-8}$), как и диссоциацию H_2PO_4^- , во внимание можно не принимать.

В растворе NaH_2PO_4 следует учитывать возможность протекания двух процессов – гидролиз ионов H_2PO_4^- и их диссоциацию:



$$K_r = \frac{10^{-14}}{K_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{10^{-14}}{7,52 \cdot 10^{-3}} = 1,33 \cdot 10^{-12}$$



Значение этих двух констант свидетельствует о преобладании процесса диссоциации, что обеспечивает среду раствора.

Решение задачи 12

$$K_r = \frac{10^{-14}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.55 \cdot 10^{-10}$$

Степень гидролиза можно рассчитать, используя соотношение

$$K_r = C \cdot \alpha^2, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K_r}{c}} = \sqrt{\frac{5.55 \cdot 10^{-10}}{0.1}} = 7.45 \cdot 10^{-5}$$

Для определения величины pH раствора нужно рассчитать концентрацию гидроксид-ионов в растворе, используя константу или степень гидролиза.

Для расчёта по величине K_r обозначим концентрацию прогидролизированных ацетат-ионов через x моль/л. В равновесии останется $(0,1-x)$ моль/л ионов CH_3COO^- и образуется x моль/л молекул CH_3COOH и x моль/л ионов OH^- : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

$$K_r = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{x \cdot x}{0,1-x} = 5,55 \cdot 10^{-10}, \text{ т.к. } x \ll 0,1, \text{ значени-}$$

ем x в знаменателе можно пренебречь и тогда $x^2 = 5,55 \cdot 10^{-11}$, $x = 7,45 \cdot 10^{-6}$, $c_{\text{OH}^-} = 7,45 \cdot 10^{-6}$ моль/л

$$c_{\text{OH}^-} = C \cdot \alpha = 0,1 \cdot 7,45 \cdot 10^{-5} = 7,45 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{7,45 \cdot 10^{-6}} = 1,34 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

$$pH = -\lg 1,34 \cdot 10^{-9} = 8,87.$$

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

1. Пробы кристаллогидратов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нагревают в тигле. Полученные безводные соли охлаждают и приливают к ним немного воды. Наблюдают изменение окраски. Безводные соли при взаимодействии с водой снова образуют кристаллогидраты, которые можно рассматривать как соединения, содержащие комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

2. К растворам солей Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и Co^{2+} приливают раствор NaOH . Наблюдают осаждение гидроксидов. Их растворяют в избытке раствора NaOH . Образуются комплексные соединения, содержащие ионы $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$. Для растворения $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ требуется концентрированный раствор щелочи.

3. К растворам солей Cu^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} приливают водный раствор аммиака. Осаждающиеся гидроксиды металлов растворяют в избытке водного раствора аммиака. Образуются комплексные соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$.

4. К раствору соли никеля (II) добавляют в избытке водный раствор аммиака. Образуется комплексное соединение, содержащее ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Его разрушают прибавляя раствор Na_2S . Наблюдают осаждение NiS .

5. Из раствора соли Pb^{2+} , действуя на него раствором Na_2SO_4 , осаждают PbSO_4 . К осадку приливают насыщенный раствор ацетата натрия. Образуется комплексное соединение, содержащее ион $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$, вследствие чего осадок растворяется.

6. К растворам солей Zn^{2+} и Cd^{2+} по каплям приливают концентрированный раствор Na_2SO_3 . Осаждаются соли ZnSO_3 и CdSO_3 . При добавлении раствора Na_2SO_3 они растворяются с образованием комплексных ионов $[\text{M}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$.

7. К растворам солей Co^{2+} и Ni^{2+} по каплям добавляют раствор оксалата натрия. Осаждаются малорастворимые оксалаты. Их растворяют, добавляя раствор оксалата натрия. При этом образуются комплексные ионы состава $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

8. На часовом стекле смешивают по одной капле растворов AgNO_3 и NaCl . Выделяется белый осадок AgCl , который растворяют, добавляя несколько капель насыщенного раствора NaCl . Образуется комплексный ион $[\text{AgCl}_2]^-$.

9. На часовом стекле смешивают по одной капле растворов AgNO_3 и NH_4OH . Выделяется черный осадок Ag_2O , который растворяют, добавляя несколько капель концентрированного водного раствора аммиака. Образуется комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

10. На часовом стекле получают немного осадка AgCl (см. тест 8). Прибавляют 1–2 капли концентрированного водного раствора аммиака. Осадок растворяется с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

11. К небольшому объему раствора CuSO_4 прибавляют в избытке водный раствор аммиака, затем опускают в раствор кусочек металлического цинка. Что наблюдается?

12. В пробирку наливают 2–3 мл разбавленного раствора KMnO_4 , подкисленного серной кислотой, затем добавляют раствор гексацианоферрата (II) калия. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции, учитывая что Fe^{2+} окисляется перманганатом калия.

13. К раствору, содержащему ион Fe^{3+} , добавляют немного раствора гексацианоферрата (II) калия. Наблюдают выделение осадка.

14. К раствору, содержащему ион Fe^{2+} , добавляют немного раствора гексацианоферрата (III) калия. Наблюдают выделение осадка.

Контрольные вопросы

1. Координационная теория А.Вернера.
2. Классификация комплексных соединений.
3. Номенклатура комплексных соединений.
4. Хелаты и внутриклеточные соединения. Комплексоны и комплексоны.
5. Способность s-, p-, d-, и f- элементов к комплексообразованию.
6. Характер связей в комплексных соединениях с точки зрения метода валентных связей.

7. Равновесия в растворах комплексных соединений. Константа нестойкости.
8. Изомерия комплексных соединений.
9. Понятия о теории кристаллического поля.

Вопросы для самопроверки и упражнения

1. Что такое комплексные соединения?
2. Что такое комплексообразователь, внутренняя и внешняя сфера, комплексный ион?
3. Как называются частицы, образующие внутреннюю и внешнюю сферу комплексных соединений?
4. Что называется координационным числом комплексообразователя? От каких факторов оно зависит?
5. Какова геометрия молекул комплексных соединений с координационным числом комплексообразователя, равным шести, четырем, двум?
6. Что такое дентатность лигандов? Как они классифицируются по данному признаку? Приведите примеры.
7. Как классифицируются комплексные соединения по заряду комплексного иона? Примеры.
8. Как классифицируются комплексные соединения по природе лигандов? Приведите примеры.
9. К какому классу комплексных соединений (по обеим классификациям) относятся $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ и $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$?
10. Как образуются названия комплексных соединений согласно международной номенклатуре?
11. Назовите следующие координационные соединения: $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$, $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$. Определите в них степень окисления и координационное число комплексообразователя.
12. Что такое хелаты? Приведите примеры.
13. Какие хелаты называются внутриклеточными соединениями? Приведите примеры.
14. Какие соединения называются комплексономы? Приведите формулы иминодиуксусной, нитрилтриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот.

15. Приведите формулу трилона Б и его внутримолекулярных соединений с ионами двух- и трехвалентных металлов.
16. Какое применение нашли комплексоны в медицине?
17. Какие элементы и почему имеют наибольшую склонность к комплексообразованию?
18. Как изменяется склонность элементов к комплексообразованию по периодам?
19. Какой из ионов, Ca^{2+} или Tl^{2+} , является наилучшим комплексообразователем и почему?
20. С точки зрения метода валентных связей объясните механизм возникновения связей между комплексообразователем и лигандами в следующих комплексных ионах: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. С каким типом гибридизации имеем дело в каждом из этих примеров?
21. Какой из комплексных ионов, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, является парамагнитным и почему?
22. Что такое константа нестойкости и как по ее величине определяется устойчивость комплекса?
23. Для комплексов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ константы нестойкости равны соответственно $9,31 \cdot 10^{-8}$ и $8,0 \cdot 10^{-22}$. Какой из них более устойчив?
24. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ и $[\text{HgI}_4]^{2-}$ равны соответственно $8,5 \cdot 10^{-16}$ и $1,5 \cdot 10^{-30}$. В какую сторону будет смещено равновесие $[\text{HgCl}_4]^{2-} + 4\text{I}^- \leftrightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + 4\text{Cl}^-$?
25. Имеются растворы комплексных соединений $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ с одинаковой молярной концентрацией. В котором из этих растворов концентрация ионов серебра будет наибольшей?
26. Определите концентрацию ионов Ag^+ в растворе с $([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3) = 0,1$ моль/л, в котором содержится 1 моль/л аммиака.
27. Определите концентрацию ионов Ag^+ и CN^- в растворе с $(\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]) = 0,1$ моль/л, если $K[\text{Ag}(\text{CN})_2] = 8 \cdot 10^{-22}$.
28. Что такое гидратная и ионная изомерия? Приведите примеры таких изомеров.

29. К какому типу изомеров относятся координационные соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$?
30. Что такое геометрическая изомерия? Сколько геометрических изомеров возможны для квадратных комплексов типа $[\text{AB}_2\text{X}_2]$ (А-комплексообразователь, В- и Х-лиганды)? Покажите их пространственную конфигурацию (цис- и транс-изомеры).
31. Покажите пространственную конфигурацию (цис- и транс-) октаэдрических комплексов типа $[\text{AX}_4\text{B}_2]$ и $[\text{AX}_3\text{B}_3]$.
32. Какие вещества называются оптическими изомерами?
33. Что такое оптические антиподы? Покажите схему оптических антиподов комплексного иона $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]$ (En-этилендиамин). К какому типу (цис- или транс-) изомеров они относятся?
34. Покажите трансконфигурацию комплексного иона $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$.
35. В чем сущность теории кристаллического поля?
36. Покажите схему расщепления d-орбиталей в октаэдрическом поле лигандов.
37. Какие d-орбитали обозначаются через t_{2g} и какие через e_g ? Как различается их энергия?
38. Что такое низкоспиновая и высокоспиновая конфигурации? Для каких типов ионов переходных элементов они могут осуществляться?
39. Что такое энергия расщепления кристаллического поля и энергия спаривания электронов?
40. Что такое энергия стабилизации кристаллического поля (ЭСКП)? Чему равна ЭСКП для иона d^7 (Co^{2+} , Ni^{3+}) в низкоспиновом и высокоспиновом состоянии?
41. Какой ряд образуют лиганды по величине энергии расщепления (спектроскопический ряд)?

Ответ на 27-вопрос

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$$

$$K = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{CN}^-}^2}{C_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}}$$

Обозначим $C_{\text{Ag}^+} = x$, тогда $C_{\text{CN}^-} = 2x$, а $C_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 0,1 - x$.

$$8 \cdot 10^{-22} = \frac{x(2x)^2}{0,1-x}$$

Т.к. $x < 0$, его значением в знаменателе можно пренебречь.
Тогда: $8 \cdot 10^{-22} = 4x^3 / 0,1$ или $4x^3 = 8 \cdot 10^{-23}$, откуда $x^3 = 8 \cdot 10^{-23} / 4 = 2 \cdot 10^{-23}$,

$$a) x = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-23}}$$

$$\sqrt[3]{2 \cdot 10^{-23}} = (2 \cdot 10^{-23})^{1/3} = 1/3 \lg (2 \cdot 10^{-23}) = 1/3 (\lg 2 + \lg 10^{-23}) = 1/3 (0,3 - 23) = -1/3 \cdot 22,7 = -7,57$$

$$x = \text{antilg} (-7,57) = \text{antilg} (0,43 - 8) = 2,7 \cdot 10^{-8}$$

$$C_{Ag^+} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}; C_{CN^-} = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Формула	$K_{\text{нест}}$	Формула	$K_{\text{нест}}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9,31 \times 10^{-8}$	$[CuCl_4]^{2-}$	$6,3 \times 10^{-6}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$8,0 \times 10^{-22}$	$[CuI_2]^-$	$1,75 \times 10^{-9}$
$[Ag(SCN)_2]^-$	$2,7 \times 10^{-8}$	$[Cu(OH)_4]^{2-}$	$7,6 \times 10^{-17}$
$[AgCl_2]^-$	$1,76 \times 10^{-5}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	1×10^{-24}
$[AgBr_2]^-$	$7,8 \times 10^{-8}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{-31}
$[AgI_3]^{2-}$	$1,4 \times 10^{-14}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	4×10^{-42}
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$2,5 \times 10^{-14}$	$[HgCl_4]^{2-}$	$8,5 \times 10^{-16}$
$[Ag(CH_3COO)_2]^-$	$2,2 \times 10^{-1}$	$[HgBr_4]^{2-}$	2×10^{-22}
$[AlF_6]^{3-}$	$1,44 \times 10^{-20}$	$[HgI_4]^{2-}$	$1,48 \times 10^{-30}$
$[AlF_4]^-$	$1,8 \times 10^{-18}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	$5,9 \times 10^{-22}$
$[Au(CN)_2]^-$	5×10^{-39}	$[Mg(NH_3)_4]^{2+}$	10,9
$[Au(SCN)_2]^-$	1×10^{-23}	$[Mg(NH_3)_6]^{2+}$	2×10^3
$[Au(SCN)_4]^-$	1×10^{-42}	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$1,12 \times 10^{-8}$
$[AuCl_4]^-$	5×10^{-22}	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1,86 \times 10^{-9}$
$[AuBr_2]^-$	4×10^{-13}	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$1,8 \times 10^{-14}$
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$7,3 \times 10^{-6}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3,46 \times 10^{-10}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$7,56 \times 10^{-8}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1,3 \times 10^{-17}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,41 \times 10^{-19}$	$[Zn(SCN)_4]^{2-}$	5×10^{-2}
$[CdCl_4]^{2-}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$3,6 \times 10^{-16}$
$[CdBr_4]^{2-}$	2×10^{-4}	$[ZnCl_4]^{2-}$	1,0
$[CdI_4]^{2-}$	8×10^{-7}	$[ZnBr_3]^-$	50,0
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7,75 \times 10^{-6}$	$[ZnI_4]^{2-}$	220,0
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$3,1 \times 10^{-33}$		
$[Co(CN)_6]^{3-}$	1×10^{-64}		
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,14 \times 10^{-13}$		
$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$2,89 \times 10^{-11}$		

Продолжение

$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$2,24 \times 10^{-8}$		
$[Cu(CN)_2]^-$	1×10^{-24}		
$[Cu(CN)_3]^{2-}$	$2,6 \times 10^{-29}$		
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	5×10^{-31}		
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	5×10^{-28}		

Вопросы к дифференцированному зачёту по общей химии для студентов первого курса фармацевтического факультета

- Строение атома. Квантово-механическая модель атома:
 - квантование энергии;
 - уравнение Луи де Бройля;
 - принцип неопределенности Гейзенберга;
 - уравнение Шредингера.
- Квантовые числа электрона: главное (n), орбитальное (l), магнитное (m_l), спиновое (m_s).
- Электронное строение атомов элементов малых периодов. Принцип Паули. Принцип наименьшей энергии. Правило Гунда.
- Электронное строение атомов элементов больших периодов. Правила Клечковского.
- Явление «провала» электронов.
- Строение периодической системы элементов. s-, p-, d- и f-элементы.
- Лантаноидное сжатие.
- Периодичность свойств атомов элементов:
 - радиусы атомов и ионов;
 - энергия (потенциал) ионизации;
 - сродство к электрону;
 - электроотрицательность.
- Химическая связь. Метод валентных связей (ВС).
- Свойства ковалентной связи: направленность в пространстве, насыщаемость, мультиплетность, поляризуемость.
- Гибридизация атомных орбиталей. Типы гибридизации с участием s-, p-, d-орбиталей.
- π- и σ-связи. Их характеристика.

13. Типы ковалентных связей. Ионная связь. Электрический момент диполя молекул.
14. Межмолекулярное взаимодействие: ориентационное, индукционное, дисперсионное.
15. Недостатки метода валентных связей. Метод молекулярных орбиталей (МО).
16. Химическая термодинамика, её задачи. Типы термодинамических систем. Внутренняя энергия.
17. Первый закон термодинамики. Термохимия. Закон Гесса и его следствия. Энтальпия. Стандартные энтальпии.
18. Второй закон термодинамики. Энтропия. Стандартные энтропии. Энергия Гиббса. Критерий самопроизвольного протекания термодинамических процессов.
19. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие.
20. Закон действующих масс. Константы равновесия K_c , K_p , K_a . Их взаимосвязь.
21. Уравнение изотермы химической реакции и её практическое значение.
22. Уравнение Вант Гоффа. Его использование для определения функций ΔH° и ΔS° .
23. Уравнение изобары химической реакции и её значение для определения влияния температуры на смещение химического равновесия.
24. Принцип смещения химического равновесия (принцип Ле Шателье-Брауна).
25. Химическая кинетика. Скорость химической реакции.
26. Основной постулат химической кинетики. Константа скорости реакции. Порядок реакции.
27. Простые и сложные реакции. Молекулярность реакций. Понятие о механизме химической реакции.
28. Кинетические уравнения реакций нулевого, первого и второго порядков. Период полупревращения (полураспада).
29. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и методы её определения.
30. Окислительно-восстановительные реакции: окисление, восстановление, окислители, восстановители.

31. Типы окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирования (дисмутации).
32. Методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса и ионно-электронный метод (метод полуреакций).
33. Определение направления и степени протекания окислительно-восстановительных реакций по величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.
34. Растворы как термодинамические системы. Термодинамика растворения.
35. Способы выражения концентрации растворов:
 - а) массовая доля;
 - б) объемная доля;
 - в) молярная доля;
 - г) молярная концентрация;
 - д) молярная концентрация эквивалента;
 - е) молярная концентрация.
36. Эквивалент. Фактор эквивалентности и его определение.
37. Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов.
38. Закон Рауля и его следствия.
39. Осмос. Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов.
40. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов. Изотонический коэффициент.
41. Равновесия в растворах слабых электролитов. Закон разведения Оствальда.
42. Основные положения теории растворов сильных электролитов. Активность. Фактор активности. Ионная сила раствора.
43. Теории кислот и оснований. Теория Аррениуса.
44. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури.
45. Электронная теория Льюиса. Мягкие и жёсткие кислоты и основания.
46. Сила кислот и оснований. Константы кислотности и основности. Показатель силы кислот и оснований.
47. Диссоциация (ионизация) воды. Ионное произведение воды.

48. Водородный и гидроксильный показатели – количественная мера кислотности и основности водных растворов.
49. Гидролиз. Гидролиз солей.
50. Константа и степень гидролиза. Влияние различных факторов на степень гидролиза.
51. Вывод формул для определения константы и степени гидролиза солей образованных из:
- слабой кислоты с сильным основанием;
 - слабого основания с сильной кислотой;
 - слабой кислоты со слабым основанием.
52. Роль гидролиза в биологических процессах. Гидролиз АТФ как универсальный источник энергии в живом организме.
53. Комплексные соединения. Координационная теория А. Вернера.
54. Классификация комплексных соединений.
55. Номенклатура комплексных соединений.
56. Хелаты и внутримолекулярные соединения. Комплексоны и комплексонаты.
57. Способность к комплексообразованию s-, p-, d- и f-элементов.
58. Характер связей в комплексных соединениях с точки зрения метода валентных связей.
59. Равновесие в растворах комплексных соединений. Константы нестойкости.
60. Изомерия комплексных соединений.
61. Понятия теории кристаллического поля.

Примечание: Итоговая 1 – вопросы 1–29
Итоговая 2 – вопросы 30–61

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица № 1

Значения некоторых физических постоянных

Молярная газовая постоянная:	$R=8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ $1,987 \text{ кал}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ $8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ $0,08205 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ $0,08205 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \text{ атм}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ $62,4 \text{ л} \cdot (\text{мм рт.ст.})/(\text{К} \cdot \text{моль})$
Постоянная Авогадро	$N_A=6,0225 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F=96486,7 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ $23062 \text{ кал}/(\text{В} \cdot \text{моль})$
Постоянная Больцмана	$k=1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Нормальное атмосферное давление:	$P=101325 \text{ Па}=760 \text{ мм рт.ст.}=1 \text{ атм.}$
Масса протона	$m_p=1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса электрона	$m_e=9,1096 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Заряд электрона	$e=1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$

Таблица № 2

Значение ионного произведения воды K_{H_2O}

t, °C	K_{H_2O}	K_{H_2O}	pH нейтральной среды
0	$1,139 \cdot 10^{-14}$	15,94	7,97
18	$5,702 \cdot 10^{-14}$	14,24	7,12
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	14,00	7,00
37	$2,47 \cdot 10^{-14}$	13,61	6,80
40	$2,88 \cdot 10^{-14}$	13,54	6,77
50	$5,474 \cdot 10^{-14}$	13,26	6,63

Таблица № 3

Константы диссоциации некоторых слабых кислот при 298 К

Кислота	K_a	pKa
HF	$1 \cdot 10^{-4}$	3,00
HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40

Продолжение

H ₂ S	5,7 10	7,24
H ₂ CO ₃ *	7,3 10	6,38
H ₃ BO ₃ *	7,3 10	9,14
H ₃ PO ₄ *	7,5 10	2,13
H ₂ PO ₄ *	6,2 10	7,21
CH ₃ COOH	1,75 10	4,76
C ₆ H ₅ COOH	6,3 10	4,20
HCOOH	1,77 10	3,75
ClCH ₂ COOH	1,36 10	2,87
C ₆ H ₅ OH	1,3 10	9,98
H ₂ C ₂ O ₄ *	6,5 10	1,19

Для кислот, отмеченных звездочкой, приведены лишь первые константы диссоциации.

Таблица № 4

Константы диссоциации некоторых слабых оснований при 298 К

Основание	К _в	РК _в
1	2	3
Аммиак	1,8 10	4,75
Анилин	3,8 10	9,42
Кофеин	4,1 10	3,39
Кокаин	2,57 10	5,59
Метиламин	4,38 10	3,36
Этиламин	5,6 10	3,25
Морфин	7,4 10	6,13
Новокаин	7 10	5,16
Пиридин	1,71 10	8,77
Мочевина	1,5 10	13,82

Таблица № 5

Таблица логарифмов для вычисления рН

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	000	041	079	114	146	176	204	230	255	279
2	301	322	342	362	380	398	415	431	447	462
3	477	491	505	519	532	544	556	568	580	591

Продолжение

4	602	613	623	634	644	653	663	672	681	690
5	699	708	716	724	732	740	748	756	763	771
6	778	785	792	799	806	813	820	826	833	839
7	845	851	857	863	869	875	881	887	892	898
8	903	909	9014	919	924	929	935	940	945	949
9	954	959	964	968	973	978	982	987	991	996

Примеры расчета рН и с(H⁺):

$$c(H^+) = 2,8 \cdot 10 \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg 2,8 \cdot 10 = -(\lg 2,8 + \lg 10) = -(0,447 - 3) = 2,553$$

$$pH = 7,36$$

$$c(H^+) = \text{antilg}(-pH) = \text{antilg}(-7,36) = \text{antilg}8,64 = 4,4 \cdot 10 \text{ моль/л}$$

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
<i>Лабораторная работа №1. Строение атома. Периодическая система элементов и периодичность свойств атомов элементов.....</i>	5
<i>Лабораторная работа №2. Химическая связь и строение молекул.....</i>	10
<i>Лабораторная работа №3. Энергетика химических реакций. Определение энтальпии нейтрализации.....</i>	15
<i>Лабораторная работа №4. Химическое равновесие. Влияние различных факторов на положение равновесия химической реакции.....</i>	22
<i>Лабораторная работа №5. Химическая кинетика. Исследование зависимости скорости реакции разложения тиосульфата натрия от его концентрации.....</i>	27
<i>Лабораторная работа №6. Окислительно-восстановительные реакции. Влияние pH на ход окислительно-восстановительных реакций.....</i>	32
<i>Лабораторная работа №7. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода.....</i>	34
<i>Лабораторная работа №8. Растворы. Способы выражения концентрации растворов. Приготовление растворов с заданной концентрацией.....</i>	42
<i>Лабораторная работа №9. Свойства растворов неэлектролитов и электролитов.....</i>	50
<i>Лабораторная работа №10. Теории кислот и оснований. Сила кислот и оснований. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатель.....</i>	55
<i>Лабораторная работа №11. Гидролиз. Константа и степень гидролиза. Гидролиз солей.....</i>	60
<i>Лабораторная работа №12. Комплексные соединения. Вопросы к дифференцированному зачёту по общей химии для студентов первого курса фармацевтического факультета.....</i>	67
Приложение.....	77