МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ХИМИЯ

Избранные разделы
общей и неорганической химии

Издание 2-е, переработанное и дополненное

Допущено Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия
в качестве учебного пособия для обучающихся химии по основным
образовательным программам высшего образования уровня бакалавр
по направлению подготовки 05.03.01 Геология

МОСКВА
2018

УДК 541(075.8)
ББК 24я73-1

Коллектив авторов:

О.В. Андрюшкова, А.А. Буданова

Под редакцией профессора С.Ф. Дунаева

Рецензент: д.х.н., профессор Л.А. Асланов

Работа подготовлена на кафедре общей химии для студентов, обучающихся по нехимическим направлениям и профилям подготовки

А66 **Химия. Избранные разделы общей и неорганической химии**: учеб. пособие / О.В. Андрюшкова, А.А. Буданова; под ред. С.Ф. Дунаева. – М: Onebook.ru, 2018. – 198 с.

ISBN 978-5-00077-808-1

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями, предъявляемыми в самостоятельно устанавливаемом образовательном стандарте по направлению 05.03.01 «Геология» уровня бакалавр.

Тематические разделы пособия содержат теоретические материалы по разделам общей и неорганической химии с примерами решения типовых задач, описание и порядок выполнения лабораторных работ, а также задания для самостоятельной работы студентов и вопросы для самоконтроля усвоения материала. Справочные данные, необходимые для решения задач, приведены в Приложениях.

Излагаемый в пособии материал поддерживается электронным учебно-методическим комплексом «Общая химия», включенным в библиографический список.

Пособие предназначено для аудиторной и внеаудиторной самостоятельной работы студентов.

УДК 541(075.8)

ISBN 978-5-00077-808-1

© Андрюшкова О.В., Буданова А.А., 2018

© Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2018

Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ.....5
1.1. Основные классы неорганических веществ 5
1.2. Классификация химических реакций.....16
1.3. Лабораторная работа №1. Изучение свойств основных классов неорганических соединений 20
1.4. Типовая структура отчета по лабораторной работе 20
2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ 25
2.1. Теоретическая часть 25
2.2. Обучающие задачи 29
2.3. Вопросы для самоконтроля.....34
2.4. Домашнее задание № 1.....34
2.5. Лабораторная работа № 2. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.....35
3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ....41
3.1. Теоретическая часть 41
3.2. Обучающие задачи 50
3.3. Вопросы для самоконтроля.....58
3.4. Домашнее задание № 2.....58
3.5. Лабораторная работа № 3. Кинетика химических реакций 59
4. РАСТВОРЫ 65
4.1. Способы выражения концентраций растворов 65
4.1.1.Теоретическая часть 65
4.1.2. Обучающие задачи 68
4.1.3. Вопросы для самоконтроля.....71
4.1.4. Домашнее задание № 3.....71
4.2. Электролитическая диссоциация. Равновесия в водных растворах слабых и сильных электролитов. Буферные растворы.....71
4.2.1. Теоретическая часть 71
4.2.2. Обучающие задачи 78
4.2.3. Вопросы для самоконтроля.....81
4.2.4. Домашнее задание №4.....81
4.2.5. Лабораторная работа № 4. Электролитическая диссоциация. Буферные растворы.....82
4.3. Гидролиз растворов солей. Произведение растворимости 88
4.3.1. Теоретическая часть 88
4.3.2. Обучающие задачи 93
4.3.3. Вопросы для самоконтроля.....98
4.3.4. Домашнее задание № 5.....98
4.3.5. Лабораторная работа № 5. Гидролиз растворов солей. Произведение растворимости.....99
5. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ 103
5.1. Теоретическая часть 103
5.2. Обучающие задачи 105
5.3. Вопросы для самоконтроля.....106

6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. КОРРОЗИЯ 106
6.1. Теоретическая часть 106
6.2. Вопросы для самоконтроля 120
6.3. Обучающие задачи 120
6.4. Домашнее задание №6 126
6.5. Лабораторная работа № 6. Окислительно-восстановительные реакции. Электролиз 130
7. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ 134
7.1. Теоретическая часть 134
7.2. Обучающие задачи 138
7.3. Вопросы для самоконтроля 139
7.4. Домашнее задание № 6-1 139
8. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ. ВОДОРОД. ГАЛОГЕНЫ 140
8.1. Теоретическая часть 140
8.2. Вопросы для самоконтроля 143
8.3. Домашнее задание №7 143
8.4. Лабораторная работа №7. Получение хлора и изучение его химических свойств 144
9. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ. КИСЛОРОД. СЕРА. АЗОТ 147
9.1. Теоретическая часть 147
9.2. Вопросы для самоконтроля 151
9.3. Домашняя работа №8 151
9.4. Лабораторная работа №8. Химические свойства веществ 15 и 16 групп 152
10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ХИМИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ 155
10.1. Теоретическая часть 155
10.2. Обучающие задачи 160
10.3. Вопросы для самоконтроля 163
10.4. Домашнее задание №9 163
10.5. Лабораторная работа №9. Получение и свойства соединений переходных металлов 164
11. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ВЕЩЕСТВАМИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ 167
11.1. Теоретическое введение 167
11.2. Вопросы для самоконтроля: 170
11.3. Лабораторная работа №10. Определение ионов железа(III), кобальта(II), никеля(II), меди(II), свинца(II) 170
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 175
Приложения 176

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. **Основные классы неорганических веществ**

Оксиды - сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления «-2».

В **номенклатуре** оксидов придерживаются следующих правил:

✓ при написании формул кислород ставят на втором месте;

✓ в названиях оксидов вначале указывают слово «оксид», а затем в родительном падеже название второго элемента:

BaO- оксид бария Li_2O - оксид лития

✓ если элемент может образовывать несколько оксидов, то после названия элемента в скобках указывают его степень окисления

FeO - оксид железа(II) Fe_2O_3 - оксид железа(III)

N_2O_5- оксид азота(V); N_2O - оксид азота(I)

Классификация оксидов

Типы оксидов							
Солеобразующие							**Несолеобразующие**
Основные оксиды и соответствующие им основания		**Кислотные** оксиды и соответствующие им кислоты		**Амфотерные** оксиды и соответствующие им основания и кислоты			
CaO	$Ca(OH)_2$	**P_2O_5**	H_3PO_4	**ZnO**	$Zn(OH)_2$	(H_2ZnO_2)[1]	**CO**
Li_2O	LiOH	**CO_2**	H_2CO_3	**Al_2O_3**	$Al(OH)_3$	$HAlO_2$	**N_2O**

Свойства оксидов	
Водорастворимые	**Нерастворимые**
Li_2O оксид натрия	MgO оксид магния
SO_2 оксид серы(IV)	CuO оксид меди(II)
SO_3 оксид серы(VI)	Al_2O_3 оксид алюминия
P_2O_5 оксид фосфора(V)	SiO_2 оксид кремния

Структурные (графические) формулы – показывают, как атомы связаны друг с другом, например, CaO: Ca=O CO_2: O=C=O

Различие в свойствах различного типа оксидов проявляется при их взаимодействии с водой:

$Li_2O + H_2O \rightarrow 2LiOH$ $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$

[1]Существует только безводная соль этой кислоты.

$NO + H_2O \neq$ $MgO + H_2O \neq$

а также при взаимодействии оксидов разного типа друг с другом:

$SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3$

Амфотерные оксиды с водой не взаимодействуют, но могут реагировать с кислотами и щелочами:

$Al_2O_3 + 6HCl \xrightarrow{\text{при нагревании}} 2AlCl_3 + 3H_2O$

$Al_2O_3 + NaOH \xrightarrow{\text{в расплаве}} 2NaAlO_2 + H_2O$

а при сплавлении реагируют с кислотными и основными оксидами:

$Al_2O_3 + 3SiO_2 \rightarrow Al_2(SiO_3)_3$ и $Al_2O_3 + Li_2O \rightarrow 2LiAlO_2$

Получение оксидов

1) **основных:**

- окисление: $2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$
- доокисление: $4Fe^{+2}O + O_2 \rightarrow 2Fe_2{}^{+3}O_3$
- термическое разложение:
  - нерастворимых карбонатов: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$
  - нитратов: $2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$
  - нитритов щелочных металлов: $4NaNO_2 \rightarrow 2Na_2O + 2N_2\uparrow + 3O_2\uparrow$
  - нерастворимых гидроксидов: $Fe(OH)_2 \rightarrow FeO + H_2O$
- пирометаллургия: $TiO_2 + Mg \rightarrow Ti + MgO$
- окисление солей: $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

2) **кислотных:**

- окисление: $S + O_2 \rightarrow SO_2$ и $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- доокисление: $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$
- разложение карбонатов и гидрокарбонатов: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$

  $2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$
- окисление органических веществ: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2\uparrow + 2H_2O$

– окисление сложных веществ: $4FeS_2+11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2\uparrow$

– восстановлением CO: $Fe_2O_3+ 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2\uparrow$

– разложение H_2SiO_3: $H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2+H_2O$

3) **амфотерных:**

– окисление: $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$

– разложение гидроксидов: $4Al(OH)_3 \rightarrow 2Al_2O_3+6H_2O$

– разложение нитратов: $4Al(NO_3)_3 \rightarrow 2Al_2O_3+12NO_2\uparrow+3O_2\uparrow$

– алюмотермия: $Cr_2O_3+2Al \rightarrow Al_2O_3+2Cr$

Химические свойства

1) основных оксидов - взаимодействие с:

– водой: $Li_2O + H_2O \rightarrow 2LiOH$

– кислотными оксидами: $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$

– кислотами: $CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$

– доокисление: $4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$

2) кислотных оксидов - взаимодействие с:

– водой: $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$.

– основными оксидами: $MgO + SO_3 \rightarrow MgSO_4$

– основаниями: $SO_3 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

– доокисление: $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$

3) амфотерных оксидов - взаимодействие с:

– кислотными оксидами: $ZnO + SiO_2 \rightarrow ZnSiO_3$ (сплавление)

– кислотами: $ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$

– основаниями (в расплаве): $ZnO + 2NaOH_{(распл.)} \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$

– основаниями (в растворе): $ZnO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$

Основаниями называются сложные вещества, содержащие в качестве катионов – ионы металла (Me^{+n}), а анионов – гидроксид-ионы (OH^-).

При написании **названий** оснований на первом месте указывают слово «гидроксид», а затем добавляется название металла в родительном падеже, если один и тот же элемент образует основания переменного состава, то после его названия римской цифрой указывают степень окисления.

$NaOH$ – гидроксид натрия; Na-O-H

$Cu(OH)_2$ – гидроксид меди(II); H-O-Cu-O-H

Классификация гидроксидов:

• **по кислотности**		
однокислотные	двухкислотные	трехкислотные
KOH	$Ca(OH)_2$	$Al(OH)_3$
• **по растворимости**		
водорастворимые	малорастворимые	нерастворимые
$Ba(OH)_2$, $NaOH$	$Ca(OH)_2$	$Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$
• **по степени диссоциации**		
сильные	средние	слабые
KOH, $NaOH$	$Ca(OH)_2$	$Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$

Получение

– **электролизом** концентрированных **водных растворов** солей:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

На инертном катоде: $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$

На инертном аноде (окисление Cl^-): $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2\uparrow$

– **взаимодействием:**

- металлов с водой: $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$
- основных оксидов с водой: $Li_2O+H_2O\rightarrow 2LiOH$
- солей с растворимыми основаниями:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

– **гидролизом**:

- карбидов: $CaC_2 + 2HOH \rightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$
- фосфидов: $Ca_3P_2 + 6HOH \rightarrow 2PH_3\uparrow + 3Ca(OH)_2$

- нитридов: $Ca_3N_2 + 6HOH \rightarrow 2NH_3\uparrow + 3Ca(OH)_2$
- гидридов: $NaH + HOH \rightarrow NaOH + H_2\uparrow$

Химические свойства:

1. **диссоциация**: $NaOH = Na^+ + OH^-$ *(наличие ионов OH^- можно обнаружить в растворе по изменению окраски индикатора: лакмус – синий, фенолфталеин – малиновый).*

2. **реакция нейтрализации**: $Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$

$2OH^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$

3. **взаимодействие:**

3.1. с кислотными оксидами: $NaOH + SO_2 \rightarrow NaHSO_3$

$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$

3.2. расплава щелочи с несолеобразующими оксидами (под давлением): $NaOH + CO \rightarrow H\text{-}CO\text{-}O\text{-}Na$

3.3. с амфотерными оксидами:

– в растворах: $2NaOH + ZnO + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$

$2NaOH + Al_2O_3 + 7H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$

– в расплаве: $2NaOH + BeO \xrightarrow{t} Na_2BeO_2 + H_2O$

3.4. с амфотерными гидроксидами:

$2NaOH + Zn(OH)_2 \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$

$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

3.5. с неметаллами: $3S + 6NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + 2Na_2S + 3H_2O$

3.6. с металлами: $2Al+2NaOH+10H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]+3H_2\uparrow$

4. **термическое разложение** нерастворимых оснований:

$Fe(OH)_2 \rightarrow FeO + H_2O$ и $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$

Согласно теории Аррениуса **кислотами** называются сложные водородсодержащие вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются ионы H^+ и анионы кислотного остатка.

Названия кислородных кислот производят от названия неметалла с прибавлением окончаний **-ная, -вая,** если степень окисления его соответствует номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: **-оватая, -истая, -оватистая**

$HClO_4$ - хлорная кислота: $HClO_2$ – хлористая кислота:

$HClO_3$ – хлорноватая кислота; HClO – хлорноватистая кислота.

Если элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислородсодержащих кислот, то к названию кислоты с меньшим содержанием кислородных атомов добавляется приставка **мета,** при наибольшем - **орто**: HBO_2 – метаборная кислота; H_3BO_3 – ортоборная кислота.

Названия бескислородных кислот производят от названия неметалла с суффиксом «**о**» и прибавлением окончания «водородная»:

HF – фтороводородная кислота; HCl – хлороводородная кислота;

HBr – бромоводородная кислота; HI – йодоводородная кислота;

H_2S – сероводородная кислота

Графические формулы: H–Cl H–O–Cl H–O–Cl=O

Классификация кислот

• **ПО ОСНОВНОСТИ**		
одноосновные	двухосновные	трехосновные
HF, HNO_3, HClO	H_2CO_3, H_2SO_4	H_3PO_4
• **кислородсодержащие**	• **бескислородные**	
HNO_2, $HClO_2$, H_2SO_3	HCN, HBr, H_2S	
• **по степени диссоциации**		
сильные	средние	слабые
$HClO_4$, HCl, H_2SO_4, HNO_3, HIO_3	HF, H_3PO_4, HOOC - COOH	HCN, H_2SO_3, H_2CO_3, H_2S, CH_3COOH
• **по растворимости**		
водорастворимые	нерастворимые	
HCl, HNO_3, H_2SO_4	H_2SiO_3, $C_{17}H_{35}COOH$	
• **неорганические**	• **органические**	
H_2CO_3, H_2S	HCOOH, CH_3COOH	

Получение бескислородных кислот:

HCl: - непосредственным взаимодействием (в промышленности)

– $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\gamma} 2HCl$ (затем растворение в H_2O)

– вытеснением (в лаб.): $NaCl_{тв} + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$

H_2S: вытеснением: $FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$ - слабая, летучая.

Получение кислородсодержащих кислот:

H_2SO_4: в промышленности: $4FeS + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ (каталитическое окисление)

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

H_3PO_4: в промышленности: $4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$

$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$

– в лаборатории: $3P + 5HNO_3(к) + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$

$2P + 5H_2SO_4(к) \rightarrow 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$

– вытеснением из солей (разложение фторапатита $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ серной кислотой при нагревании):

$Ca_3(PO_4)_{2(тв.)} + 3H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$

HNO_3: в промышленности: $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Kt} 4NO + 6H_2O$ (Kt – Pt)

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$

– в лаборатории: $KNO_{3(тв)} + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{слабое нагревание}} HNO_3 + KHSO_4$.

Химические свойства кислот:

1. **диссоциация** кислот:

$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$

$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$

$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$

Наличие иона H^+ можно обнаружить в растворе по изменению окраски индикатора: лакмус – красный, метиловый оранжевый – розовый.

2. **взаимодействие с металлами** согласно ряду напряжений:

$$\underbrace{Li\ Ca\ Mg\ Al\ Mn\ Zn\ Fe\ Cd\ Ni\ Sn\ Pb}_{E^0<0} \quad H \quad \underbrace{Cu\ Hg\ Ag\ Au}_{E^0>0}$$

При взаимодействии ***кислот неокислителей*** с металлами, со стандартным электродным потенциалом ***(E^0) меньше нуля*** происходит выделение молекулярного водорода: $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$

$$Ca + H_2SO_{4(разб)} \rightarrow CaSO_4\downarrow + H_2\uparrow$$

$$Ca + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4\downarrow + H_2\uparrow$$

Металлы со стандартным электродным потенциалом ***(E^0) больше нуля*** с кислотами-неокислителями ***не взаимодействуют***.

Особенности взаимодействия H_2SO_4(конц.) и HNO_3 с металлами:

1. ***окислительные свойства концентрированной H_2SO_4 с Ме:***

$$H_2SO_4 + Me\ (Li - Al) \rightarrow сульфат + H_2O + H_2S$$

$$4Ca + 5H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow 4CaSO_4 + 4H_2O + H_2S\uparrow$$

$$H_2SO_4 + Me\ (Mn - Pb\ (не\ вз.)) \rightarrow сульфат + H_2O + S\downarrow$$

$$3Mn + 4H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow 3MnSO_4 + 4H_2O + S\downarrow$$

$$H_2SO_4 + Me\ (Cu - \ ) \rightarrow сульфат + H_2O + SO_2$$

$$Cu + 2H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow.$$

Металлы: Al, Fe, Cr, Pb - не взаимодействуют без нагревания.

2.окислительные свойства HNO_3 с Ме приведены в таблице***:***

Концентрация HNO_3	**Металлы – восстановители и продукты восстановления HNO_3**		
	Li -Al	Mn, Cr, Fe	Cu..Au, Pt
концентрированная	N_2O	NO_2 (NO)	NO_2
разбавленная	NH_4NO_3	N_2	NO
очень разбавленная (<5%)	NH_4NO_3	NH_4NO_3 (NO, N_2)	NO

Например: $Pb + 4HNO_{3(конц)} \rightarrow Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$

$$3Cu + 8HNO_{3(разб.)} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

$$4Ca + 10HNO_{3(разб.)} \rightarrow 4Ca(NO_3)_3 + 3H_2O + NH_4NO_3$$

Металлы: Au, Pt, Os, Al, Cr, Fe при стандартных условиях не взаимодействуют.

2.1. взаимодействие концентрированной HNO_3 с неметаллами:

$$4HNO_{3(к)} + 3S \rightarrow 4NO + 3SO_2 + 2H_2O$$

$$4HNO_{3(к)} + C \rightarrow 4NO + CO_2 + 2H_2O \quad (\text{или до } NO_2)$$

$$5HNO_{3(к)} + 3P + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$

2.2. взаимодействие концентрированной H_2SO_4 с неметаллами при нагревании:

$$2H_2SO_{4(к)} + S \rightarrow 2H_2O + 3SO_2$$

$$5H_2SO_{4(к)} + 2P \rightarrow 2H_2O + 2H_3PO_4 + 5SO_2$$

$$2H_2SO_{4(к)} + C \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2SO_2$$

2.3. взаимодействие H_2SO_4 с основными оксидами:

$$H_2SO_4 + CaO_{тв} \rightarrow CaSO_4\downarrow + H_2O$$

2.4. взаимодействие H_3PO_4 с основаниями:

$$3NaOH + H_3PO_4 \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$$

$$2NaOH + H_3PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

$$NaOH + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

2.5. взаимодействие H_2SO_4 с солями:

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3\downarrow$$

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

Солями называются сложные вещества, которые состоят из катионов металла (или катиона аммония NH_4^+) и анионов кислотных остатков (иногда гидроксид-анионов).

Названия средних солей состоят из названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном, если металл проявляет различную

степень окисления, то ее указывают римской цифрой: $Fe_2(SO_4)_3$ – сульфат железа(III), $FeSO_4$ – сульфат железа(II), NaCl – хлорид натрия.

Названия **основных солей** образуются добавлением к наименованию аниона соответствующей **средней соли** приставки **гидроксо-**: $(CuOH)_2CO_3$ – гидроксокарбонат меди, $Al(OH)_2Cl$ – дигидроксохлорид алюминия.

Смешанные соли – соединение одного и того же катиона с разными анионами: Cl-Ca-OCl – хлорид-гипохлорит кальция.

Двойные соли – соединение двух катионов с одним и тем же анионом: $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ –сульфат железа(II) –аммония (соль Мора).

Комплексные соли – соединения, содержащие комплексный ион: $K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$ -гексацианоферрат(II) калия.

Классификация солей:

• **СРЕДНИЕ**	• **КИСЛЫЕ**	• **ОСНОВНЫЕ**
KCl, $CuSO_4$	$NaHCO_3$	$CuOHCl$
• **растворимые**	• **малорастворимые**	• **нерастворимые**
KNO_3	Ag_2SO_3	$BaCO_3$

• **простые**	• **двойные**	• **смешанные**	• **комплексные**
$FeSO_3$	$KAl(SO_4)_2$	$CaOCl_2$	$K_4[Fe(CN)_6]$

Получение солей:

1. металл + неметалл: $Cu + S \rightarrow CuS$ (при нагревании)

2. металл + кислота: $2Cu + 4H_2SO_{4(к)} \rightarrow 2CuSO_4 + 2SO_2 + 4H_2O$

3. металл + соль: $Fe + CuCl_2 \rightarrow FeCl_2 + Cu\downarrow$

4. кислотный оксид + основной оксид: $SO_2 + Li_2O \rightarrow Li_2SO_3$

5. кислотный оксид + основание: $SO_2 + NaOH \rightarrow NaHSO_3$

или: $SO_2 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + HOH$

6. основной оксид + кислота: $CaO + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4\downarrow + H_2O$

7. кислота + основание: $H_2SO_4 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

8. соль + основание: $Cu(NO_3)_2 + NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$$

9. соль + соль: $BaCl_2 + K_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2KCl$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$$

10. соль + кислота: $AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

11. ОВР: $Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 \xrightarrow{T} CaSiO_3 + 2P + 5CO$

Химические свойства солей:

1. взаимодействие с:

1.1.***металлами*** в растворе: $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu\downarrow$

1.2.***кислотами***: $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$$

1.3.***основаниями***: $CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

$$Cu(OH)Cl + KOH \rightarrow Cu(OH)_2 + KCl$$

$$Cu(OH)^+ + OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$$

1.4.***с солями***: $AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl\downarrow + KNO_3$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

2. **гидролиз** в растворах солей: $Al^{3+} + HOH \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$

3. **электролиз** водного раствора соли KCl (на инертных электродах):

$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$

H_2O

К(-): $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$ **А (+):** $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2\uparrow$

4. **термическое разложение солей:**

4.1.***нитратов от Li до Mg:*** $2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2\uparrow$

4.2.***нитратов от Mg до Cu(включительно):***

$$2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

4.3.***нитратов Me после Cu:*** $2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

4.4.***нитрата аммония:*** $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$

4.5. ***нитритов (кроме щелочных Ме):*** $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

$Ca(NO_2)_2 \rightarrow CaO + NO_2\uparrow + NO\uparrow$

4.6. ***карбонатов (кроме щелочных Ме):*** $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$

4.7. ***гидрокарбонатов щелочных и щелочноземельных Ме:***

$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

$NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O + CO_2\uparrow$

4.8. ***хлоратов:*** $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$ и $4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$

4.8.1. ***гидросульфатов I и II групп:*** $2NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_3 + H_2O$

4.9. ***сульфатов*** (за исключением щелочных Ме, которые плавятся без разложения): $2FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$

4.10. ***сульфатов металлов в степени окисления +3***

$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$

1.2. Классификация химических реакций

Химическая реакция – это превращение одного или нескольких исходных веществ в отличающиеся от них по химическому составу или строению вещества.

Имеется много признаков, по которым можно классифицировать неорганические химические реакции, например: **по числу и составу исходных веществ и продуктов реакции:**

Реакции разложения – реакции, в результате которых из одного сложного вещества образуются два или несколько простых или сложных веществ:

$2HgO_{(сложное)} \rightarrow 2Hg_{(простое)} + O_2\uparrow_{(простое)}$

$CaCO_{3(сложное)} \rightarrow CaO_{(сложное)} + CO_2\uparrow_{(сложное)}$

$2KClO_{3(сложное)} \rightarrow 2KCl_{(сложное)} + 3O_2\uparrow_{(простое)}$

Реакции соединения – реакции, в которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое более сложное вещество:

$$C_{(простое)} + O_{2(простое)} \rightarrow CO_{2(сложное)}$$

$$CO_{(сложное)} + ½O_{2(простое)} \rightarrow CO_{2(сложное)}$$

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_{2(сложное)}$$

Реакции замещения **–** это реакции между простыми и сложными веществами, в которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в сложном веществе: $CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu\downarrow$

Реакции обмена – реакции, протекающие между сложными веществами, при которых они обмениваются составными частями. Обычно этот термин применим для реакций с участием ионов, находящихся в растворе:

$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$ - реакция нейтрализации

$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$ - реакция гидролиза

$AgNO_3 + KBr \rightarrow AgBr\downarrow + KNO_3$ - реакция ионного обмена.

По тепловому эффекту реакции делятся:

- ***экзотермические*** **–** реакции с выделением тепла:

$$CH_4(г) + 2O_2(г) = CO_2(г) + 2H_2O(г) + Q$$

$$2H_2(г) + O_2(г) = 2H_2O(г) + 484 \text{ кДж}.$$

- ***эндотермические*** **–** реакции с поглощением тепла:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO - Q$$

$$CaCO_{3(тв)} \rightarrow CaO_{(тв)} + CO_{2(газ)}\uparrow - 180 \text{ кДж/моль}$$

По направленности процесса при одних и тех же условиях:

- ***необратимые реакции***, которые протекают практически до конца. Признаком необратимости реакции являются выделение газообразных продуктов, выпадение трудно растворимого осадка, образование слабого электролита или выделение большого количества тепла, например:

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_{2(газ)}\uparrow$$

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HCl + BaSO_4\downarrow$$

$$Ba^{2+} + 2Cl^{+} + 2H^{+} + SO_4^{2-} \rightarrow 2H^{+} + 2Cl^{-} + BaSO_4\downarrow$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O_{(\text{слабый электролит})}$$

$$2H^{+} + SO_4^{2-} + 2Na^{+} + 2OH^{-} \rightarrow 2Na^{+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

$$2H^{+} + 2OH^{-} \rightarrow 2H_2O$$

$$C_{тв} + O_{2(газ)} \rightarrow CO_2\uparrow + 393\ кДж.$$

Обратимые реакции, которые могут протекать в противоположных направлениях с соизмеримой скоростью, например:

$$SO_2 + ½O_2 \rightleftarrows SO_3 \qquad (\text{катализатор - } V_2O_5)$$

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3.$$

По типу разрыва ковалентной связи:

Свободнорадикальные реакции, когда происходит ***гомолитический*** разрыв связи: $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{hv} 2HCl$

Стадия инициирования: $Cl_2 + h\sqrt{} \rightarrow 2Cl^{\bullet}$

Стадии развития цепи: $Cl^{\bullet} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\bullet}$

$$H^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\bullet}$$

Стадии обрыва цепи: $Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow Cl_2$

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2$$

Ионные реакции, когда происходит ***гетеролитический*** разрыв связи: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

и в ионно-молекулярном виде: $H^{+} + OH^{-} \rightarrow H_2O$

По агрегатному состоянию реагирующих веществ и продуктов реакции:

Гомогенные реакции протекают в пределах одной фазы:

$$CO_{(газ)} + Cl_{2(газ)} \rightarrow COCl_{2(газ)}$$

$$H_{2(газ)} + Cl_{2(газ)} \rightarrow 2HCl_{(газ)}.$$

Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз:

$$CaCO_{3(тв)} + 2HCl_{(раствор)} \rightarrow CaCl_{2(раствор)} + H_2O + CO_2\uparrow_{(газ)}$$

$$C_{(тв)} + O_{2(газ)} \rightarrow CO_{2(газ)}$$

По **изменению степени окисления** элементов - ***окислительно-восстановительные реакции:***

$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$

$S^{+4} - 2e^- \rightarrow S^{+6}$	2	S^{+4} – восстановитель, процесс окисления
$O_2^0 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$	1	O_2^0 – окислитель, процесс восстановления

По механизму сложной реакции различают

– ***последовательные реакции***, когда продукты одной стадии являются исходными веществами для последующей стадии: $A \xrightarrow{k'} B \xrightarrow{k''} C$

– ***параллельные реакции,*** когда из одного реагента одновременно и независимо в одной системе образуется несколько продуктов:

$$4KClO_3 \rightarrow 4KCl + 6O_2$$
$$\searrow 3KClO_4 + KCl$$

В качестве частного случая ***последовательных реакций*** можно рассматривать также ***цепные реакции***, которые в свою очередь подразделяются на реакции протекающие ***без разветвления*** (см. выше пример свододнорадикальной реакции хлора с водородом) и ***разветвляющиеся*** реакции (например, реакция взаимодействия кислорода с водородом включает около десяти промежуточных стадий, когда на стадиях развития цепи из одного радикала образуется два).

Сопряженными называют две реакции, одна из которых протекает только при условии одновременного протекания другой. Подобное взаимное химическое взаимодействие называют ***химической индукцией.*** Например, совместное окисление окисида углерода(II) и водорода: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ и $2CO + O_2 = 2CO_2$. Вторая реакция в отсутствие водорода не идёт до очень высоких температур, при добавлении же в систему H_2 она

становится легко осуществимой. Сопряженные реакции также часто относят к цепным реакциям.

1.3. Лабораторная работа №1.Изучение свойств основных классов неорганических соединений

Цель работы: изучить методы получения и основные химические свойства различных классов неорганических соединений.

Реактивы:

Твердые вещества: $CaCO_3$ (мрамор).

Растворы: **1 М**[2] HCl, Na_2CO_3 , $BaCl_2$; **0,1** М $CoCl_2$, $CuSO_4$, HCl, NaOH; ***индикаторы***: метиловый оранжевый, фенолфталеин, универсальный индикатор; Na_2SiO_3 (насыщенный раствор).

Оборудование: пробирки цилиндрические, штативы для пробирок, пипетки капельные, стеклянные палочки, защитные очки.

1.4. Типовая структура отчета по лабораторной работе

(заполняется при ***домашней подготовке*** к лабораторной работе ***и до начала*** лабораторной работы ***оценивается*** преподавателем):

1. Дата выполнения.

2. Номер и название лабораторной работы.

3. Цель работы.

4. Используемые приборы и оборудование (приведены схематические рисунки, реактивы (с указанием концентраций для растворов).

5. Краткое теоретическое введение:

5.1. уравнения изучаемых или протекающих реакций в ионно-молекулярной форме;

5.2. формулы для расчета искомых величин, расчет теоретических значений функций состояния, констант и пр.;

[2] Обозначение 1 М означает, что в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества.

5.3. шаблоны таблиц для экспериментальных данных.

6. Экспериментальные данные (**заполняется в лаборатории):**

6.1. результаты измерений заносятся в таблицы;

6.2. записываются характерные признаки реакций, наблюдаемые во время выполнения эксперимента (изменение цвета раствора, выпадение осадка, выделение газа, разогрев или охлаждение раствора);

6.3. строится график на миллиметровой бумаге; допускается построение и обработка графиков с помощью офисного программного обеспечения.

7. Вывод формулируется, исходя из цели работы, и содержит в себе результаты расчетов (наблюдений) и рассчитанную погрешность.

Опыт 1. Определение растворов кислот и оснований при помощи индикаторов

В штатив для пробирок поставьте 9 циллиндрических пробирок и подпишите пробирки стеклографом или фломастером.

Затем налейте в первые три пробирки примерно на 1/4 их объема 0,1 М раствор HCl.

В следующие три пробирки (№№4, 5, 6) также на 1/4 объема 0,1 М NaOH и еще в три пробирки (№№7, 8, 9) 1/4 их объема дистиллированной воды.

Затем в 1, 4 и 7-ю пробирки добавьте 2 капли метилового оранжевого, в 2, 5 и 8 пробирки – 2 капли фенолфталеина.

А в 3, 6 и 9 пробирки по 2 капли универсального индикатора.

Перемешайте содержимое пробирок стеклянными палочками и впишите в таблицу 1 наблюдаемые цвета растворов.

Возьмите у преподавателя пробирку с ***контрольным раствором***. Разделите ее содержимое на 3 части (пробирки №№10, 11, 12) и в каж-

дую из них добавьте один из индикаторов. Результаты наблюдений занесите в табл. 1.

Таблица 1.

Исследуемый раствор	Наблюдаемый цвет индикатора в растворе		
	метилового оранжевого	фенолфталеина	универсального индикатора
0,1 М HCl	1	2	3
0,1 М NaOH	4	5	6
H_2O (дистиллированная)	7	8	9
Контрольный раствор	10	11	12

Вопросы и задания к Опыту 1:

1. Какие кислоты и основания Вы знаете? Напишите их химические формулы и названия (4 примера).

2. О присутствии каких ионов в растворе свидетельствует окрашивание:

а) метилового оранжевого в красный цвет;

б) фенолфталеина в малиновый цвет?

3. Какой цвет приобрел универсальный индикатор в дистиллированной воде? Какой среде соответствует этот цвет? Как объяснить, почему дистиллированная вода имеет такую среду?

4. Каким – кислым, нейтральным или основным – является выданный Вам контрольный раствор?

Сделайты вывод по результатам опыта и запишите его в отчет.

Опыт 2. Взаимодействие кислоты и основания

В циллиндрическую пробирку налейте примерно 0,5 мл (примерно 0,5 см в высоту) 0,1 М HCl и добавьте 2 капли универсального индикатора. Постоянно встряхивая пробирку, добавляйте с помощью капельной пипетки по каплям 0,1 М NaOH. Отметьте, как изменяется цвет раствора. Добавление NaOH продолжайте до тех пор, пока раствор не приобретет желто-зеленый цвет. Если раствор сразу стал синим, добавляйте

по каплям раствор 0,1 М CH_3COOH (уксусной кислоты), пока не появится желто-зеленый окрашивание раствора. После этого добавьте по каплям еще 10 капель 0,1 М NaOH. Запишите в отчет, как изменялся цвет раствора в пробирке.

Вопросы и задания к Опыту 2:

1. Какой цвет имел раствор до начала добавления NaOH? Как он изменялся по мере добавления раствора щелочи, и какой цвет приобрел в конце опыта?
2. О чем свидетельствовало наблюдавшееся изменение цвета?
3. Какая среда установилась в растворе в тот момент, когда его цвет стал желто-зеленым?
4. Напишите уравнение реакции, протекающей при добавлении к раствору HCl раствора NaOH в молекулярном и сокращенном ионно-молекулярном виде.
5. Приведите 5 примеров различных солей. Напишите их химические формулы и названия. Из каких кислот и оснований они могут быть получены?

Сделайты вывод по результатам опыта и запишите его в отчет.

Опыт 3. Вытеснение кислот из растворов их солей

3.1. Вытеснение угольной кислоты. В пробирку налейте примерно на 1/3 ее объема 1 М HCl и добавьте кусочек мрамора ($CaCO_3$).

3.2. Вытеснение кремниевой кислоты. В пробирку налейте ~ 0,5 мл раствора Na_2SiO_3, добавьте к нему 1 М HCl (до половины объема пробирки) и перемешайте смесь стеклянной палочкой.

После окончания опыта пробирку и стеклянную палочку надо сразу же тщательно вымыть!

Вопросы и задания к опыту 3:

1. Напишите уравнения протекающих реакций в ионно-молекулярном виде.

2. Запишите наблюдения в отчет. Об образовании каких веществ они свидетельствуют?

Сделайты вывод по результатам опыта и запишите его в отчет.

Опыт 4. Получение малорастворимых солей

4.1. В пробирку налейте примерно на 1/4 ее объема 1 М раствор карбоната натрия Na_2CO_3 и постепенно прибавьте 10 капель 1 М раствора $BaCl_2$.

4.2. В пробирку налейте примерно на 1/4 ее объема 1 М раствор Na_2CO_3 и прибавьте примерно равный объем 0,1М раствора сульфата меди $CuSO_4$.

4.3. В пробирку налейте примерно на 1/4 ее объема 1 М раствор Na_2CO_3 и прибавьте примерно равный объем 0,1М раствора хлорида кобальта $CoCl_2$.

Вопросы и задания к опыту 4:

1. Запишите уравнения всех проведенных реакций в ионно-молекулярном виде.

2. Опишите наблюдения и объясните наблюдаемые явления.

3. Какие из солей, использованных или полученных в этом опыте, хорошо растворимы в воде, а какие – плохо?

Сделайты вывод по результатам опыта и запишите его в отчет.

Для защиты лабораторной работы необходимо:

1. предоставить преподавателю на проверку ***полностью оформленный отчет*** по лабораторной работе;
2. быть готовым ***отвечать на вопросы и задания***, приведенные после каждого опыта.

2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. Теоретическая часть

Термодинамика – это наука, изучающая законы превращения теплоты, работы и других форм энергии между собой. Термодинамика позволяет ответить на следующие вопросы:

1. Возможна ли самопроизвольная реакция при данных условиях?
2. Каково направление и оптимальные условия протекания реакции?
3. Какова полнота реакции и состав реакционной смеси к моменту завершения химических превращений?
4. Сколько энергии выделится или поглотится в результате химической реакции?

Основные понятия химической термодинамики

Система – это тело или группа тел, отделенная действительной или воображаемой границей от окружающей среды. Примерами систем являются: химический стакан с раствором, теплообменник, планета Земля.

Остальная часть материального мира (за пределами условно выделенной из него системы) называется ***окружением*** или ***окружающей средой***. ***Окружающая среда*** – огромный неизменяемый резервуар энергии, который не реагирует на изменения, происходящие с системой.

Системы классифицируют:

а) по взаимоотношению с внешней средой:

- ***изолированные системы*** – не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией, т.е. $m_{\text{системы}} = \text{const}$ и $E_{\text{системы}} = \text{const}$;
- ***закрытые системы*** – обмениваются с окружающей средой только энергией, а $\boldsymbol{m_{\text{системы}}}$ остается постоянной;

- ***открытые системы*** – обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией. Примеры: открытая пробирка, бассейн, океан, планета;

б) по агрегатному состоянию:

- ***гомогенная система*** – состоит из одной фазы (газ или жидкость или твердое тело). ***Фаза*** – отделенная поверхностями раздела часть системы, имеющая постоянство физических и химических свойств во всех своих точках. Пример: образец сплава, раствор в ампуле;
- ***гетерогенная система*** – состоит из двух и более гомогенных фаз: газ–жидкость; газ–твердое вещество; жидкость–твердое вещество.

Примеры: лед–вода, $CaO_{тв}$–$CO_{2\ газ}$.

Любая система обладает некоторыми физическими и химическими свойствами при определенных ***параметрах системы:*** P, T, V, E, n (число моль).

Функции состояния системы – это энергетические характеристики, определяющие изменение состояния системы и зависящие только от параметров системы. Одна из важнейших функций состояния это ***внутренняя энергия системы*** **(*U*).**

Изменение состояния системы, характеризующееся изменением хотя бы одного параметра, называется ***термодинамическим процессом***.

Типы термодинамических процессов

Изотермическим называется процесс, который протекает при T–const, изобарным (изобарическим) при P – const и изохорным при V – const.

Различают также процессы ***самопроизвольные***, которые не требуют внешнего воздействия, и ***несамопроизвольные***, нуждающиеся в дополнительной энергии для своего осуществления.

Процессы также бывают ***необратимые*** и ***обратимые***. Обратимый термодинамический процесс может быть проведен в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных стадий, что и прямой процесс, в исходное состояние.

I закон термодинамики: **приращение внутренней энергии системы (ΔU) равно теплоте (Q), полученной системой, плюс работа (A), совершенная над системой.**

Математическое выражение I закона термодинамики: $\Delta \boldsymbol{U} = \boldsymbol{Q} + \boldsymbol{A}$.

Все величины, входящие в уравнение, измеряются согласно системе СИ в Джоулях.

Внутренняя энергия U– функция состояния, может изменяться через совершение работы (A), или выделение тепла (Q).

Внутренняя энергия (U) включает в себя все виды энергии внутри системы:

- энергию ядер, электронов, энергию связей атомов в молекуле;
- энергию взаимодействия между молекулами;
- энергии поступательную, вращательную и колебательную атомов.

Внутренняя энергия (U) зависит от природы вещества (т.е. от типа химических связей), а также от параметров – *m, V, P, T*. Абсолютное значение (U) нельзя вычислить или измерить. Можно лишь говорить об изменении внутренней энергии (ΔU) в термодинамическом процессе.

Энтальпия **(H)** – также функция состояния, которая равна сумме внутренней энергии системы и работы расширения ($U + P\Delta V$). Изменение энтальпии (ΔH) равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе: $\boldsymbol{Q_P = -\Delta H}$.

Закон Гесса: **тепловой эффект реакции при *P* или *V* – const не зависит от пути реакции, а зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции.**

Закон Гесса имеет несколько следствий, которые позволяют рассчитывать изменения всех функций состояния системы, изменяющихся в результате термодинамических процессов.

Первое следствие закона Гесса: **энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов ν_i и ν_j:**

$$\Delta_r H = \sum_{\text{i}} \nu_{\text{i}}\, \Delta_f H_{\text{продуктов}} - \sum_{\text{j}} \nu_{\text{j}}\, \Delta_f H_{\text{реагентов}}$$

где $\Delta_f H^0$ – теплота образования (от англ. formation) (кДж/моль) – стандартная энтальпия образования вещества (*энтальпия реакции образования 1 моль сложного вещества в стандартном состоянии из простых веществ, являющихся стандартными состояниями элементов*).

II закон термодинамики: **в изолированной системе самопроизвольные процессы происходят в направлении увеличения энтропии:**

$$\Delta S \geq 0.$$

Энтропия **(*S*)** – это функция состояния, являющаяся количественной мерой неупорядоченности в системе. В наиболее неупорядоченном состоянии энтропия будет максимальной. Единицы измерения энтропии: Дж/моль·К. ***Больцманом*** было предложено уравнение, в котором энтропия выражена через ***термодинамическую вероятность*** **(*W*)**:

$S = k \cdot \ln W$, где k – константа Больцмана, равная $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Устойчивость любой системы определяется соотношением ***энтальпийного*** и ***энтропийного*** факторов, поэтому была введена такая функция состояния, которая бы учитывала их совместное влияние. Эта функция состояния называется ***энергией Гиббса*** и рассчитывается как:

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

По знаку функции энергии Гиббса судят о возможности самопроизвольного протекания процесса:

- если $\Delta G < 0$, то процесс термодинамически разрешен,
- если $\Delta G > 0$, то самопроизвольный процесс невозможен,
- если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии равновесия.

Изменение энергии Гиббса для реакции также можно рассчитать, если известны стандартные энергии Гиббса образования веществ по следствию закона Гесса.

2.2. Обучающие задачи

Задача 1. Почему термодинамические функции называют функциями состояния? Можно ли с этой точки зрения объяснить, почему на основании закона Гесса можно рассчитывать изменения не только энтальпии, но также и энтропии, энергии Гиббса?

Ответ. Изменение величин термодинамических функций, характеризующих систему, не зависит от путей перехода системы из одного состояния в другое, поэтому термодинамические функции называют параметрами состояния и к ним относятся ΔH, ΔS, ΔG и др. Так как закон Гесса справедлив для функций состояния, то следствия закона Гесса используют для расчета ΔH, ΔS, ΔG и других функций состояния.

Задача 2. Рассчитайте энтальпию реакции окисления аммиака на катализаторе (до NO), если известны теплота сгорания аммиака на воздухе:

$$4NH_3 + 5O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 1266 \text{ кДж}$$

и теплота образования NO: $N_2 + O_2 = 2NO - 180{,}4$ кДж.

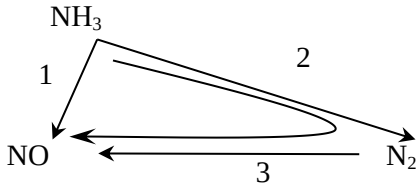
Решение: для того, чтобы определить энтальпию реакции окисления аммиака: (1) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$, $\Delta_r H^\circ_1 - ?$

необходимо представить эту реакцию как сумму процессов, энтальпии которых нам известны.

(2) $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ $\Delta_r H^o_2 = -1266$ кДж

(3) $N_2 + O_2 = 2NO$ $\Delta_r H^o_3 = 180{,}4$ кДж

Следовательно процесс (1) можно представить как сумму процессов (2) и (3).



Однако можно заметить, что энтальпия реакции (2) соответствует получению 2 моль азота, а энтальпия реакции (3) – расходу 1 моль азота. Следовательно, необходимо уравнение реакции (3) и, соответственно, энтальпию реакции (3) при суммировании умножить на 2: (1) = (2) + 2·(3). Проверим это, просуммировав соответствующие уравнения реакций:

$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$

$2N_2 + 2O_2 = 4NO$

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$

Энтальпия реакции (1) является такой же комбинацией энтальпий реакций (2) и (3). Таким образом, получаем:

$\Delta_r H^o_1 = \Delta_r H^o_2 + 2 \cdot \Delta_r H^o_3 = -1266 + 2 \cdot 180{,}4 = -905{,}2$ кДж.

Ответ: энтальпия реакции каталитического окисления аммиака равна – 905,2 кДж.

Задача 3. Исходя из термодинамических данных, рассчитайте количество теплоты, получаемое при взаимодействии 32 г карбида кальция с водой: $CaC_{2\,к} + H_2O_{\,ж} \rightarrow Ca(OH)_{2\,к} + C_2H_{2\,г}$.

Решение: запишем уравнение реакции и выпишем (из справочных таблиц) величины энтальпий образования веществ - участников реакции:

	CaC_2 +	$2H_2O_ж$ =	$Ca(OH)_2$ +	C_2H_2
$\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	62,3	–285,8	–985,1	226,0

Рассчитаем энтальпию реакции по: $\Delta_r H^o = \sum \nu_i \, \Delta_f H^o_{прод} - \sum \nu_i \, \Delta_f H^o_{исх}$

$\Delta_r H^o = (-985,1 + 226,0) - \{2\cdot(-285,8) + 62,3)\} = -249,8$ кДж.

Таким образом, тепловой эффект реакции, в которой участвует 1 моль карбида кальция $Q = -\Delta_r H = 249,8$ кДж.

$$\nu_{CaC_2} = \frac{m_{CaC_2}}{M_{CaC_2}} = \frac{32}{64} = 0,5 \text{ моль.}$$

Следовательно, при взаимодействии 0,5 моль карбида кальция с водой выделится количество теплоты $0,5\cdot 249,8 = 124,9$ кДж.

Ответ: 124,9 кДж.

Задача 4. Рассчитайте энтальпию связи в молекуле H_2O.

Решение: энтальпия связи – это энтальпия реакции образования 1 моль газообразного вещества из атомов. Запишем уравнение реакции и выпишем (из справочных таблиц см. Приложение 2 пособия) величины энтальпий образования веществ – участников реакции:

	$O_{г}$ +	$2H_{г} \rightarrow$	$H_2O_{г}$
$\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	249,2	218,0	–241,8

Рассчитаем энтальпию реакции по следствию закона Гесса:

$$\Delta_r H^o = \sum \nu_i \, \Delta_f H^o_{продуктов} - \sum \nu_i \cdot \Delta_f H^o_{реагентов} =$$

$$= (-241,8) - (2\cdot(218,0) + 249,2)) = -927,0 \text{ кДж/моль.}$$

Это энтальпия образования двух связей в молекуле воды, тогда энтальпия образования одной связи: $-927,0 / 2 = -463,5$ кДж.

Ответ: энтальпия связи O-H в молекуле H_2O равна – 463,5 кДж/моль.

Задача 5. Вычислите $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ и $\Delta_r G^0$ при стандартных условиях для реакции $Fe_2O_{3(тв)} + 1,5\ C_{(тв)} \rightarrow 2\ Fe_{(тв)} + 1,5\ CO_{2(г)}$.

Решение. Для вычисления $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ воспользуемся первым следствием закона Гесса и значениями $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f S^0$ для компонентов из **Приложения 2**:

$\Delta_r H^0$ = (2·0 + 1,5·(–395,4)) – (–822 + 1,5·0) = –593,1 + 822 = 228,90 кДж/моль, $\Delta_r H^0 > 0$, следовательно, реакция **эндотермическая**, т.е. протекает с **поглощением тепла**.

$\Delta_r S^0$ = (2·27,2 + 1,5·213,8) – (87,4 + 1,5·5,9) = 278,85 Дж/(моль·К).

Рассчитаем $\Delta_r G^0$ по уравнению $\boldsymbol{\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0}$ при 298 К:

$\Delta_r G^0$ = 228 900 – 298·278,85 = 228 900 – 83 097,3 = 145,80 кДж/моль.

Будет ли реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях? Поскольку при 298 К величина $\Delta_r G^0$ имеет положительное значение, то реакция **не будет** протекать самопроизвольно при стандартных условиях (с.у.).

При какой температуре становится возможным самопроизвольное протекание этой реакции, если считать, что $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ не зависят от температуры? Реакция может протекать самопроизвольно при условии, что $\Delta_r G^0 < 0$, т.е. $\Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 < 0$. Последнее неравенство можно преобразовать: $\Delta_r H^0 < T\Delta_r S^0$, или $T > \dfrac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0}$. Тогда температура, начиная с которой становится возможным самопроизвольное протекание реакции, определяется неравенством: $T > \dfrac{228900}{278.85}$, т.е. при $T > 820{,}87$ *К*.

Ответ: реакция будет протекать самопроизвольно при температурах выше 820,87 *К*.

Задача 6. Не производя вычислений, установите знак ΔS^0 следующих процессов:

а) $2NH_{3(г)} = N_{2(г)} + 3H_{2(г)}$

б) $CO_{2(к)} = CO_{2(г)}$

в) $2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$

г) $2H_2S_{(г)} + 3O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)} + 2SO_{2(г)}$

д) $2CH_3OH_{(г)} + 3O_{2(г)} = 4H_2O_{(г)} + 2CO_{2(г)}$

Решение. В реакции (а) из 2 моль сложного вещества в газообразном состоянии образуются 4 моля газообразных простых веществ, следовательно, $\Delta S^0 > 0$.

В реакции (б) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует 1 моль газообразного вещества, следовательно, также $\Delta S^0 > 0$.

В реакции (в) уменьшается как общее число молей, так и число молей газообразных веществ, так что $\Delta S^0 < 0$.

В реакции (г) из 5 моль газообразных веществ образуются 4 моля, причем 2 моля вещества в жидком состоянии, следовательно, $\Delta S^0 < 0$, так как $\Delta S^0_{(ж)} < \Delta S^0_{(г)}$.

В реакции (д) увеличивается общее число молей газообразных веществ, из 5 моль газа образуется 6 моль газообразных веществ, поэтому $\Delta S^0 > 0$.

Задача 7. Не производя расчетов, определите знаки $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ *и* $\Delta_r G^0$ для реакции: $\mathbf{BaO_{(к)} + CO_{2(г)} = BaCO_{3(к)}}$, протекающей при температуре 298 *К* в прямом направлении. Как будет изменяться значение $\Delta_r G^0$ с ростом температуры?

Решение. Самопроизвольное протекание реакции указывает на то, что для нее $\Delta_r G^0 < 0$. В результате реакции общее число частиц в системе уменьшается, причем уменьшается число моль газообразного CO_2, а образуется кристаллическое вещество $BaCO_3$; это означает, что система переходит в состояние с более высокой упорядоченностью и меньшей энтропией, т. е. для рассматриваемой реакции $\Delta_r S^0 < 0$.

А поскольку в уравнении $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ величина $\Delta_r G^0$ – отрицательная, а энтропийный фактор $(-T\Delta_r S^0)$ – положительный, то в этом случае энтальпийный фактор будет отрицательным: $\Delta_r H^0 < 0$.

С ростом температуры положительное значение энтропийного фактора ($-T\Delta_r S^0$) возрастает, следовательно, величина $\Delta_r G^0$ будет становиться менее отрицательной.

2.3. Вопросы для самоконтроля

Основные понятия и законы термодинамики:

1) основные понятия термодинамики: окружающая среда, открытая, закрытая, изолированная системы, фаза, гетерогенная и гомогенная системы, термодинамический процесс, типы термодинамических процессов, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса;

2) основные законы термодинамики: закон Гесса и следствия из него; I и II законы термодинамики.

2.4. Домашнее задание № 1

Задание 1. Вычислите $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ и $\Delta_r G^0$ при 250°С (для нечетных вариантов) и при стандартных условиях (для четных вариантов) для реакции (см. уравнение реакции для Вашего варианта в табл. 2).

Задание 2. Является ли эта реакция экзо- или эндотермической? Протекает ли реакция самопроизвольно? Дайте пояснение.

Задание 3. Определите температуру, при которой реакция находится в равновесии ($T_р$).

Таблица 2.

№ варианта	Уравнение реакции	№ варианта	Уравнение реакции
1	$FeSO_{4(тв)}+CO_{2(г)}\rightarrow FeCO_{3(тв)}+SO_{3(г)}$	11	$CH_{4\,(газ)}+CO_{2(газ)}\rightarrow 2CO_{(газ)}+2H_2$
2	$C_2H_{2(г)}+2H_{2(г)}\rightarrow C_2H_{6(г)}$	12	$CaO_{(тв)}+CO_{2(газ)}\rightarrow CaCO_{3(тв)}$
3	$2SO_{2(г)}+2H_2O_{(г)}+O_{2(г)}\rightarrow 2H_2SO_{4(ж)}$	13	$2CH_{4(г)}\rightarrow C_2H_{2(г)}+3H_{2(г)}$
4	$4NH_{3(г)}+3O_{2(г)}\rightarrow 2N_{2(г)}+6H_2O_{(ж)}$	14	$NH_{3(г)}+HCl_{(г)}\rightarrow NH_4Cl_{(тв)}$
5	$SO_{2(г)}+Br_{2(г)}+H_2O_{(г)}\rightarrow HBr_{(г)}+H_2SO_{4(ж)}$	15	$CO_{2(газ)}+C_{(графит)}\rightarrow 2CO_{(газ)}$
6	$6H_2O_{(ж)}+2N_{2(г)}\rightarrow 4NH_{3(г)}+3O_{2(г)}$	16	$4HCl_{(газ)}+O_{2(газ)}\rightarrow 2Cl_{2(газ)}+2H_2O_{(ж)}$
7	$N_{2(г\,)}+3H_{2(г)}\rightarrow 2NH_{3(г)}$	17	$Fe_2O_{3(тв)}+3H_{2(г)}\rightarrow 2Fe_{(тв)}+3H_2O_{(г)}$
8	$PbO_{2(тв)}+Pb_{(тв)}\rightarrow 2PbO_{(тв)}$	18	$C_2H_{2(г)}+2{,}5O_{2(г)}\rightarrow 2CO_{2(г)}+H_2O_{(ж)}$

9	$Fe_2O_{3(тв)}+3C_{графит}\rightarrow 2Fe_{(тв)}+3CO_{(г)}$	19	$2NO(г)+O_2(г)\rightarrow 2NO_2(г)$
10	$CO_{(г)}+H_2O_{(г)}\rightarrow CO_{2(г)}+H_{2(г)}$	20	$2A1_{(тв)}+3H_2O_{(г)}\rightarrow A1_2O_{3(тв)}+3H_{2(г)}$

2.5. Лабораторная работа № 2. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Цель работы: определение экспериментального значения энтальпии-теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, расчет погрешности определения энтальпии нейтрализации.

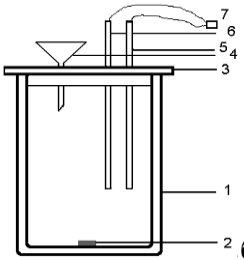
Реактивы: дистиллированная вода, 0,4 М HCl, 6 М KOH.

Оборудование и посуда: калориметрическая установка, мерные колбы на 50 и 100 мл, мерный цилиндр на 20 мл.

Введение

Для экспериментального определения тепловых эффектов химических реакций используют ***калориметры***. Пример калориметрической установки представлен на рис. 1а и 1б. Как видно из рисунков установка состоит из калориметра, прибора «ЭКСПЕРТ-001» и зарядного устройства.

а



б

Рис. 1. Общий вид калориметрической установки (а) и схематическое изображение калориметра (б), где 1 – стакан; 2 – сердечник магнитной мешалки; 3 – крышка, 4— воронка, 5— датчик температуры, 6— нагреватель, 7 — клеммы для подключения к блоку питания.

В калориметрический стакан с двойными стенками (1) помещают сердечник магнитной мешалки (2) и закрывают пластмассовой крышкой (3), которая имеет три отверстия: одно — для воронки (4), второе — для

датчика температуры (5) и третье — для нагревателя (6). Отверстия в крышке снабжены зажимами, позволяющими надежно закреплять на необходимой высоте нагреватель и датчик температуры. Высота крепления нагревателя и датчика температуры устанавливается таким образом, чтобы во время проведения эксперимента сердечник магнитной мешалки не задевал за них при вращении.

Калориметрическая установка может работать в ручном режиме записи показаний или с использованием подключенного системного блока персонального компьютера. При работе в ручном режиме температура, которая в процессе опыта высвечивается на экране прибора «ЭКСПЕРТ—001», записывается ***в заранее подготовленную таблицу*** (см. пример шаблона таблицы на рис.3) ***в отчете по лабораторной работе***.

График в координатах температура (*T, K*) – время (*τ, c*) строится на миллиметровой бумаге (см. рис.2). График необходим для определения величин ΔT_1 и ΔT_2, используемых далее в расчетах экспериментальной величины энтальпии реакции нейтрализации. От аккуратности и точности постоения графика будет зависеть величина погрешности искомой величины – энтальпии нейтрализации.

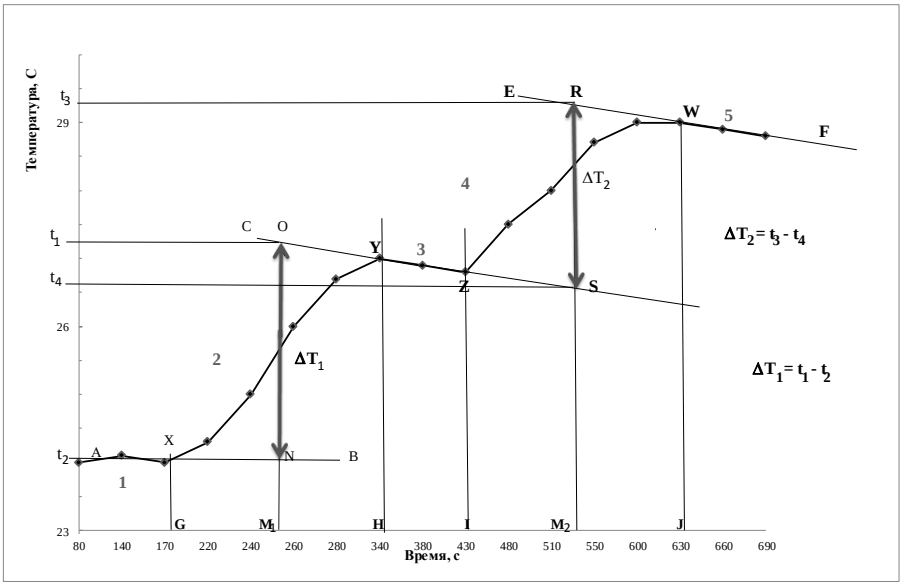


Рис.2. Примерный вид графика для реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Подготовка калориметра к работе

1. Опыт по определению тепловых эффектов химических реакций начинают с определения «***температурного хода***» калориметрической системы (это необходимо для учета обмена теплотой с окружающей средой). Для этого в калориметрический стакан наливают с помощью двух мерных колб на 100 и на 50 мл **150 мл 0,4 М** раствора ***HCl***. Затем небольшим количеством дистиллированной воды колбы ополаскивают, а раствор выливают также в калориметр.

2. ***В калориметрический стакан*** опустите ***сердечник*** магнитной мешалки, включите блок питания установки и, с помощью ручки регулировки вращения магнитной мешалки, добейтесь оптимальной скорости ее вращения, при которой сердечник не должен задевать стенки стакана и датчики, а глубина воронки на поверхности раствора не должна превышать примерно 1,5 см.

3. На приборе «ЭКСПЕРТ-001» нажмите и удерживайте в течение 2 сек. кнопку «**ВКЛ**» (рис. 3), при этом начнет светиться его дисплей.

4. Кнопками «←» или «→» выберите режим «**ТЕРМОМЕТР».**

Рис.3. Клавиатура блока управления прибора «ЭКПЕРТ-001»

5. Для определения «теплового хода» калориметра нажмите кнопку «**ИЗМ**», а на экране при этом появится время в секундах и температура в ℃. Записывайте показания каждые 60 сек в течение 5 минут в таблицу 3 отчета (участок АВ на рисунке 2). Как правило, на этом участке колебания температуры незначительны. ***Подготовьте для таблицы с экспериментальными данными примерно 1 альбомную страницу формата А4 в Вашем отчете.***

Таблица 3.

Участок 1 (АХ) на рис.2. Определение «теплового хода» калориметра. В стакане только HCl. Запись через **60 сек.**	τ, с	0	60	120							
	T, C										
Участок 2 (XY). Разогрев системы в ходе реакции после добавления КОН. Запись каждые **5 сек**.	τ, с										
	T, C										
Участок 3 (XZ). Охлаждение, запись через **60 сек** в течение 5 минут.	τ, с										
	T, C										
Участок 4 (ZW). Нагрев установки для определения теплового значения калориметра. Замеры через **30 секунд**.	τ, с										
	T, C										
Участок WF. Охлаждение, запись через **60 сек** в течение 5 минут	τ, с										
	T, C										

6. Затем отмерьте с помощью мерного циллиндра ***12 мл 6 М раствора КОН*** и влейте аккуратно с помощью воронки в калориметрический стакан ***при работающей*** мешалке и ***сразу же записывайте пока-***

зания через каждые 5 секунд (**участок XY)**. После прекращения быстрого роста температуры записывайте данные по температуре еще 5 минут через каждые 60 секунд (**Участок XZ** на рисунке 2).

7. Затем определите тепловое значение калориметра, для этого ***не отключая прибор,*** нажмите клавишу «Ф2» (рис. 3). На экране дисплея будет видно время нагрева установки в секундах (отсчет будет идти в обратном порядке) и на блоке питания загорится зеленая лампочка. Данные необходимо записывать каждые 30 секунд. (**Участок ZW** на рисунке 2).

8. После окончания нагрева лампочка погаснет (нагрев отключится автоматически) и необходимо записывать данные еше 5 минут через каждые 60 секунд. (**Участок WF** на рисунке 2).

9. Выключите прибор «ЭКСПЕРТ— 001» нажав клавишу «**ОТКЛ**».

10. Постройте график в координатах время *(τ, с*) – температура (*T, K*) (см. ***в качестве примера*** рис.2). Экспериментальные точки должны быть ***отчетливо видны*** на графике.

11. Определите на основании графика величины изменения температур ΔT_1 (соответствует реакции нейтрализации) и ΔT_2 (соответствует процессу нагревания калориметра со всем содержимым. Для этого необходимо касательную **AX** экстраполировать вправо – получим прямую **AB**, а касательную **YZ** продолжить вправо и влево – получим прямую **CD**. Касательную по экспериментальным точкам **WF** экстраполируем влево – получим прямую **EF.** Из точек перегиба **X** и **Y,** соответствующих начальному и конечному времени реакции опускают перпендикуляры на ось времени (ось x) – точки **G** и **H**. Найдите середину отрезка **GH** – точка $\mathbf{M_1}$**.** Через точку $\mathbf{M_1}$ проводим вертикальную линию перпендикулярную оси времени до пересечения с линиями **AB** и **CD –** отрезок **ON,** величина этого отрезка равна изменению температуры (ΔT_1) калориметри-

ческой системы в результате реакции нейтрализации. Аналогичным способом находят величину ΔT_2, которая равна величине отрезка **SR** на рисунке 2.

Тепловой эффект химической реакции рассчитывают по формуле:

$$q = K \cdot \Delta T_1 \qquad (2.1)$$

где K — ***тепловое значение калориметра — это количество теплоты, которое необходимо для нагревания калориметра с его содержимым на 1 градус.***

Тепловое значение калориметра определяется экспериментально для каждой системы непосредственно после окончания реакции (**Участок ZW** на рисунке 2). Количество теплоты $q_{эл,}$ в Дж, сообщенное калориметрической системе с помощью электрического нагревателя вычисляется по формуле Джоуля: $q_{эл} = \frac{U^2 \cdot \Delta\tau}{R}$ *(2.2),*

где U — напряжение постоянного тока, подаваемого на нагреватель — 12В, R — электрическое сопротивление нагревателя (написано на каждом приборе), Ом; $\Delta\tau$ — время нагрева калориметра в секундах.

На основании полученного из графика значения ΔT_2 рассчитывают тепловое значение калориметра по формуле: $K = \frac{q_{эл}}{\Delta T_2}$ (2.3)

Подставив выражение для K в формулу (2.1), получаем значение теплового эффекта исследуемой реакции:

$$q = \frac{q_{эл.} \cdot \Delta T_1}{\Delta T_2} \qquad (2.4)$$

Для получения теплового эффекта реакции нейтрализации, измеренный тепловой эффект следует отнести к 1 моль вещества, т.е. разделить на количество молей (n) реагента, который взят в недостатке:

$$Q = \frac{q_{эл.} \cdot \Delta T_1}{\Delta T_2 \cdot n} \qquad (2.5)$$

Соответственно энтальпия химической реакции будет равна:

$$\Delta_r H = -Q \qquad (2.6)$$

Погрешность определения энтальпии реакции нейтрализации рассчитывают по уравнению:

$$П = \left| \frac{\Delta_r H^0_{\text{теор}} - \Delta_r H^0_{\text{практ}}}{\Delta_r H^0_{\text{теор}}} \right| \cdot 100\% \qquad (2.7)$$

***Задания и вопросы для подготоки отчета по лабораторной работе*:**

1. Запишите уравнения реакции нейтрализации в молекулярном и сокращенном ионно-молекулярном виде.

2. Рассчитайте количества веществ кислоты и основания, участвующих в реакции. Какие из веществ взяты в избытке/недостатке?

3. Укажите, экзо- или эндотермическим является процесс нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

4. Укажите погрешность в определении и объясните отклонение теоретической величины энтальпии от экспериментальной.

3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Теоретическая часть

Раздел физической химии, изучающий ***механизмы*** химических реакций и ***скорости*** их протекания, называют ***химической кинетикой.***

Механизмом химических реакций называется совокупность всех элементарных стадий реакции при переходе вещества из начального в конечное состояние. Например, для реакции

$$aA + вB \rightarrow aA' + вB' \rightarrow cAB \rightarrow pP\,, \qquad (3.1)$$

где А и В – реагенты; А’ и В’ – промежуточные соединения или интермедиаты; Р – продукт реакции; а, в, с, р – стехиометрические коэффициенты; установление механизма будет заключаться в определении всех возможных промежуточных соединений и элементарных стадий реакции при получении конечного продукта.

Молекулярность реакции равна общему числу частиц (молекул, радикалов, атомов), принимающих участие в элементарной реакции. Молекулярность всегда целочисленна и меньше либо равна **трем**. Различают ***моно-***, ***би-*** и ***тримолекулярные*** реакции.

а) ***Мономолекулярные реакции*** наблюдаются при распаде молекул, при цис-, транс-изомеризации, например: $C_2H_6 \xrightarrow{T,\ Kt-Ni} C_2H_4 + H_2$

б) ***Бимолекулярные реакции*** осуществляются путем столкновения двух частиц, например, в газовой фазе: $Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow Cl_2$

в) ***Тримолекулярные реакции*** наблюдаются при одновременном соударении трех молекул: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Тримолекулярные реакции встречаются редко, так как вероятность одновременного столкновения трех частиц достаточно мала.

Скорость химической реакции определяется как количество вещества (*n*, моль), превращенного (образовавшегося или распавшегося) в единицу времени (*t*, с), в единице реакционного пространства (*V*, л): $r_{ср} = \pm\frac{\Delta n}{\Delta t \cdot V}$. Для ***гомогенной реакции*** реакционным пространством является весь объем системы, тогда количество вещества в единице объема есть выражение молярной концентрации и можно сказать, что ***скорость гомогенной реакции*** определяется изменением концентрации реагентов или продуктов реакции за единицу времени: $r_{ср} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta t}$

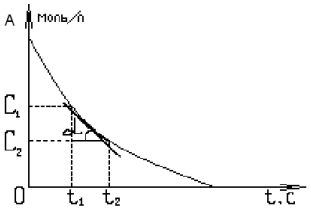
Примеры гомогенных реакций: $2SO_{2(газ)} + O_{2(газ)} \rightarrow 2SO_{3(газ)}$

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(ж)}$$

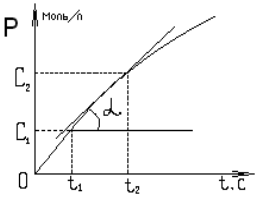
Изменение концентраций исходных веществ или концентраций продуков реакции в зависимости от времени можно представить графически: а) по изменению концентрации реагентов,

б) по изменению концентрации продуктов реакции.

Например, для реакции (3.1):



а



б

Рис. 4. Кинетические кривые (а) для реагента и (б) для продукта реакции 3.1

$\Delta t = t_2 - t_1 > 0$ $\quad$ $\Delta t = t_2 - t_1 > 0$

$\Delta C = C_2 - C_1 < 0$ $\quad$ $\Delta C = C_2 - C_1 > 0$

$\frac{\Delta C}{\Delta t} < 0$ $\quad$ $\bar{r}_{ср} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$ $\quad$ $\bar{r}_{ср} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$

Таким образом, в общем виде: $r_{ср} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta t}$, моль/л·с.

Истинная скорость (или скорость в точке) определяется как производная по концентрации от времени: $r = \pm\frac{dC}{dt}$

Для гетерогенных реакций, протекающих на границе раздела фаз, единицей реакционного пространства является площадь поверхности раздела фаз (*S*). Поэтому под ***скоростью гетерогенной реакции*** понимают изменение концентрации реагирующих веществ за определенный промежуток времени на единице поверхности раздела фаз. Примеры гетерогенных реакций: $Na_{(тв)} + H_2O_{(ж)} \rightarrow NaOH_{(раствор)} + 1/2H_{2(газ)}$ и

$Cu_{(тв)} + 4HNO_{3(конц.\ раствор)} \rightarrow Cu(NO_3)_{2\ (раствор)} + 2NO_{2\ (газ)} + 2\ H_2O_{(ж)}$

Скорость химической реакции зависит от многих факторов: природы вещества, концентрации реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора, давления (для реакций, протекающих в газовой фазе).

Изучением ***влияния концентрации на скорость химических реакций*** в растворах занимался Н.Н. Бекетов, в газовых фазах К. Гульдберг и Вааге. Ими и был впервые в 19 веке сформулирован – ***закон действующих масс*** (ЗДМ): скорость химической реакции пропорциональна про-

изведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях соответствующих им стехиометрических коэффициентов. Например, для

$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$ $\quad r = k \cdot C^2_{HI}$, где *k* – константа скорости химических реакций, не зависящая от концентрации, но зависящая от температуры и природы веществ. Смысл *k* можно понять, если приравнять концентрации реагирующих веществ к 1 моль/л, тогда r = k, поэтому ***константу скорости*** еще называют ***удельной скоростью***.

Однако, как было установлено позднее, вышеприведенная формулировка ***ЗДМ 19 века справедлива только для простых (элементарных) реакций***, протекающих в одну стадию.

Для сложных реакций, осуществляемых через ряд промежуточных стадий, ЗДМ имеет следующую формулировку:

Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.

Эти ***степени*** определяются ***только экспериментальным путем*** и они, ***как правило, не совпадают*** со стехиометрическими коэффициентами.

Например, для гомогенной реакции: $\boldsymbol{aA + bB \rightarrow pP}$, когда *a, b, p* – стехиометрические коэффициенты, кинетическое уравнение скорости реакции согласно современной формулировке **Закона действующих масс (ЗДМ)** будет иметь следующий вид: $\boldsymbol{r = k \cdot C_A^{\alpha} \cdot C_B^{\beta}}$, где *k* – константа скорости химической реакции, α и β – показатели степени. Эти показатели ***степени*** называют ***порядком реакции*** по соответствующему компоненту, например, по компонентам А и В. Сумма порядков по отдельным компонентам называется ***суммарным (общим) порядком реакции.***

Таким образом, ***порядок реакции –*** это степень, в которой концентрация компонента входит в кинетическое уравнение скорости. Порядок

реакции может быть числом положительным, отрицательным, дробным и нулевым.

Закон действующих масс для гомогенных реакций (т. е. протекающих в пределах одной фазы), но не являющихся элементарными записывают следующим образом, например:

$NH_{3(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow NH_4^+$, $\qquad r = k_2 \cdot C^{\alpha}(NH_3) \cdot C^{\beta}(H^+)$

Применение **Закона действующих масс к гетерогенным реакциям** имеет свою особенность: концентрация твердой фазы не входит в кинетическое уравнение скорости. Однако реакция протекает на поверхности раздела фаз и время протекания реакции будет зависеть от степени измельчения твердой фазы.

Влияние температуры на скорость химической реакции

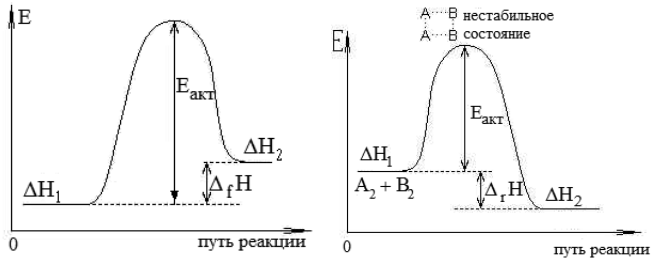
При повышении температуры для большинства химических превращений характерно увеличение скорости реакции.

Из физики известно, что при повышении температуры средняя кинетическая энергия молекул газа возрастает. В 1889 г. Сванте Аррениус выдвинул предположение, что прежде чем вступить в реакцию, частицы должны получить некоторое минимальное количество энергии, чтобы перейти из одного химического состояния в другое. Таким образом, была предложена теория активных соударений, согласно которой не все молекулы могут вступать в реакции, а только те, которые обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средним значением энергии. Именно этот избыток энергии носит название ***энергии активаци*** **-** это минимальная избыточная энергия, которую надо сообщить одному молю вещества, чтобы его молекулы могли вступить в химическую реацию. Единицей измерения энергии активации является кДж.

Рассмотрим модельную реакцию: $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$

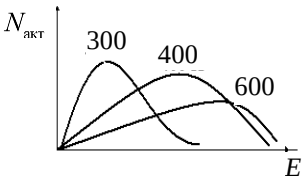
$$A - A + B - B \rightarrow 2AB$$

При столкновении только те молекулы будут химически взаимодействовать, которые обладают некоторым избытком энергии выше средней. На рисунках приведены энергетические диаграммы ***экзо- (а)*** и ***эндотермической (б)*** реакций.



а ***б***

Исходя из распределения Максвелла–Больцмана (распределение частиц по энергии или скоростям в зависимости от температуры) число активных молекул можно рассчитать по уравнению: $N_{\text{акт.частиц}} = N_{\text{А}} \cdot e^{-\frac{E}{\text{RT}}}$, где e = 2,718. Отсюда следует уравнение Аррениуса для зависимости константы скорости реакции от температуры: $\mathrm{k} = \mathrm{A} \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{\text{RT}}}$, где A – предэкспоненциальный множитель, который практически не зависит от температуры и учитывает стерический фактор; $E_{акт}$ – энергия активации;



R – универсальная газовая постоянная; T – температура в единицах Кельвина.

Таким образом, энергия активации зависит от природы взаимодействующих веществ и от типа реализуемой в них химической связи.

На практике для описания влияния температуры на скорость химической реакции также часто пользуются ***эмпирическим правилом Вант-Гоффа***: **с увеличением температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается приблизительно в 2 ÷ 4 раза.**

Если скорость реакции при начальной температуре (T_0) выражается как: $r_{To} = k_{To} \cdot C_1 \cdot C_2$, а при температуре на 10 градусов выше (T_0+10): $r_{To+10} = k_{To+10} \cdot C_1 \cdot C_2$, то отношение скоростей согласно правилу Вант-Гоффа:

$$\frac{r_{To+10}}{r_{To}} = \frac{k_{To+10}}{k_{To}} = \gamma$$

где γ – ***температурный коэффициент Вант-Гоффа***, он показывает, во сколько раз увеличилась скорость реакции при повышении температуры на каждые 10 градусов. Находят γ экспериментально.

Конечную скорость реакции можно также рассчитать по уравнению:

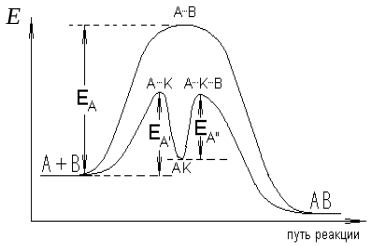
$$r_{конеч.} = r_{нач.} \cdot \gamma^{\frac{T_{конечная} - T_{начальная}}{10}}$$

Влияние катализатора на скорость химической реакции

Энергию активации (или потенциальный барьер) можно уменьшить, если использовать катализатор. **Катализатор** – вещество, ускоряющее реакцию, не входящее в стехиометрическое уравнение реакции и образующее с исходными веществами переходные комплексы с меньшими $E_{акт}$. Переходные комплексы затем распадаются с образованием продуктов и полным восстановлением (регенерацией) катализатора. ***Реакция*** с участием катализатора называется ***каталитической***.

Например, реакция А + В = АВ в присутствии катализатора (К) может протекать в две стадии: 1) А + К = АК и 2) АК + В = АВ + К.

Следует подчеркнуть, что катализатор направляет реакцию по другому пути, при этом каждая стадия характеризуется меньшей энергией активации $E'_A < E_A$ и $E''_A < E_A$.



Катализ бывает гомогенный, гетерогенный и ферментативный. Катализ является гомогенным, когда реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе (в одном агрегатном состоянии):

$$CH_3COOH_{aq} + C_2H_5OH_{aq} \xrightarrow{H+\ aq} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Гетерогенный катализ наблюдается в том случае, когда катализатор образует самостоятельную фазу, и каталитическая реакция протекает на поверхности катализатора: $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$.

Химическое равновесие

Многие химические реакции протекают не до конца, т.е. реагенты не полностью превращаются в продукты реакции, такие реакции называются ***обратимыми.*** Через некоторое время изменение концентраций реагентов прекращается. Химическая система в таких условиях находится в состоянии ***химического равновесия***.

Химическое равновесие **–** это такое термодинамическое состояние системы, при котором при неизменных параметрах системы количество реагирующих веществ остается неизменным.

Кинетическим условием химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакций. В общем случае ***обратимую*** реакцию можно представить следующим образом:

$$aA + вB \rightleftarrows cC + dD \qquad (3.2)$$

Состояние химического равновесия характеризуется ***константой равновесия, которая равна отношению произведений активностей продуктов реакции, в степенях их стехиометрических коэффициентов, к произведению активностей исходных веществ, также в степенях стехиометрических коэффициентов***: $K = \frac{a_C^{\,c} \cdot a_D^{\,d}}{a_A^{\,a} \cdot a_B^{\,b}}$, (3.3)

где a_A, a_B, a_C *и* a_D – термодинамические активности веществ.

Поскольку, на практике, активности молекул или ионов в растворе можно считать численно равными их молярным концентрациям. Например, для реакции $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$ выражение для константы имеет вид: $K = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COOH]}$, где $[CH_3COOH]$, $[CH_3COO^-]$, и $[H^+]$ – это концентрации компонентов в состоянии химического равновесия – ***равновесные концентрации.***

Если реакция протекает в газовой фазе, то концентрации можно заменить на парциальные давления (p) компонентов, например для реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$, выражение для константы равновесия будет иметь вид: $K = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}$.

Таким образом, K показывает соотношение констант скоростей прямой и обратной реакции, если $K > 1$, значит, равновесие смещено в сторону прямой реакции (в сторону образования продуктов), а если $K < 1$ – равновесие смещено в сторону обратной реакции (в сторону образования реагентов).

Энергия Гиббса и константа равновесия связаны между собой соотношением: $\Delta_r G^o = -RTlnK$.

Катализатор не влияет на смещение равновесия, так как он понижает $E_{акт}$ как прямой, так и обратной реакций, т. е. ускоряет как прямую, так и обратную реакцию в равной степени. Таким образом, ***катализатор ускоряет достижение равновесия***.

Состояние химического равновесия при постоянных параметрах системы (*C, P, T*) может сохраняться как угодно долго, но при изменении условий равновесие нарушается.

Действие различных факторов на смещение равновесия описывается **принципом Ле-Шателье.**

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается какое-либо внешнее воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, чтобы ослабить это воздействие.

Рассмотрим влияние различных параметров на смещение равновесия:

а) *Влияние изменения концентрации.* Увеличение концентрации исходных веществ приводит к смещению равновесия в сторону протекания прямой реакции и наоборот.

б) *Влияние изменения температуры.* Для ***эндотермических реакций*** увеличение температуры приводит к сдвигу равновесия в сторону прямой реакции (в сторону продуктов реакции или – Q), для экзотермической – в сторону обратной (исходных веществ или + Q).

в) *Влияние давления.* Сказывается только в том случае, когда реакция идет с участием газов и с изменением числа молей газов, например, для реакции: $\underbrace{2SO_{2(газ)} + O_{2(газ)}}_{3моль} \rightleftarrows \underbrace{2SO_{3(газ)}}_{2\ моль}$ увеличение давления приведет к смещению равновесия в сторону меньшего числа моль газов – к продуктам реакции.

3.2. Обучающие задачи

Условия задач данного раздела предполагают, что концентрации ис-

ходных веществ при различных температурах одинаковы.

Задача 1. Начальные концентрации N_2 и H_2 в реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ соответственно равны 1,5 моль/л и 2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 15 % H_2.

Решение. 1. Запишем константу равновесия данной реакции: $K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$.

2. Рассчитаем равновесные концентрации водорода, азота и аммиака. Начальная концентрация H_2 2 моль/л, а прореагировало его 15 %, найдем $C_{прор}$, составив пропорцию: 2 моль $\rightarrow$ 100%

$$\boldsymbol{x} \text{ моль} \rightarrow 15\%$$

тогда $\boldsymbol{x}$ = (2 моль/л×15%)/100% = 0,3 моль/л

$C_{прор}(H_2)$ = 0,3 моль/л

3. Найдем $C_{прор}(N_2)$, принимая во внимание, что согласно уравнению реакции 1 моль N_2 взаимодействует с 3 молями H_2, следовательно, $C_{прор}(N_2)$ будет в три раза меньше и составит 0,1 моль/л.

4. Рассчитаем $C_{прор}(NH_3)$, учитывая, что по уравнению реакции из 3 моль H_2 образуется 2 моль NH_3, то: 3 моль $H_2 \longrightarrow$ 2 моль NH_3

$$0{,}3 \text{ моль/л} \longrightarrow \boldsymbol{y} \text{ моль/л}$$

тогда $\boldsymbol{y}$ = (2 моль ×·0,3 моль/л)/ 3 моль = 0,2 моль/л

$C_{прор}(NH_3)$ = 0,2 моль/л

5. Исходя из уравнения, что $C_{равн} = C_{нач} - C_{прор}$, посчитаем равновесные концентрации реагентов и продукта:

$[H_2]$ = 2 моль/л – 0,3 моль/л = 1,7 моль/л

$[N_2]$ = 1,5 моль/л – 0,1 моль/л = 1,4 моль/л

$[NH_3]$ = 0,2 моль/л, так как $C_{нач}(NH_3)$ в начальный момент времени равна нулю.

6. Подставляем полученные значения в выражение для константы равновесия: $K = \frac{[0,2]^2}{[1,4][1,7]^3} = 0{,}005$. *Ответ.* K = 0,005.

Задача 2. Напишите кинетическое уравнение элементарной гомогенной реакции, схема которой: A + 2B = C, и определите, как изменится скорость реакции при увеличении концентрации: а) вещества *A* в 2 раза; б) вещества *A* в 3 раза и вещества *B* в 2 раза.

Решение:

Запишем кинетическое уравнение процесса: $r = k \cdot C_{\text{A}} \cdot C_{\text{B}}^2$.

а) Концентрация вещества А увеличилась в 2 раза и стала $2C_{\text{A}}$, а концентрация вещества В не изменилась. Запишем кинетическое уравнение для этого случая: $r' = k \cdot 2C_{\text{A}} \cdot C_{\text{B}}^2$.

Найдем отношение скоростей: $\frac{r'}{r} = \frac{k \cdot 2C_{\text{A}} \cdot C_{\text{B}}^2}{k \cdot C_{\text{A}} \cdot C_{\text{B}}^2} = 2$.

б) Концентрация вещества В увеличилась в 2 раза и стала $2C_{\text{B}}$, а концентрация вещества А – $3C_{\text{A}}$. Запишем кинетическое уравнение для этого случая: $r'' = k \cdot (3C_{\text{A}}) \cdot (2C_{\text{B}})^2$.

Найдем отношение скоростей: $\frac{r''}{r} = \frac{k \cdot 3C_{\text{A}} \cdot 4C_{\text{B}}^2}{k \cdot C_{\text{A}} \cdot C_{\text{B}}^2} = 12$.

Ответ: $r = k \cdot C_{\text{A}} \cdot C_{\text{B}}^2$; *а)* в 2 раза; *б)* в 12 раз.

Задача 3. При увеличении концентрации вещества *A* в 2 раза скорость реакции увеличилась в 3 раза. Определите порядок реакции по веществу *A*.

Решение:

В условии задачи не указан процесс, но указано, что на скорость реакции влияет только вещество *A*, поэтому кинетическое уравнение процесса: $r = k \cdot C_{\text{A}}^{\alpha}$ включает только концентрацию *A*.

По условию $\frac{r_2}{r_1} = 3$, одновременно $\frac{r_2}{r_1} = \frac{k \cdot (2C_{\text{A}})^{\alpha}}{k \cdot C_{\text{A}}^{\alpha}}$. Упростив выражение, получаем $\frac{r_2}{r_1} = \frac{(2C_{\text{A}})^{\alpha}}{C_{\text{A}}^{\alpha}} = 2^{\alpha}$. Тогда $\alpha = \log_2 3 = 1{,}6$.

Ответ: порядок реакции по веществу *A* равен 1,6.

Задача 4. В верхних слоях атмосферы происходит реакция превращение кислорода в озон: $3O_2 \rightarrow 2O_3$. Найдите отношение скорости расходования кислорода к скорости образования озона.

Решение:

По определению $r = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$. Согласно уравнению реакции: $2\Delta C_{O_2} = 3\Delta C_{O_3}$, $r_{O_2} = \frac{\Delta C_{O_2}}{\Delta \tau}$, $r_{O_3} = \frac{\Delta C_{O_3}}{\Delta \tau}$ и $\frac{r_{O_2}}{r_{O_3}} = \frac{\frac{\Delta C_{O_2}}{\Delta \tau}}{\frac{\Delta C_{O_3}}{\Delta \tau}} = \frac{\Delta C_{O_2}}{\Delta C_{O_3}} = \frac{3}{2}$.

Ответ: $r_{O_2} / r_{O_3} = 3/2$.

Задача 5. В таблице 4 приведены результаты экспериментального изучения реакции $2H_2S_{\,г} + O_{2\,г} = 2S_{\,к} + 2H_2O_{\,ж}$

Таблица 4.

	1	2	3	4
C_{H_2S}, моль/л	0,010	0,020	0,020	0,010
C_{O_2}, моль/л	0,0010	0,0010	0,0020	0,0005
r_{O_2}, моль/(л·мин)	0,0040	0,0160	0,0160	0,0040

Выразите результаты исследования в виде кинетического уравнения.

Решение:

В общем виде кинетическое уравнение этой реакции будет иметь вид $r = k \cdot C_{H_2S}^{\alpha} \cdot C_{O_2}^{\beta}$, где α – порядок реакции по H_2S, β – порядок реакции по O_2. Для нахождения порядка реакции по H_2S (α) выберем две точки, в которых концентрация H_2S различна, а концентрация O_2 постоянна и определим, как изменяется при этом скорость процесса. Таким образом, создадим ситуацию, в которой скорость реакции зависит только от концентрации H_2S. Выберем столбцы 1 (*r*) и 2 (r').

Концентрация сероводорода в этом случае увеличивается в 2 раза ($C'_{H_2S} = 2C_{H_2S}$), а скорость увеличивается в $\frac{0{,}0160}{0{,}004} = 4$ раза ($\frac{r'}{r} = 4$).

Запишем кинетическое уравнение реакции $r' = k \cdot (C'_{H_2S})^{\alpha} \cdot C_{O_2}^{\beta}$. Найдем отношение: $\frac{r'}{r} = \frac{k \cdot (C'_{H_2S})^{\alpha} \cdot C_{O_2}^{\beta}}{k \cdot (C_{H_2S})^{\alpha} \cdot C_{O_2}^{\beta}} = \frac{k \cdot (2C_{H_2S})^{\alpha} \cdot C_{O_2}^{\beta}}{k \cdot (C_{H_2S})^{\alpha} \cdot C_{O_2}^{\beta}} = 2^{\alpha}$

Из данных задачи $\frac{r'}{r} = 4$, то есть $2^{\alpha} = 4$, или $\alpha = \log_2 4 = 2$.

Аналогично поступим при расчете β. Выберем столбцы 2 (r') и 3 (r''). Можно использовать столбцы 1 и 4 (концентрация сероводорода в обоих случаях неизменна), $C''_{O_2} = 2C'_{O_2}$. $\frac{r''}{r} = 1$, то есть $\beta = \log_2 1 = 0$.

Таким образом, кинетическое уравнение имеет вид $r = k \cdot C_{H_2S}^2 \cdot C_{O_2}^0$ или $r = k \cdot C_{H_2S}^2$. Найдем значение константы скорости реакции. Из таблицы данных (столбец 1) используем значения скорости и C_{H_2S}: $0{,}004 = k \cdot 0{,}01^2$, откуда $k = 0{,}004 / 0{,}0001 = 40$ л/моль·мин.

Ответ: $r = 40 \cdot C_{H_2S}^2$.

Задача 6. Рассчитайте, во сколько раз возрастает скорость реакции $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ при повышении температуры от 20 до 30°С, если энергия активации равна 180 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость той же реакции при повышении температуры от 30 до 40°С?

Решение:

Поскольку концентрации исходных веществ одинаковы, ответом на вопрос «во сколько раз возрастет скорость реакции?» является отношение констант скоростей. Зависимость константы скорости от температуры отражает уравнение Аррениуса.

Составим систему двух уравнений Аррениуса для двух температур:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_{ак}}{RT_1} \quad (3.3) \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_{ак}}{RT_2} \quad (3.4)$$

Из этой системы уравнений рассчитаем отношение констант скоростей реакции, вычитая из уравнения (3.4) уравнение (3.3):

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln k_2 - \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} - (\ln A - \frac{E_a}{RT_1})$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1\cdot T_2}\right)$$

В уравнении Аррениуса значение температуры в единицах СИ, поэтому переведем данные в условии задачи значения температуры в Кельвина: T_1 = 20°С = 293 К, T_2 = 30°С = 303 К, T_3 = 40°С = 313 К.

Размерность универсальной газовой постоянной – Дж/моль·К, поэтому значение E_a = 180 кДж/моль = 180 000 Дж/моль.

$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{180000}{8{,}314}\left(\frac{303-293}{293\cdot 303}\right)$ = 2,44 $\frac{k_2}{k_1}$ = 11,5. Используя это же уравнение $\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1\cdot T_2}\right)$, рассчитаем соотношение констант при двух других температурах:

$\ln\frac{k_3}{k_2}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_3-T_2}{T_2\cdot T_3}\right)$ $\ln\frac{k_3}{k_2}=\frac{180000}{8{,}314}\left(\frac{313-303}{303\cdot 313}\right)$ = 2,28 $\frac{k_3}{k_2}$ = 9,8.

Ответ: Скорость реакции при повышении температуры от 20 до 30°С возрастает в 11,5 раз, при повышении температуры от 30 до 40°С — в 9,8 раз.

Задача 7. Как показали результаты эксперимента, энергия активации реакции разложения тиосерной кислоты равна 35,9 кДж/моль. При 30°С реакция проходит (тиосерная кислота разлагается практически полностью) за 45 с. Определите время прохождения той же реакции при 20° С.

Решение:

При равных концентрациях исходного вещества отношение скоростей реакции равно отношению констант скоростей: $\frac{r_1}{r_2}=\frac{k_1}{k_2}$.

Поскольку $r=-\frac{\Delta C}{\Delta t}$, то $\frac{r_1}{r_2}=\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}$. Таким образом $\frac{k_2}{k_1}=\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}$, и для нахождения времени прохождения реакции необходимо найти отношения констант скоростей.

Составим систему уравнений Аррениуса для двух температур и решим ее (см. предыдущий пример): $\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1\cdot T_2}\right)\cdot$ $\ln\frac{k_2}{k_1}=$

$=\frac{35900}{8{,}314}\left(\frac{303-293}{293\cdot 303}\right)=0{,}49$, то есть $\frac{k_2}{k_1}=1{,}63\cdot$ и $\ln\frac{k_2}{k_1}=\ln\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}$, следовательно, $\frac{k_2}{k_1}=\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}$. Так как Δt_2 известно, а Δt_1 необходимо рассчитать, то:

$\Delta t_1=\frac{k_2}{k_1}\Delta t_2$, отсюда Δt_1 = 73 с.

Ответ: При 20°С реакция пройдет за 73 с.

Задача 8. Константы скорости реакции превращения *цис*-бутена-2 в *транс*-бутен-2 при 390°С и 418°С равны, соответственно, $1{,}0\cdot10^{-6}$ и $1{,}7\cdot10^{-6}$ $с^{-1}$. Определите величину энергии активации этой реакции.

Решение:

Из системы уравнений Аррениуса для двух температур можно рассчитать энергию активации реакции: $\ln k_1=\ln A-\frac{E_a}{RT_1}$ $\ln k_2=\ln A-\frac{E_a}{RT_2}$

Вычтем одно уравнение из другого, чтобы «избавиться» от lnA:

$\ln k_2-\ln k_1=-\frac{E_a}{RT_2}-(-\frac{E_a}{RT_1})$ или $\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1})$, отсюда

$E_{акт}=8{,}314\ln(\frac{k_2}{k_1})\cdot\frac{T_2T_1}{T_2-T_1}$. С учетом: T_1 = 390°С = 663 К, T_2 = 418°С = 691 К.

Подставив численные данные, получаем:

$E_{акт}=8{,}314\cdot\ln(\frac{1{,}7\cdot10^{-6}}{1{,}0\cdot10^{-6}})\cdot\frac{691\cdot663}{691-663}=72183\,Дж/моль$

Ответ: E_a = 72,2 кДж/моль.

Задача 9. При введении в реакционную смесь катализатора (Kt) энергия активации реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ при 500°С уменьшилась с 200 до 60 кДж/моль. Во сколько раз возросла скорость реакции?

Решение:

Поскольку концентрации исходных веществ одинаковы, ответом на вопрос «во сколько раз возрастет скорость реакции?» является отношение констант скоростей. Связь константы скорости и энергии активации от-

ражает уравнение Аррениуса. Составим систему двух уравнений Аррениуса для различных значений энергии активации:

$k_1 = A_{\exp(-\frac{E_{a_1}}{RT})}$ – без Kt, $k_2 = A_{\exp(-\frac{E_{a_2}}{RT})}$ – в присутствии Kt.

Найдем отношение констант скоростей: $\frac{k_2}{k_1} = \exp\left[\frac{E_{a_1} - E_{a_2}}{RT}\right] =$

$= \exp\left[\frac{200000 - 60000}{(500 + 273) \cdot 8{,}314}\right]$ $\frac{k_2}{k_1} = \exp 21{,}78 = 2{,}9 \cdot 10^9$

Ответ: Скорость реакции возросла в $2{,}9 \cdot 10^9$ раз.

Задача 10. Как повлияет на равновесие следующих реакций:

1) $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2CO_{2(г)}$; $\Delta_r H^0 = -566$ кДж/моль
2) $N_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2NO_{(г)}$; $\Delta_r H^0 = 180$ кДж/моль
3) $CaCO_{3(к)} \rightleftarrows CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$; $\Delta_r H^0 = 179$ кДж/моль

а) ***повышение давления***; б) ***повышение температуры***?

Решение

1-я реакция. а) Протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа молей газов, т.е. к уменьшению давления в системе. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции (продуктов реакции). б) Так как реакция экзотермическая, т.е. протекает с выделением тепла, повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону обратной реакции (исходных веществ).

2-я реакция. а) Протекание реакции не сопровождается изменением числа молей газов и не приводит, следовательно, к изменению давления. В этом случае изменение давления не вызывает смещение равновесия. б) Так как реакция эндотермическая, т.е. протекает с поглощением тепла, повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции (продуктов).

3-я реакция. а) Протекание реакции в прямом направлении приводит к увеличению общего числа молей газов, т.е. к увеличению давления в си-

стеме. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону обратной реакции (реагентов).

б) Так как реакция эндотермическая, т.е. протекает с поглощением тепла, повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции (продуктов).

3.3. Вопросы для самоконтроля

1. Понятие о скорости химической реакции.
2. Закон действующих масс в применении к гомо- и гетерогенным реакциям.
3. Что такое молекулярность реакции?
4. Что такое порядок реакции? Как он определяется?
5. Для каких реакций порядок и молекулярность совпадают, для каких – нет?
6. Понятие о сложных реакциях (параллельных, последовательных, радикальных).
7. Влияние на скорость реакции температуры. Правило Вант-Гоффа.
8. Понятие об энергии активации. Уравнение Аррениуса.
9. Катализ: гомо-, гетерогенный. Влияние катализатора на энергию активации химического превращения.
10. Принцип Ле-Шателье в применении к гомо- и гетерогенным химическим равновесным системам.

3.4. Домашнее задание № 2

Задание 1. В замкнутом сосуде объемом 1 л при 100°С смешали 2 моль N_2, 2 моль O_2 и 0,2 моль NO. Рассчитайте равновесный состав смеси, который установился в результате реакции: $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, если К = 0,009. Рассчитайте $\Delta_r G^o$.

Задание 2. Вычислите, во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры от 120 до 150°С, если температурный коэффициент Вант-Гоффа равен 3.

Задание 3. Для реакции, указанной в вашем варианте (табл. 5), запишите кинетические уравнения скоростей прямой и обратной реакций.

Задание 4. Запишите термохимическое уравнение реакции (см. Ваш вариант таблица 5) и предложите условия для смешения равновесия в сторону продуктов реакции (рассмотрите влияние *C*, *P*, *T*).

Таблица 5.

№ варианта	Уравнение реакции	№ варианта	Уравнение реакции
1	$Fe_2O_{3(тв)}+3CO_{(г)}\leftrightarrow 2Fe_{(тв)}+3CO_{2(г)}$	11	$CH_{4(газ)}+CO_{2(газ)}\leftrightarrow 2CO_{(газ)}+2H_2$
2	$C_{(графит)}+O_{2(г)}\leftrightarrow CO_{2(г)}$	12	$PCl_{5(г)}\leftrightarrow PC1_{3(г)}+Cl_2$
3	$2SO_{2(г)}+2H_2O_{(г)}+O_{2(г)}\leftrightarrow 2H_2SO_{4(ж)}$	13	$2CH_{4(г)}\leftrightarrow C_2H_{2(г)}+3H_{2(г)}$
4	$4NH_{3(г)}+3O_{2(г)}\leftrightarrow 2N_{2(г)}+6H_2O_{(ж)}$	14	$NH_{3(г)}+HCl_{(г)}\leftrightarrow NH_4CI_{(к)}$
5	$SO_{2(г)}+Br_{2(г)}+2H_2O_{(г)}\leftrightarrow 2HBr_{(г)}+H_2SO_{4(ж)}$	15	$CO_{2(газ)}+C_{(графит)}\leftrightarrow 2CO_{(газ)}$
6	$2F_{2(г)}+2H_2O_{(ж)}\leftrightarrow 4HF_{(г)}+O_{2(г)}$	16	$4HCl_{(газ)}+O_{2(газ)}\leftrightarrow 2Cl_{2(газ)}+2H_2O_{(aq)}$
7	$N_{2(г)}+3H_{2(г)}\leftrightarrow 2NH_{3(г)}$	17	$Fe_2O_{3(к)}+3H_{2(г)}\leftrightarrow 2Fe_{(к)}+3H_2O_{(г)}$
8	$S_{(т)}+2N_2O_{(г)}\leftrightarrow SO_{2(г)}+2N_{2(г)}$	18	$H_2S_{(г)}+3O_{2(г)}\leftrightarrow 2SO_{2(г)}+2H_2O_{(г)}$
9	$Fe_2O_{3(тв)}+3C_{графит}\leftrightarrow 2Fe_{(тв)}+3CO_{газ}$	19	$2NO_{(г)}+O_{2(г)}\leftrightarrow 2NO_{2(г)}$
10	$CO_{(г)}+H_2O_{(г)}\leftrightarrow CO_{2(г)}+H_{2(г)}$	20	$2A1_{(тв)}+3H_2O_{(г)}\leftrightarrow A1_2O_{3(тв)}+3H_{2(г)}$

3.5. Лабораторная работа № 3. Кинетика химических реакций

Цель работы. Изучение влияния различных факторов на скорость реакции разложения тиосерной кислоты и химическое равновесие.

Растворы: 1М $Na_2S_2O_3$, 2 М H_2SO_4.

Оборудование: фигурная пробирка, пробирка-трубочка, штатив-подставка, термостат, секундомер, 2 мерные колбы на 50 мл с пробками, мерные стаканы на 50 мл, бюретки для растворов $Na_2S_2O_3$, H_2SO_4, мерные пипетки на 3 и 5 мл, насосы-дозаторы Фингера, стеклограф или маркер для стекла.

Опыт 1. **Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции**

Так как тиосерная кислота неустойчива, ее получают непосредственно в эксперименте при взаимодействия серной кислоты с тиосульфатом натрия:

$$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3 \quad (3.4)$$

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S\downarrow \quad (3.5)$$

Реакция (3.4) протекает практически мгновенно, поэтому концентрация тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$ определяется по исходной концентрации тиосульфата натрия, с учетом изменения объема реакционной смеси (вследствие добавления воды и серной кислоты).

Нерастворимая в воде сера выделяется в виде мелкодисперсных частиц, что проявляется сначала в появлении бело-голубой опалесценции, а затем бело-желтое помутнение усиливается. Время от начала реакции (сливания компонентов) до появления опалесцирующей окраски раствора (выделение серы в коллоидно-дисперсном состоянии) зависит от концентрации реагентов.

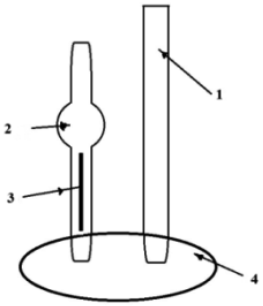


Рис.5. Прибор для определения скорости реакции: 1 – пробирка-трубочка; 2 – фигурная пробирка; 3 – темно-синяя полоса на пробирке; 4 – штатив.

Опыты по изучению кинетики химической реакции проводятся в фигурной пробирке (рис. 5), на стенке которой имеется вертикальная синяя полоса на прозрачном фоне. В ходе протекания реакции раствор постепенно мутнеет и через некоторое время цветная полоска сквозь раствор не просматривается. Отсчет времени реакции проводится **от момента сливания** и перемешивания растворов и **до момента исчезновения** цветной полоски. В этом случае

можно считать, скорость реакции будет зависеть только от концентрации тиосерной кислоты: $r = k'C^{\alpha}_{S_2O_3^{2-}}$, где $k' = k \cdot C^{\beta}_{H_2O} \cdot C^{\gamma}_{H^+}$, поскольку остальные реагенты присутствуют в большом избытке. Логарифмирование этого уравнения дает уравнение прямой: $\ln r = \ln k' + \alpha \cdot \ln C_{S_2O_3^{2-}}$ в координатах $\ln r - \ln C_{S_2O_3^{2-}}$, а тангенс угла наклона этой прямой к оси $\ln C_{S_2O_3^{2-}}$ равен порядку реакции по тиосерной кислоте.

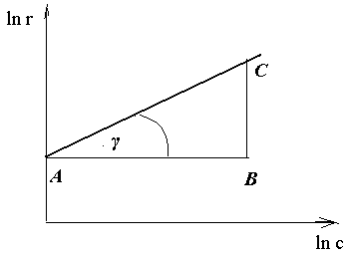


Рис 6. График для определения порядка реакции по компоненту.

Порядок выполнения опыта 1:

1. Приготовьте **из 1М** раствора **тиосульфата натрия 50 мл 0,2М** раствора. *Раствор для проведения опыта необходимо готовить непосредственно перед выполнением эксперимента, так как он неустойчив и быстро разлагается на свету.* Для приготовления раствора используйте мерную колбу на 50 мл**.** Подпишите ее стеклографом или маркером для стекла. ***При домашней подготовке*** рассчитайте какой объем 1М раствора тосульфата потребуется взять для приготовления 50 мл 0,2М раствора.

2. Приготовьте из **2М** раствора **серной кислоты 50 мл 0,2 М** раствора. Для приготовления раствора используйте мерную колбу на 50 мл. Обязательно подпишите ее стеклографом или маркером для стекла. ***При домашней подготовке*** рассчитайте какой объем 2М раствора H_2SO_4 потребуется отмерить для приготовления 50 мл 0,2М раствора.

3. Подготовьте чистые пробирки – фигурную и пробирку-трубочку (рис. 5) и три мерные пипетки обемом 5 мл для отбора реагентов. ***Для каждого раствора должна быть отдельная пипетка!***

4. С помощью пипеток налейте в фигурную пробирку 3 мл 0,2 М приготовленного раствора $Na_2S_2O_3$, а в пробирку трубочку – 3 мл 0,2 М приготовленного раствора серной кислоты. Быстро перелейте раствор серной кислоты в фигурную пробирку с раствором тиосульфата натрия. В момент сливания растворов включите секундомер и перемешайте раствор пробиркой трубочкой, опустив ее 2–3 раза до дна фигурной пробирки. Вытащите пробирку трубочку из раствора.

Наблюдайте ***через раствор*** за синей полосой на фигурной пробирке. В момент, когда синяя полоса ***исчезнет***, остановите секундомер. Время опыта занесите в табл. 6.

Фигурную пробирку и пробирку трубочку тщательно промойте и ополосните дистиллированной водой.

5. Повторите опыт, как описано в пункте **4,** с концентрацией $Na_2S_2O_3$ меньшей в 2 раза. Для этого в фигурную пробирку перенесите пипеткой 1,5 мл раствора тиосульфата натрия и 1,5 мл дистиллированной воды. Объем серной кислоты возьмите так же 3 мл. Результаты опыта занесите в табл. 6.

6. Повторите эксперимент, как описано в пункте **4,** с концентрацией $Na_2S_2O_3$ в 3 раза меньшей. Для этого возьмите 1 мл 0,2М раствора $Na_2S_2O_3$, 2 мл дистиллированной воды и 3 мл серной кислоты. Результаты опыта занесите в табл. 6.

7. Эксперимент, описанный в пункте **4,**. повторите еще раз, уменьшив концентрацию $Na_2S_2O_3$ в 4 раза. Для этого в фигурную пробирку перенесите пипеткой 0,75 мл раствора тиосульфата натрия, 2,25 мл дистиллированной воды и 3 мл серной кислоты. Результаты опыта занесите в табл. 6.

В отчете также укажите температуру, при которой выполняли эксперимент.

Таблица 6.

Температура, _____ ^{0}C								
№	Объем растворов, мл			$C(Na_2S_2O_3)$ моль/л	$\ln C_{H_2S_2O_3}$	Δτ, с	$\frac{1}{\Delta\tau}$	$\ln\frac{1}{\Delta\tau}$
	0,2M $Na_2S_2O_3$	H_2O	0,2M H_2SO_4					
1	3	0	3					
2	1,5	1,5	3					
3	1	2	3					
4	0,75	2,25	3					

Вопросы и задания к опыту 1:

1. Напишите уравнения реакций получения и разложения тиосерной кислоты.

2. На основе данных таблицы 6 постройте график в координатах $\ln\frac{1}{\Delta\tau} - \ln C_{H_2S_2O_3}$ при постоянной температуре. ***Выбирайте масштаб таким образом, чтоб экспериментальные точки и прямая проходила через все поле графика, от этого будет зависеть точность определения порядка реакции.***

3. Определите по графику порядок реакции разложения тиосерной кислоты

Опыт 2. **Определение энергии активации реакции разложения тиосерной кислоты**

Экспериментальное определение ***энергии активации*** реакции проводят путем изучения зависимости константы скорости реакции от температуры. Логарифмирование уравнения Аррениуса приводят к виду: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$. Таким образом, при построении графика в координатах: $\ln k$ — $1/T$, угловой коэффициент (тангенс угла наклона) будет равен – $\frac{E_a}{R}$.(рис. 7). Так как, при постоянных концентрациях реагентов, *константа скорости* и *скорость* реакции прямо пропорциональны друг другу, следовательно, энергию активации химической реакции можно определить графически из зависимости $\ln r$ от 1/T.

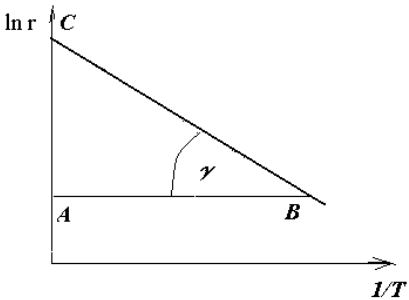


Рис. 7. График для определения энергии активации реакции.

Для удобства определения координат точек по оси 1/T их численные значения следует умножать на постоянный множитель 1000 и строить график в координатах $\ln\frac{1}{\Delta\tau} - \frac{1000}{T}$.

Порядок выполнения опыта 2:

1. ***При комнатной температуре.*** С помощью пипеток налейте в фигурную пробирку 1,5 мл 0,2М раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, приготовленного ***в опыте 1*** и 1,5 мл воды; в пробирку-трубочку – 3 мл приготовленного ***в опыте 1*** раствора серной кислоты. Перелейте раствор серной кислоты в фигурную пробирку и перемешайте его пробиркой трубочкой, опустив ее 2–3 раза до дна фигурной пробирки. В момент сливания растворов включите секундомер, отметьте время исчезновения синей полоски и запишите его в таблицу 7.

2. ***При 30 °C и тех же концентрациях, что и в предыдущем пункте.*** Налейте в фигурную пробирку 1,5 мл 0,2М раствора $Na_2S_2O_3$ и 1,5 мл воды, а в пробирку-трубочку 3 мл раствора H_2SO_4. Поместите пробирки в термостат, нагретый до ~30°C на 5-7 мин. Не вынимая фигурную пробирку из термостата, перелейте в нее раствор из пробирки-трубочки и перемешайте. Одновременно включите секундомер и отметьте время исчезновения видимости синей полоски. Температуру и время запишите в таблицу 7.

3. Повторите эксперимент пункта 2 при температурах 40 и 50°C. Занесите результат в табл. 7.

Таблица 7.

№	t, °C	T, K	1000/T, K^{-1}	$\Delta\tau$, с	$\frac{1}{\Delta\tau}$ $с^{-1}$	$\ln\frac{1}{\Delta\tau}$
1.						
2.						
3.						
4.						

Вопросы и заданияк опыту 2:

1. На основе данных таблицы 7 постройте график в координатах $\ln\frac{1}{\Delta\tau}-\frac{1000}{T}$. Почему график неудобно строить в координатах $\ln\frac{1}{\Delta\tau}-\frac{1}{T}$?

2. Определите по графику энергию активации реакции разложения тиосерной кислоты.

4. РАСТВОРЫ

4.1. Способы выражения концентраций растворов

4.1.1.Теоретическая часть

Растворами называются гомогенные термодинамически устойчивые системы, состоящие из двух и более компонентов. Если система – двухкомпонентный раствор, то одним из компонентов будет ***растворитель***, другим – ***растворенное вещество***. Причем растворителем будет являться тот компонент, агрегатное состояние которого не меняется при образовании раствора. Наиболее распространенные растворители – это H_2O, бензол, спирты, ацетон и пр.

Образование растворов представляет собой сложный физико-химический процесс, при котором наблюдается взаимодействие между частицами растворенного вещества и воды (как растворителя). Как следует из химической теории растворения, разработанной М.В. Ломоносовым и Д.И. Менделеевым, ионы растворенной в воде соли гидратированы, т.е. окружены гидратной оболочкой, согласно уравнению:

$$KA + xH_2O \rightarrow K^+(H_2O)_k + A^-(H_2O)_a,$$

где КА – условное обозначение средней соли; K^+, A^- – катион и анион соответственно; *k, a* – координационные числа полной гидратации, показывающие число молекул воды, координированных вокруг катиона и аниона.

Важной характеристикой раствора является его концентрация. Существует несколько способов выражения концентрации растворенного вещества.

Массовая доля растворенного вещества

Массовая доля (символ *C*% или ω%, безразмерная величина) равна отношению массы данного компонента в растворе к общей массе этого раствора (смеси). Выражается как в долях единицы, так и в процентах и рассчитывается по формуле: $C\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V\rho} \cdot 100$,

где *C*% – массовая доля вещества в растворе, выражена в %; $m_{\text{в-ва}}$ – масса вещества (единица – кг или г); $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора (кг или г); *V* – объем раствора ($м^2$, л или мл); ρ – плотность раствора (кг/л или г/мл).

Молярная концентрация вещества

Моль – это такое ***количество вещества***, которое содержит столько формульных единиц, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C. Символ количества вещества – ***n***; количество вещества *B* записывается как *n*(B), например, $n(KMnO_4)$ = 0,1 моль. Это понятие относится к любым реальным частицам (моль атомов, моль молекул, моль электронов и т.д.) и к любым условным частицам, участвующим в химических реакциях.

Молярная масса вещества **B** ***обозначается символом*** **M(B)** – это масса одного моля вещества. Молярную массу находят как отношение массы вещества ***m*** к количеству вещества ***n*** в молях: $M(B) = \frac{m}{n(B)}$.

Единицей молярной массы в СИ является кг/кмоль, на практике чаще используют г/моль, например, M(Fe)=55,847 г/моль, M(Cl_2) = 70,91 г/моль, M(H_2SO_4)= 98 г/моль.

Молярная концентрация $C_{\mathbf{B}}$ – это отношение количества вещества **В** в молях – n(B) к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$ в литрах, т.е. количество вещества в молях, находящееся в литре раствора: $C_{\text{B}} = \dfrac{n(\text{B})}{V} = \dfrac{m}{\text{M(B)} \cdot V}$.

Например, C(HBr) = 0,1 моль/л, $C(H^+)$ = $0{,}25 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Устаревшее обозначение молярной концентрации: М, например, 0,1 М, эта запись означает, что $C_{\text{B}} = 0{,}1$ моль/л.

Моляльная концентрация раствора

Моляльная концентрация вещества **В** в растворе (символ C_{M}, единица измерения моль/кг) – это отношение количества растворенного вещества к массе растворителя, выраженному в килограммах, т.е. количество вещества, содержащееся в килограмме растворителя:

$$C_{\text{M}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{растворителя}}} = \frac{m_{\text{в-ва,г}}}{\text{M(B)} m_{\text{растворителя,кг}}};$$

$$m_{\text{растворителя}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{растворенного в-ва}}.$$

При смешении растворов одного вещества с разными концентрациями ***<u>суммируются</u>*** массы и количества растворенного вещества, а также массы растворов:

Раствор №1		Раствор №2		Раствор №3
$m_{\text{в-ва 1}}$		$m_{\text{в-ва 2}}$		$m_{\text{в-ва 3}}$
$n_{\text{в-ва 1}}$	+	$n_{\text{в-ва 2}}$	=	$n_{\text{в-ва 3}}$
$m_{\text{р-ра 1}}$		$m_{\text{р-ра 2}}$		$m_{\text{р-ра 3}}$

<u>Не суммируются</u>**:** объемы и плотности растворов.

Приготовление раствора часто связано с разбавлением растворителем более концентрированного раствора.

При разбавлении изменяется масса раствора, но масса растворенного вещества остается неизменной.

Для того чтобы из более концентрированного раствора добавлением растворителя получить определенный объем менее концентрированного (разбавленного) раствора, надо найти связь между характеристиками этих растворов:

исходный ***концентрированный раствор***		***разбавленный раствор,*** который надо получить
$V_{\text{конц.}}$		$V_{\text{разб.}}$
$\rho_{\text{конц.}}$	*Добавили воды* →	$\rho_{\text{разб.}}$
$\omega_{\%\text{ конц.}}$		$\omega_{\%\text{разб.}}$

Очевидно, что масса растворенного вещества одна и та же:

$$m_{\substack{\text{в-ва} \\ \text{в р-ре}}} = \frac{\omega_{\%\text{конц}} \cdot V_{\text{конц}} \cdot \rho_{\text{конц}}}{100\%} = \frac{\omega_{\%\,\text{р азб}} \cdot V_{\text{р азб}} \cdot \rho_{\text{р азб}}}{100\%}.$$

Получаем следующую формулу для расчета объема при разбавлении раствора:

$$\omega_{\%\text{конц}} \cdot V_{\text{конц}} \cdot \rho_{\text{конц}} = \omega_{\%\,\text{р азб}} \cdot V_{\text{р азб}} \cdot \rho_{\text{р азб}}$$

4.1.2. Обучающие задачи

Задача 1. Сколько граммов хлорида натрия и какой объем воды следует взять для приготовления 80 г 5%-ного раствора?

Решение:

Известна массовая доля растворенного вещества, поэтому выразим его массу (m_{NaCl}) через массовую долю:

$\omega_{\%} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$, откуда $m_{\text{NaCl}} = \frac{\omega_{\%} \cdot m_{p-ра}}{100\%} = \frac{5 \cdot 80}{100} = 4г$ $m_{p-ра} = 80г$,

$m_{H_2O} = 80 - 4 = 76г$, $\rho_{H_2O} = 1г/см^3$, $m_{H_2O} = V \cdot \rho_{H_2O}$, отсюда объем воды $V_{H_2O} = 76мл$

Ответ: Следует взвесить 4 г NaCl и отмерить 76 мл воды.

Задача 2. В 100 г воды растворили 7 граммов хлорида натрия. Рассчитайте мольную долю вещества в растворе.

Решение:

Из определения мольной доли $\chi = \frac{n_{\text{вещества}}}{n_{\Sigma}}$ следует, что необходимо найти количество растворенного вещества и общее количество вещества раствора. Количество вещества раствора равно сумме количества растворенного вещества и количества растворителя.

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{7}{58,5} = 0,12 моль \qquad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100}{18} = 5,56 моль \qquad \chi_{\text{NaCl}} = \frac{0,12}{5,56 + 0,12} = 0,021$$

Ответ: Мольная доля хлорида натрия 0,021.

Задача 3. Вычислите массовую долю растворенного вещества в 5,5 М растворе гидроксида натрия (ρ = 1,20г/см^3).

Решение:

Так как речь идет об одном и том же растворе, то, очевидно, что количество (и масса) растворенного вещества одни и те же.

Выразим массу растворенного вещества через известную концентрацию: $m_{\text{в–ва}} = M \cdot C \cdot V(\text{л})$, тогда искомая концентрация:

$$\omega_{\%} = \frac{m_{\text{в–ва}}}{m_{\text{р–ра}}} \cdot 100\% = \frac{M \cdot C \cdot V(\text{л}) \cdot 100\%}{V(\text{мл}) \cdot \rho(\text{г}/\text{см}^3)}$$

Однако следует учесть, что объемы выражены в разных единицах. Учитывая, что 1 л = 1000 мл, получаем:

$$\omega_{\%} = \frac{M \cdot C \cdot V(\text{мл}) \cdot 100\%}{V(\text{мл}) \cdot 1000 \cdot \rho(\text{г}/\text{см}^3)} = \frac{M \cdot C}{10 \cdot \rho(\text{г}/\text{см}^3)}\%.$$

Отсюда массовая доля гидроксида натрия в растворе:

$\omega_{\%} = \frac{5,5 \cdot 40}{1,2 \cdot 10} = 18,3\%$ ($M_{\text{NaOH}} = 40 г/моль$).

Ответ: 18,3%.

Задача 4. Смешали 100 г 20% и 50 г 32% раствора некоторого вещества. Какова массовая доля вещества в полученном растворе?

Решение:

раствор №1	раствор №2
$m_{\text{р–ра1}} = 100$ г	$m_{\text{р–ра2}} = 50$ г
$\omega_{\%_1} = 20\%$	$\omega_{\%_2} = 32\%$

смешали и получили раствор №3, в котором

$m_{\text{в–ва3}} = m_{\text{в–ва1}} + m_{\text{в–ва2}}$ и $m_{\text{р–ра3}} = m_{\text{р–ра1}} + m_{\text{р–ра2}}$

Масса растворенного вещества в растворе 1 равна:

$$m_{\text{в–ва1}} = \frac{m_{\text{р–ра1}} \cdot \omega_{\%_1}}{100\%} = \frac{100\,\text{г} \cdot 20\%}{100\%} = 20\,\text{г},$$

в растворе №2: $m_{\text{в–ва2}} = \frac{50\ \text{г} \cdot 32\%}{100\%} = 16\ \text{г}$,

и концентрация раствора №3:

$$\omega_{\%_{\text{в–ва3}}} = \frac{(20\ г + 16\ г)}{100\ г + 50\ г} \cdot 100\% = \frac{36}{150} \cdot 100\% = 24\%$$

Ответ: $\omega_{\%} = 24\%$.

Задача 5. Какой объем концентрированной (92%) серной кислоты плотностью 1,824 г/см^3 при 20°С необходим для приготовления 1 л аккумуляторной кислоты (26%) плотностью 1,186 г/мл при той же температуре?

Решение:

$\omega_{\%\text{конц}} = 92\%$	$\omega_{\%\ \text{разб}} = 26\%$
$\rho_{\text{конц}} = 1{,}82 г/см^3$	$\rho_{\text{разб}} = 1{,}19 г/см^3$
$V_{\text{конц}} - ?$	$V_{\text{разб}} = 1000 мл$

Масса вещества сохраняется при разбавлении. Выразим массу растворенного вещества: $m_{\text{в–ва}} = \frac{m_{\text{р–ра}} \cdot \omega_{\%}}{100\%} = \frac{V_{\text{р–ра}} \cdot \rho_{\text{р–ра}} \cdot \omega_{\%}}{100\%}$, поэтому $\omega_{\%\text{конц}} \cdot \rho_{\text{конц}} \cdot V_{\text{конц}} = \omega_{\%\,\text{разб}} \cdot \rho_{\text{разб}} \cdot V_{\text{разб}}$. Следовательно, объем концентрированного раствора H_2SO_4:

$$V_к = \frac{\omega_{\%\text{разб}} \cdot \rho_{\text{разб}} \cdot V_{\text{разб}}}{\omega_{\%\text{конц}} \cdot \rho_{\text{конц}}} = \frac{26\,\% \cdot 1{,}19 \cdot 1000}{92\% \cdot 1{,}82} = 185 мл.$$

Ответ: Объем концентрированного раствора 185 мл.

4.1.3. Вопросы для самоконтроля

1. Основные понятия: раствор, растворенное вещество, растворитель.
2. Основные способы выражения концентраций растворов: массовая доля, молярная концентрация, титр, моляльная концентрация раствора.
3. Как из концентрированного приготовить разбавленный раствор?

4.1.4. Домашнее задание № 3

Задание 1. Рассчитайте массу соли и объем воды, необходимые для получения 250 мл раствора с заданной молярной концентрацией C_B, моль/л (см. задание Вашего варианта в табл. 8).

Задание 2. Рассчитайте массовую долю (в %) и моляльную концентрацию раствора из задания1.

Таблица 8.

Номер варианта	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Заданное соединение	KCN	$CoCl_2$	Na_2SiO_3	NH_4Cl	Na_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	$CuSO_4$	CH_3COOK	NH_4CN	FeI_2
C_B, моль/л	0,5	1	0,3	1,5	0,6	3	0,4	1,2	1,1	0,9
ρ, г/мл	1,12	1,09	1,05	1,24	1,13	1,32	1,1	1,17	1,19	1,15
Номер варианта	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**
Заданное соединение	$ZnSO_4$	$Cr(MnO_4)_3$	$AlBr_3$	K_2SO_3	Na_3AsO_4	$CuCl_2$	$Na_2S_2O_3$,	KNO_2	$NiSO_4$	Na_2S
C_B, моль/л	1,4	0,5	1,6	0,45	1,9	0,8	0,04	1,7	1,3	0,26
ρ, г/мл	1,22	1,29	1,25	1,11	1,3	1,12	1,04	1,2	1,21	1,05

4.2. Электролитическая диссоциация. Равновесия в водных растворах слабых и сильных электролитов. Буферные растворы

4.2.1. Теоретическая часть

Электролитами называют вещества, которые в растворенном (или расплавленном) состоянии проводят электрический ток. Теория Аррени-

уса объясняет электропроводность растворов тем, что электролиты под действием полярных молекул растворителя диссоциируют на ионы. Эта способность электролитов к диссоциации на ионы служит мерой силы данного электролита. При растворении в полярных растворителях формульные единицы многих веществ практически полностью распадаются на ионы. Такие вещества называются сильными электролитами (NaCl, Na_2SO_4, HCl, KOH и др.). Однако, электролитическая диссоциация многих других веществ в аналогичных условиях не доходит до конца. Процесс оказывается обратимым, причем равновесие наступает при распаде на ионы лишь небольшой части формульных единиц, находящихся в растворе. Вещества подобного рода называются слабыми электролитами (CH_3COOH, H_2CO_3, NH_4OH и др.). Отношение числа формульных единиц, диссоциированных на ионы, к суммарному числу диссоциированных и недиссоциированных частиц называют **степенью электролитической диссоциации (α)**, которую измеряют либо в долях единицы, либо в процентах: $\alpha = \frac{\text{число формульных единиц,распавшихся на ионы}}{\text{общее число формульных единиц,растворенного вещества}} \cdot 100\%$

Рассмотрим процесс электролитической диссоциации в разбавленном растворе слабого электролита, например, уксусной кислоты:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+.$$

Согласно закону действующих масс, скорость диссоциации CH_3COOH выражается уравнением $r_1 = k_1 \cdot C(CH_3COOH)$, а скорость обратной реакции-ассоциации $r_2 = k_2 \cdot C(CH_3COO^-) \cdot C(H^+)$.

В растворе быстро устанавливается равновесие между процессами диссоциации и ассоциации, т.е. скорости прямой и обратной реакции будут равны: $r_1 = r_2$ или $k_1 \cdot [CH_3COOH] = k_2 \cdot [CH_3COO^-] \cdot [H^+]$.

Преобразование последнего уравнения позволит выразить константу равновесия реакции диссоциации следующим образом:

$$K_{\text{дис}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\left[CH_3COO^-\right] \cdot \left[H^+\right]}{\left[CH_3COOH\right]}.$$

Для растворов слабых бинарных электролитов Оствальд установил взаимосвязь между константой диссоциации ($K_{\text{дис}}$), степенью диссоциации (α) и молярной концентрацией раствора (C_B).

Рассмотрим эту взаимозависимость на примере диссоциации уксусной кислоты. Полагая, что количество диссоциированных молекул кислоты и, следовательно, концентрация каждого из образовавшихся ионов H^+ и CH_3COO^- в момент установления равновесия в системе равны $[H^+] = [CH_3COO^-] = C_B \cdot \alpha$. Тогда равновесная концентрация недиссоциированных молекул будет равна $[CH_3COOH] = C_B - C_B \cdot \alpha = C_B \cdot (1 - \alpha)$. Подставив эти значения концентраций ионов и молекул в уравнение константы равновесия реакции диссоциации CH_3COOH, получим:

$$K_{\text{дис}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\left[CH_3COO^-\right] \cdot \left[H^+\right]}{\left[CH_3COOH\right]} = \frac{C_B \cdot \alpha \cdot C_B \cdot \alpha}{C_B \cdot (1-\alpha)}.$$ Откуда: $K_{\text{дис}} = \frac{C_B \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)}$.

Это уравнение является математическим выражением **закона разведения Оствальда**. Поскольку степень диссоциации у слабых электролитов мала, то можно пренебречь этой величиной в знаменателе как слагаемым (им нельзя пренебречь в числителе как множителем). Тогда $K_{\text{дис}} \approx C_B \cdot \alpha^2$ или $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_B}}$.

Закон разведения Оствальда формулируется следующим образом: степень диссоциации слабых бинарных электролитов обратно пропорциональна корню квадратному из их молярной концентрации.

При увеличении концентрации раствора слабого электролита степень диссоциации уменьшается, стремясь к нулю; при бесконечно большом разведении, наоборот, степень диссоциации достигает своего максимального значения.

В результате диссоциации кислот и оснований в водных растворах образуются ионы H^+ и OH^-. Концентрацию ионов водорода в растворе описывают с помощью **водородного показателя: pH = – lg*C*(H^+).**

Аналогично определяют pOH через концентрацию ионов: OH^-:

pOH = – lg*C*(OH^-).

Произведение равновесных концентраций ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ в разбавленных водных растворах постоянная величина, которая называется **ионным произведением воды**: $K_в = [H^+]\cdot[OH^-]$ и также обозначают K_w от английского «water» или немецкого «Wasser».

При комнатной температуре $K_в$ равно 10^{-14}, тогда pH + pOH = 14.

Зависимость $K_в$ от температуры дана в Приложении.

Для приблизительной оценки величины pH растворов используют кислотно-основные индикаторы. **Индикаторы** – это вещества, которые при изменении концентрации ионов водорода изменяют окраску.

Индикатор	Окраска		pH-диапазон изменения окраски
	в форме кислоты	в форме основания	
Метиловый оранжевый	красная	желтая	3,2 ÷ 4,4
Фенолфталеин	бесцветная	розовая	8,2 ÷ 10,0

pH буферных систем. Механизм связывания H^+ и OH^-

Растворы с определенным значением pH, сохраняющимся при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи, называются **буферными растворами.**

Буферные растворы I типа (кислотные) состоят из слабой кислоты и хорошо растворимой соли этой кислоты и сильного основания.

Таблица 9. Примеры буферных систем

№	Состав буферной системы I типа	Название буферной системы I типа
1	$H_2CO_3 + NaHCO_3$	гидрокарбонатная
2	$CH_3COOH + CH_3COOK$	ацетатная
3	$C_6H_5COOH + C_6H_5COOK$	бензойная

4	$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	гидрофосфатная

Буферные растворы 2 типа (основные) состоят из слабого основания и хорошо растворимой соли этого основания и сильной кислоты, например, аммиачная буферная система имеет состав: $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$.

Соотношение компонентов в буферных системах может быть от ***0,1 до 10.***

Расчет pH буферных систем кислотного типа, например, бензойная буферная система: C_6H_5COOH и C_6H_5COOK. Слабый электролит – кислота - диссоциирует обратимо:

$$C_6H_5COOH \rightleftarrows C_6H_5COO^- + H^+ \qquad (4.1)$$

и выражение для константы равновесия (константы диссоциации слабой кислоты (acid)) имеет вид:

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-] \cdot [H^+]}{[C_6H_5COOH]}, \text{ отсюда } [H^+] = K_a \cdot \frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]}.$$

Однако, в буферном растворе также присутствует сильный электролит – соль бензоат калия - C_6H_5COOK, которая диссоциирует полностью с образованием одноименного иона $C_6H_5COO^-$:

$$C_6H_5COOK \rightarrow C_6H_5COO^- + K^+ \qquad (4.2)$$

Присутствие одного и того же (одноименного) аниона ***подавляет диссоциацию слабого электролита***, смещая равновесие его диссоциации (4.1) в сторону недиссоциированных молекул слабой кислоты. На этом основании можно допустить, что $[C_6H_5COOH] \cong C_{исх.к\text{-}ты}$, а $[C_6H_5COO^-] = \alpha \cdot C_{соли}$. Но т.к. $\alpha \approx 1$, тогда $[C_6H_5COO^-] \cong C_{соли}$.

Подставив сделанные допущения в выражение для $[H^+]$, получим: $[H^+] = K_a \cdot \frac{C_{к\text{-}ты}}{C_{соли}}$. Прологарифмировав последнее уравнение и умножив его на «-1»: $-\lg[H^+] = -\lg K_a - \lg \frac{C_{кислоты}}{C_{соли}}$, *получим*: $\overline{pH = pK_a - \lg \frac{C_{кислоты}}{C_{соли}}}$ - уравнение для расчета pH в кислотных буферных растворах.

Рассмотрим **вывод уравнения для расчета pH буферной системы** основно́го типа на примере аммиачного буферного раствора. Диссоциация слабого основания протекает по уравнению: $NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ и выражение для константы равновесия (константы диссоциации слабого основания (basic)) имеет вид:

$$K_в = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]}, \quad отсюда: [OH^-] = K_в \cdot \frac{[NH_3 \cdot H_2O]}{[NH_4^+]}$$

Присутствие в растворе сильного электролита NH_4Cl позволяет получить избыток ионов NH_4^+ в растворе: $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$, которые подавляют диссоциацию слабого электролита $NH_3 \cdot H_2O$, смещая равновесие его диссоциации в сторону недиссоциированных молекул слабого основания. Таким образом, можно допустить, что:

$[NH_3 \cdot H_2O] \cong C_{\text{исх.основания}}$, $[NH_4^+] \cong \alpha \cdot C_{\text{соли}}$, но т.к. $\alpha \approx 1$, тогда $[NH_4^+] \cong C_{\text{соли}}$.

Используя сделанные допущения и выразив $[OH^-]$ получим: $[OH^-] = K_B \cdot \frac{C_{осн.}}{C_{соли}}$.Прологарифмируем последнее уравнение, взяв логарифм с обратным знаком:

$$-\lg[OH^-] = -\lg K_B - \lg\frac{C_{осн.}}{C_{соли}}, \quad \text{получим } pOH = pK_B - \lg\frac{C_{осн.}}{C_{соли}}.$$

Выразим pH: pH =14 – pOH и запишем уравнение расчета pH для буферных растворов основно́го типа: $pH = 14 - pK_B + \lg\frac{C_{осн.}}{C_{соли}}$

Таким образом, pH буферных растворов 1 и 2 типов определяется соотношением концентраций кислоты и соли или основания и соли, и не зависят от разбавления, поскольку при разведении раствора концентрация каждого компонента уменьшается в одинаковое число раз, а их соотношение остается неизменным.

Механизм буферного действия, т.е. работа буферного раствора по поддержанию постоянства pH, связан со способностью буферной системы связывать ионы H^+ и OH^- в слабые электролиты.

Так, в ***системах 1 типа*** при добавлении ***небольших количеств щелочи***: $C_6H_5COOH + \underline{\boldsymbol{OH^-}} = C_6H_5COO^- + \underline{\boldsymbol{H_2O}}$,

т.е. ионы OH^-, полученные при диссоциации сильного основания, связываются в слабый электролит H_2O и pH остается практически неизменным.

При добавлении ***сильной кислоты***:

$$C_6H_5COO^- + \underline{H^+} = \underline{\boldsymbol{C_6H_5COOH}},$$

т.е. ионы H^+, полученные при диссоциации сильной кислоты, связываются в слабую кислоту и pH также практически не изменяетя.

В буферных ***системах 2 типа*** при добавлении сильной кислоты работает осно́вная компонента буферной системы:

$$NH_3 \cdot H_2O + \underline{\boldsymbol{H^+}} = NH_4^+ + \underline{\boldsymbol{H_2O}},$$

таким образом ионы H^+, полученные при диссоциации сильной кислоты, связываются в воду.

При добавлении сильного основания работает солевая компонента:

$$NH_4^+ + \boldsymbol{OH^-} = \boldsymbol{NH_3 \cdot H_2O},$$

т.е. ионы OH^-, полученные при диссоциации сильного основания, связываются в слабое основание.

Таким образом, связывая H^+ и OH^- в слабые электролиты, буферные системы сохраняют значение pH практически постоянным.

Буферный раствор с любым нужным pH можно приготовить смешением рассчитанных объемов растворов кислоты (основания) и соли, желательно равных концентрации. ***Соотношение компонентов*** буферного раствора должно находиться в интервале **от 0,1 до 10.**

Расчет pH с учетом ионной силы раствора

Для точного расчета pH раствора необходимо использовать величину активности ***a(H^+)*** ионов водорода: $pH = -\lg a_{H^+}$, где $a_{H^+} = f_{H^+} \cdot [H^+]$, а f_{H^+} – коэффициент активности ионов водорода.

Для растворов, концентрация которых C ≤ 10^{-2} моль/л можно учесть взаимодействие ионов, используя коэффициент активности *f*, величина которого зависит от ионной силы раствора μ.

$$\lg f_i = \frac{-0{,}5 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$ (строго для $\mu \le 0{,}01$M)

$$\lg f_i = -\frac{1}{2} z_i^2 \sqrt{\mu}$$ (приближенно).

Ионную силу раствора рассчитывают по уравнению: $\mu = \frac{1}{2}\sum C_i z_i^2$,

где C_i – концентрация иона *i*, а z_i – заряд иона *i*.

Если C >10^{-2} моль/л, то использование вышеприведенных уравнений для расчета коэффициента активности некорректно. Поэтому в растворах с концентрациями >10^{-2} М pH рассчитывают приближенно или используют справочные значения коэффициента активности.

4.2.2. Обучающие задачи

Задача 1. Определите pH раствора NaOH с C_B = 0,01 моль/л при комнатной температуре.

Решение. NaOH – сильный электролит, необратимо диссоциирующий в растворе на ионы: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$.

Вычислим pOH = –lg $C_B(OH^-)$ = – lg 10^{-2} = 2. Так как из ионного произведения воды pH + pOH = 14 следует, что pH = 14 – 2 = 12.

Ответ: pH = 12.

Задача 2. Определите pH 0,001 моль/л раствора HCN, если степень ее диссоциации 1 %.

Решение. Цианистоводородная кислота является слабым электролитом, следовательно, диссоциирует обратимо: $HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$.

$[H^+] = \alpha \cdot C_{HCN}$, где α – в долях, т.е. 0,01, а C_{HCN} – концентрация в моль/л.

Тогда $[H^+] = 0{,}01 \cdot 0{,}001 = 10^{-5}$ моль/л. pH = –lg 10^{-5} = 5.

Ответ: pH = 5.

Задача 3. Константа диссоциации аммиака в 0,01 моль/л растворе равна $1{,}85\cdot10^{-5}$. Запишите уравнение диссоциации этого электролита, определите его степень диссоциации, концентрацию гидроксидных ионов и pH раствора.

Решение: $NH_3\cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$, $[OH^-] = \alpha \cdot C_B$, используя сокращенное уравнение Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_B}} = \sqrt{\frac{1{,}85\cdot10^{-5}}{10^{-2}}} = \sqrt{1{,}85\cdot10^{-3}} = \sqrt{18{,}5\cdot10^{-4}} = 4{,}3\cdot10^{-2} = 0{,}043;$$

$$\left[OH^-\right] = \alpha\cdot C_B = 4{,}3\cdot10^{-2}\cdot1\cdot10^{-2} = 4{,}3\cdot10^{-4}\ \text{моль/л};$$

$$pOH = -\lg OH^- = -\lg 4{,}3\cdot10^{-4} = -(0{,}6335-4) = 3{,}3665;$$

$$pH + pOH = 14;\ pH = 14 - 3{,}3665 = 10{,}6335.$$

Ответ: 10,6335.

Задача 4. Рассчитайте pH буферного раствора, полученного при добавлении к 100 мл 0,5 М $NH_3\cdot H_2O$ 200 мл 0,3 М раствора NH_4Cl.

Решение:

В буферном растворе основного типа, протекают реакции:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \quad \text{и} \quad NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-.$$

pH этого раствора рассчитывается по уравнениям:

$pH = 14 - pK_{NH_3} + \lg\frac{n_o}{n_c}$. $pH = 14 - pK_{NH_3} + \lg\frac{C_o}{C_c}$

Рассчитаем, количество молей основания и соли, находящихся в полученной буферной системе: $n_{(NH_3)} = 0{,}1\cdot0{,}5 = 0{,}05$моля, $n_{(NH_4Cl)} = 0{,}2\cdot0{,}3 = 0{,}06$моля. Тогда $pH = 14 - 4{,}75 + \lg\frac{0{,}05}{0{,}06} = 9{,}171.$

Ответ: pH = 9,171.

Задача 5. Рассчитайте pH буферного раствора, в 1 л которого содержится 0,1 моль CH_3COOH и 0,2 моль CH_3COONa.

Решение:

В растворе практически необратимо диссоциирует ацетат натрия:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

а уксусная кислота как слабый электролит — обратимо:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Из справочных данных известно значение константы диссоциации уксусной кислоты: $K_д(CH_3COOH) = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COOH]} = 1{,}75\cdot10^{-5}$

Чтобы рассчитать pH, необходимо определить концентрацию H^+, для этого необхлдимо знать равновесные концентрации ацетат-аниона и уксусной кислоты.

Поскольку в растворе, кроме уксусной кислоты, содержится еще ацетат натрия, очевидно, что $[CH_3COO^-] \neq [H^+]$. Равновесная концентрация ацетат-аниона создается как уксусной кислотой, так и ацетатом натрия.

Но поскольку $K_д(CH_3COOH)$ мала, то при диссоциации уксусной кислоты лишь малая часть кислоты распадается на ионы, поэтому мы можем считать, что $[CH_3COO^-] = C_{CH_3COONa}$

Равновесная концентрация уксусной кислоты также создается и кислотой и ацетатом натрия, но равновесие взаимодействия ацетат-иона с водой существенно смещено в сторону исходных и потому мы можем считать, что $[CH_3COOH] = C_{CH_3COOH}\cdot$

Тогда в выражении для константы диссоциации мы можем заменить равновесные концентрации начальными:

$$K_д(CH_3COOH) = \frac{C_{CH_3COONa}\cdot[H^+]}{C_{CH_3COOH}} \quad \text{и} \quad [H^+] = K_д(CH_3COOH)\frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}$$

В данном случае: $[H^+] = K_д(CH_3COOH)\cdot\frac{0{,}2}{0{,}1} = 1{,}75\cdot10^{-5}\cdot2 = 3{,}5\cdot10^{-5}M$

и pH=4,46. *Ответ:* pH = 4,46.

Задача 6. Рассчитайте ионную силу и коэффициенты активности всех ионов в 0,002М Na_2SO_4.

Решение:

Запишем уравнение диссоциации соли: $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$.

Из этого уравнения видно, что $C_{Na^+} = 2C_{Na_2SO_4} = 0{,}004M$, $C_{SO_4^{2-}} = C_{Na_2SO_4} = 0{,}002\,M$. Рассчитаем ионную силу раствора: $\mu = 1/2 \cdot (0{,}004 \cdot 1^2 + 0{,}002 \cdot (-2)^2) = 0{,}006$ М.

Теперь рассчитаем коэффициенты активности ионов приближенно:

$$\lg f_{Na^+} = -\frac{1}{2} \cdot 1^2 \sqrt{0{,}006} = -0{,}0387, \quad f_{Na^+} = 10^{-0{,}0387} = 0{,}915.$$

$$\lg f_{SO_4^{2-}} = -\frac{1}{2} \cdot (-2)^2 \sqrt{0{,}006} = -0{,}155, \quad f_{SO_4^{2-}} = 10^{-0{,}155} = 0{,}70 \cdot$$

Ответ: μ = 0,006 М, $f_{Na^+} = 0{,}915$, $f_{SO_4^{2-}} = 0{,}70 \cdot$

4.2.3. Вопросы для самоконтроля

1. Общие понятия о сильных и слабых электролитах. Степень и константа диссоциации. Ионная сила раствора.
2. Закон разведения Оствальда для бинарных электролитов.
3. Ионное произведение воды. Понятие о pH, pOH.
4. Буферные растворы: расчет pH и механизм буферного действия.

4.2.4. Домашнее задание №4

Задание 1. Рассчитайте pH и pOH раствора (см. Ваш вариант в таблице 10)

Таблица 10

Номер варианта	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Электролит	KOH	HCl	NaOH	NH_3	HCN	H_2CO_3	$Ca(OH)_2$	CH_3COOH	NH_3	HI
Концентрация раствора, α	0,001	0,01	10^{-5}	0,01, α = 0,1	0,001, α = 1%	0,1, α = 0,01	10^{-3}	0,1, α = 0,1	0,0001, α = 1	0,1

Номер варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Электролит	$Zn(OH)_2$	$HMnO_4$	HBr	H_2SO_3	H_3AsO_4,	$Cu(OH)_2$	$H_2S_2O_3$,	KOH	$Ni(OH)_2$	H_2S
Концентрация раствора, α	0,1, α = 0,01	10^{-6}	10^{-2}	10^{-2}, α = 0,01	10^{-2}, α = 0,001	10^{-1}, α = 0,001	10^{-4}, α = 0,1	10^{-1}	10^{-2}, α = 0,001	10^{-4}, α = 0,01

Задание 2. Сколько мл 0,5 М раствора CH_3COONa надо добавить к 100 мл 2М раствора CH_3COOH, чтобы получить буферный раствор с pH=3,76?

Задание 3. Напишите уравнения диссоциации для а) газообразного и растворенного в воде HCl б) раствора H_2SO_4, в) расплава и раствора NaCl, г) кристаллического $NaNO_3$, д) раствора H_2S, е) водного раствора NH_3, ж) раствора $Ca(OH)_2$, з) растворов $KHSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $AlOHCl_2$. Сильными или слабыми электролитами являются рассматриваемые вещества? Запишите выражения для констант диссоциации там, где это разумно.

4.2.5. Лабораторная работа № 4. Электролитическая диссоциация. Буферные растворы

Цель работы: экспериментально определить pH водных растворов слабого электролита различной концентрации; по полученным данным рассчитать степень и константу диссоциации электролита; определить влияние одноименных ионов на процесс диссоциации; сравнить скорости взаимодействия металлов с растворами сильной и слабой кислот; изучить свойства буферного раствора основного типа.

Реактивы

Твердые вещества: NH_4Cl, CH_3COONa.

Растворы: 0,1 и 1 М CH_3COOH, 0,5 М NH_3; метиловый оранжевый, фенолфталеин.

*Оборудование: у*становка для измерения pH растворов (рис. 8), мерные колбы емкостью 50 мл, мерные пипетки на 5 мл, цилиндры на 25 мл, ***узкие*** стаканы объемом 50 мл, насос-дозатор «Finger», стеклограф или фломастер.

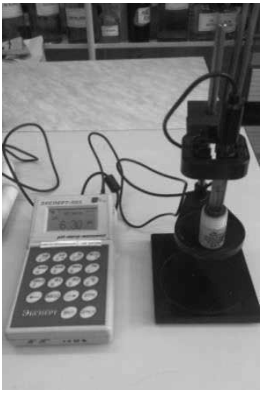


Рис.8. Установка для измерения pH растворов

Точное значение pH растворов определяют с помощью pH-метров. Действие pH-метра основано на измерении разности электродных потенциалов, возникающей в исследуемом растворе между стандартным электродом сравнения и электродом, чувствительным к концентрации ионов водорода. Для удобства работы оба электрода обычно объединяют в одном корпусе и полученную измерительную систему называют *стеклянным электродом.*

При подготовке к лабораторной работе **предварительно** рассчитайте теоретические значения pH растворов заданных концентраций, учитывая, что концентрация ионов H^+ в растворе уксусной кислоты равна концентрации ацетат-ионов CH_3COO^-. Так как степень диссоциации слабого электролита обычно мала, в приближенных расчетах равновесную концентрацию CH_3COOH можно считать равной исходной ($C_{исх}$). Тогда выраженияе для константы диссоциации уксусной кислоты можно записать так: $K_{Д(CH_3COOH)} = \frac{[H^+]^2}{C_{исх.}}$,откуда $[H^+] = \sqrt{C_{исх} \cdot K_д}$

Затем на основании экспериментальных значений pH рассчитайте равновесную концентрацию ионов H^+ по уравнению: $[H^+] = 10^{-pH}$,

степень диссоциации слабой кислоты: $\alpha_{кисл} = \frac{[H^+]}{C_{кисл}}$,а также константу диссоциации CH_3COOH: $K_Д = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$, где C — исходная молярная концентрация.

Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов при введении одноименных ионов изучается на примере процессов, происходящих в растворе уксусной кислоты при добавлении ацетата натрия:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

При добавлении хорошо растворимой соли (ацетата натрия), содержащей одноименные анионы, (CH_3COO^-) согласно принципу Ле Шателье, равновесие обратимой реакции диссоциациий уксусной кислоты смещается в сторону недиссоциированных молекул кислоты. Таким образом, происходит связывание свободных ионов H^+, что сопровождается увеличением значения pH раствора.

Опыт 1. Влияние концентрации уксусной кислоты на степень ее диссоциации

Ознакомьтесь с инструкцией по работе на приборе «Эксперт 001» в режиме pH-метра. Приготовьте мерные колбы, стаканчики и заранее подпишите их стеклографом в соответствии с заданными концентрациями.

Приготовление 0,01 М раствора CH_3COOH. Налейте примерно 20 мл 0,1 М раствора CH_3COOH в стаканчик на 50 мл. С помощью мерной пипетки и насоса-дозатора отберите из стаканчика необходимый (рассчитанный заранее) объем 0,1 М кислоты и перенесите его в мерную колбу на 50 мл. Добавьте дистиллированную воду до половины объема

мерной колбы и перемешайте раствор, затем доведите объем раствора до метки и перемешайте его, закрыв колбу пробкой.

Приготовление 0,001 М раствора CH_3COOH. Налейте примерно 10 мл ранее приготовленного 0,01 М раствора CH_3COOH в стаканчик на 50 мл. С помощью мерной пипетки и насоса-дозатора отберите из стаканчика необходимый объем 0,01 М кислоты и перенесите его в мерную колбу на 50 мл. Добавьте дистиллированную воду до половины объема мерной колбы и перемешайте раствор, затем доведите объем раствора до метки и перемешайте его, закрыв колбу пробкой.

Исходный 0,1 М раствор CH_3COOH и приготовленные 0,01 и 0,001 М растворы налейте в стаканчики на 50 мл примерно на 1/3 – 1/2 их объема (обратите внимание, чтобы электрод pH-метра был примерно на 2-3 см погружен в исследуемый раствор). Измерьте pH растворов CH_3COOH занесите данные в таблицу 11.

Таблица 11.

Концентрация CH_3COOH, моль/л	$pH^{*}_{теор.}$	$pH_{эксп.}$	$[H^+]_{экс}$	$\alpha_{экп}$	$K_{Д\ эксп}$	$K_{Д\ теор}^{**}$
0,1						
0,01						
0,001						

**Рассчитывается при домашней подготовке к лабораторной работе.*
***Выпишите из справочной таблицы, см. Приложения.*

Задания и вопросы при подготовке отчета по опыту 1:

1. Запишите уравнение диссоциации уксусной кислоты.
2. Рассчитайте теоретические значения pH растворов кислоты для предложенных концентраций и внесите данные в таблицу 11.
3. Сравните экспериментальные значения pH растворов с теоретическими. Дайте пояснения.
4. На основании экспериментальных данных pH рассчитайте $[H^+]_{экс,}$ степени и константу диссоциации уксусной кислоты в растворах различной концентрации.

5. Рассчитайте среднее значение $K_Д$ по экспериментальным данным и сравните его с теоретическим значением. Рассчитайте погрешность определения.

6. Сделайте вывод о характере зависимости степени и константы диссоциации уксусной кислоты от ее концентрации.

Опыт 2. Влияние одноименного иона на равновесие диссоциации слабого электролита

В две пробирки налейте примерно на 1/4 их объема 1 М раствора CH_3COOH. Добавьте по 1 капле индикатора метилового оранжевого и отметьте окраску полученных растворов. Одну из пробирок оставьте в качестве «свидетеля», а во вторую внесите небольшое количество кристаллов ацетата натрия (до изменения цвета раствора).

Вопросы и задания по опыту 2:

1. Отметьте, как изменился цвет индикатора в растворе, в который была добавлена соль, содержащая одноименный ион.

2. Запишите уравнения реакций диссоциации электролитов в сокращенной молекулярно-ионной форме.

3. Объясните причину изменения pH раствора уксусной кислоты после добавления соли, содержащей одноименный ион, используя выражение для константы диссоциации кислоты.

4. Сделайте вывод о влиянии добавления соли, содержащей CH_3COO^- на диссоциацию слабого электролита на основе принципа Ле Шателье.

5. Среди нижеперечисленных электролитов укажите те, pH растворов которых изменится (увеличится или уменьшится) при прибавлении одноименного **аниона**: а) HNO_3, б) CH_3COOH, в) H_3PO_4, г) NaCl, д) Na_3PO_4, е) NH_4Cl, ж) $CuSO_4$.

Опыт 3. Свойства ацетатного буферного раствора

1. В два стакана на 50 мл налейте ***примерно*** по 30 мл 2М растворов уксусной кислоты и ацетата натрия. Подпишите стаканы. Затем с помощью мерных цилиндров отмерьте по 25 мл растворов кислоты и соли,

для получения **50 мл буферного раствора**. Перенесите отмеренные объемы в стакан на 50 мл и перемешайте раствор стеклянной палочкой.

2. *Приготовление разбавленного в 10 раз буферного раствора.* С помощью мерной пипетки и насоса-дозатора отберите из стакана с буферным раствором (пункт 1) **заранее расчитанный объем** буферного раствора и перенесите его в мерную колбу на 50 мл. Добавьте дистиллированную воду до половины объема мерной колбы и перемешайте раствор, затем доведите объем раствора до метки и перемешайте его, закрыв колбу пробкой.

3. *Приготовление разбавленного в 50 раз буферного раствора.* Перелейте разбавленный в 10 раз буферный раствор в стакан на 50 мл. С помощью мерной пипетки и насоса-дозатора отберите из стакана необходимый объем раствора и перенесите его в мерную колбу на 50 мл. Добавьте дистиллированную воду до половины объема мерной колбы и перемешайте раствор, затем доведите объем раствора до метки и перемешайте его, закрыв колбу пробкой.

Измерение pH буферных растворов. В три стакана на 50 мл налейте исходный буферный раствор и растворы разбавленные в 10 и 50 раз примерно на 1/3 их объема (чтобы электрод pH-метра был примерно на 2-3 см погружен в исследуемый раствор). Измерьте pH раствора с помощью прибора «Эксперт-001» в режиме pH-метра. Результаты измерения pH занесите в таблицу 12.

Таблица 12

№	Раствор	$pH_{эксп}$	$К_{Д\ эксп}$	$К_{Д\ теор}$
1	Исходный буферный раствор			
2	Разбавление в 10 раз			
3	Разбавление в 50 раз			
	Среднее значение			

Задания и вопросы к опыту 3:

1. Рассчитайте при домашней подготовке к работе необходимые

объемы буферных растворов.

2. Рассчитайте среднее значение pH ацетатного буферного раствора и внесите в таблицу 12.

3. Рассчитайте по значению $pH_{эксп}$ константу диссоциации уксусной кислоты и сравните полученное значение с теоретическим. Дайте пояснения.

4. Объясните причину устойчивости pH буферных систем при разбавлении.

5. Объясните механизм буферного действия системы при добавлении небольшого количества сильной кислоты или щелочи. Приведите уравнения соответствующих реакций в сокращенной ионно-молекулярной форме.

4.3. Гидролиз растворов солей. Произведение растворимости

4.3.1. Теоретическая часть

Гидролиз солей – взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого образуется слабый электролит (слабая кислота или слабое основание) и накапливаются $H^+(H_3O^+)$ или OH^-, приводящие к изменению pH.

Гидролиз солей происходит лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации соли, способны образовывать с ионами воды ***малодиссоциированные*** соединения (слабые электролиты). Гидролизу подвергаются соли, образованные:

1) слабыми кислотами и сильными основаниями;

2) слабыми основаниями и сильными кислотами;

3) слабыми кислотами и слабыми основаниями.

Рассмотрим примеры всех трех случаев гидролиза.

1. Гидролиз соли Na_2CO_3, образованной сильным основанием и слабой кислотой.

Соль Na_2CO_3 образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой H_2CO_3 (см. Приложение), следовательно, будет подвергаться гидролизу по аниону CO_3^{2-}, а поскольку заряд аниона равен (2–) то стадий

гидролиза будет две. Катионы же Na^+ не принимают участия в реакции гиролиза, поскольку не образуют с водой слабого электролита.

Далее необходимо проверить растворима ли соль, гидролиз которой рассматривается (см. таблицу растворимости в Приложении). Хорошо растворимые соли являются сильными электролитами и, следовательно, диссоциируют практически полностью на ионы: $Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$.

Записываем ***1-ю ступень*** гидролиза при взаимодействии аниона с молекулой воды:

краткое ионно-молекулярное уравнение: $CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + \underline{\mathbf{OH^-}}$;

Итак, в результате гидролиза появляются «свободные» ионы OH^-, следовательно, среда в растворе соли будет щелочной и pH > 7.

Количественной характеристикой гидролиза солей служит константа гидролиза, которую записывают на основании краткого ионно-молекулярного уравнения 1-й ступени гидролиза: $K_{Г_1} = \dfrac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$.

Из уравнения **ионного произведения воды K_B = [H^+] [OH^-]** выразим [OH^-]: $[OH^-] = \dfrac{K_B}{[H^+]}$ и подставим в уравнение для $K_{Г_1} = \dfrac{[HCO_3^-]K_B}{[CO_3^{2-}][H^+]}$. Для того чтобы понять, что представляет собой величина $\dfrac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}][H^+]}$, запишем постадийно уравнения диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 и выражения для ее констант диссоциации K_a для 1-й и 2-й ступени (символ «а» в подстрочном индексе константы – это сокращение от англ. «acid» – кислота):

1-я ступень: $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ K_a(1-ой ступени) = $\dfrac{[HCO_3^-]\cdot[H^+]}{[H_2CO_3]}$;

2-я ступень: $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$ K_a(2-ой ступени) = $\dfrac{[CO_3^{2-}]\cdot[H^+]}{[HCO_3^-]}$.

Очевидно, что $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}][H^+]}$ есть не что иное, как $\frac{1}{K_a\text{(2-й ступени)}}$.

Следовательно, $K_{\Gamma_1} = \frac{[HS^-]K_B}{[S^{2-}][H^+]} = \frac{K_B}{K_{a_2}}$

Гидролиз по второй ступени протекает, как правило, в незначительной степени и заметного количества ионов OH^- не добавляет, поэтому в расчетах pH растворов многоосновных кислот достаточно учитывать только первую ступень гидролиза.

Константа гидролиза и степень гидролиза (***h***) связаны между собой соотношением: $K_г = \frac{h^2C}{1-h}$, или в случае ***h***<< 1: $K_г \approx h^2C$, тогда степень гидролиза можно расчитать по приближенному уравнению: $h \approx \sqrt{\frac{K_\Gamma}{C}}$.

2. Гидролиз соли $CuCl_2$, образованной слабым основанием и сильной кислотой.

Анионы хлора не принимают участия в реакции гидролиза, поскольку не образуют с водой слабого электролита. Так как заряд катиона меди равен «2+», то ступеней гидролиза будет также две. Водный раствор будет иметь кислую реакцию, так как взаимодействие ионов слабого основания Cu^{2+} с водой приведет к накоплению в растворе «свободных» протонов водорода и среда будет кислой pH< 7:

1-я ступень гидролиза:

краткое ионно-молекулярное уравнение: Cu^{2+}+HOH ⇄ $CuOH^+$+ $\underline{\boldsymbol{H^+}}$ и константа гидролиза: $K_{\Gamma_1} = \frac{[CuOH^+]K_B}{[Cu^{+2}][OH^-]} = \frac{K_B}{K_{b_2}}$

3. Гидролиз соли CH_3COONH_4, образованной слабым основанием и слабой кислотой.

В процессе гидролиза солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами, принимают участие оба иона. Гидролиз идет необратимо и водный раствор имеет реакцию, ***близкую к нейтральной***, так как образующиеся в результате уксусная кислота и гидроксид аммония – оба слабых электролиты почти равной силы.

Ионно-молекулярное уравнение:

$CH_3COO^- + NH_4^+ + HOH \rightarrow CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O$ и константа гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

4. Необратимый гидролиз. Если кислота и основание, образующие соль, оба являются очень слабыми электролитам, нерастворимыми или летучими веществами, гидролиз идет до полного разложения соли необратимо: $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

Управление процессом гидролиза

Поскольку процесс гидролиза является обратимым, следовательно, на основании принципа Ле-Шателье им можно управлять, изменяя концентрации реагирующих веществ, продуктов или температуру.

Так, разбавление раствора ведет к усилению гидролиза, а в концентрированных растворах процесс гидролиза протекает значительно слабее.

Влияние температуры на процесс гидролиза можно объяснить исходя из теплового эффекта процесса диссоциации воды. Так как реакция диссоциации воды эндотермическая, то повышение температуры ведет к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции, т.е. гидролиз усиливается.

Равновесия в растворах труднорастворимых электролитов. ПР

Насыщенным называют раствор, находящийся в равновесии с осадком растворяемого вещества. Для хорошо растворимых веществ ко-

личественной характеристикой равновесия «осадок ⇄ насыщенный раствор» является величина растворимости (часто выражается г на 100 г H_2O или моль/л раствора, но может быть выражена и в других единицах). ***Растворимость*** обозначается символом «***S***» от англ. «solubility».

Вещества, которые называют «***нерастворимые***», в малой степени могут растворяться в воде, и в этом случае, для малорастворимых веществ ионного строения необходимо учитывать, что в растворе будут находиться не формульные единицы, а ионы.

Рассмотрим растворение малорастворимой соли *AB*:

$$AB_{тв.} \rightleftarrows AB_{р\text{-}р} = A^{n+}_{aq} + B^{n-}_{aq},$$

где индекс «aq» означает «растворенный» или «акватированный», то есть находящийся в гидратной оболочке из молекул воды.

Поскольку процессы растворения являются равновесными процессами, следовательно, могут быть описаны константой равновесия. Концентрация труднорастворимого вещества $AB_{р\text{-}р}$ в таком растворе ничтожно мала, поэтому условно можно считать, что AB в растворе полностью диссоциировано. Тогда равновесие процесса: $AB_{тв.} \rightleftarrows A^{n+} + B^{n-}$ можно описать константой $K = [A^{n+}]\cdot[B^{n-}]$.

Концентрация соли AB в твердой фазе постоянна, поэтому произведение концентраций ионов $[A^{n+}]\cdot[B^{n-}]$ в насыщенном растворе малорастворимого электролита равно постоянной величине, которая называется **произведением растворимости (ПР)**. Значения ПР приводятся в справочниках (см. Приложения).

В общем виде для соли состава A_xB_y :

$$\mathbf{A_xB_{y\ тв} \rightleftarrows xA^{y+} + yB^{x-}} \qquad \textbf{и} \qquad \mathbf{ПР = [A^{y+}]^x[B^{x-}]^y},$$

причем стехиометрические коэффициенты в уравнения процесса — это степени при равновесных концентрациях соответствующих ионов в выражении для ПР.

Используя величину ПР, можно количественно характеризовать растворимость вещества — ПР связано с молярной концентрацией ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита.

Для упрощения расчетов с использованием ПР процессом гидролиза катионов и анионов обычно пренебрегают.

4.3.2. Обучающие задачи

Задача 1. Укажите, какова будет реакция среды в растворах солей и обоснуйте свою точку зрения, записав сокращенно-ионные уравнения:
а) $NaNO_2$; б) CsCl.

Решение:

а) В растворе нитрита натрия происходит необратимая диссоциация:

$$NaNO_2 \rightarrow Na^+ + NO_2^-$$

Так как нитрит-иону соответствует слабая азотистая кислота, нитрит-ион гидролизуется: $NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^-$.

Катиону Na^+ соответствует сильное основание NaOH, поэтому ион натрия не гидролизуется. Таким образом, в растворе нитрита натрия накапливаются «свободные» ионы OH^-, следовательно, среда раствора будет осно́вной (pH >7).

б) $CsCl \rightarrow Cs^+ + Cl^-$ Соль полностью диссоциирована на ионы. Соответствующая аниону Cl^- кислота HCl — сильная, следовательно, хлорид-ион не гидролизуется. Гидроксид цезия — сильное основание, следовательно так же катион цезия не гидролизуется. Таким образом, в растворе хлорида цезия ни катион, ни анион не вступают в реакцию гидролиза, pH раствора определяется собственной диссоциацией воды, следовательно, среда раствора будет нейтральной (pH=7) при 25^0C.

Задача 2. Рассчитайте pH в 0,05 М растворе $Pb(NO_3)_2$.

Решение:

В растворе нитрата свинца происходят процессы необратимой диссоциации: $Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2NO_3^-$. Из ионов ($Pb^{2+}$ и NO_3^-) только ионы свинца (II) способны вступать в реакцию гидролиза:

$Pb^{2+} + H_2O \rightleftarrows PbOH^+ + H^+$. Эта реакция и определяет pH раствора. Запишем выражение для константы гидролиза:

$$K_г = \frac{[PbOH^+]\cdot[H^+]}{[Pb^{2+}]}$$

Выразим константу гидролиза через известные константы. В Приложении приведены константы равновесия процесса ионизации $Pb(OH)_2$ (по двум ступеням):

$$K_{д1}(Pb(OH)_2) = \frac{[PbOH^+]\cdot[OH^-]}{[Pb(OH)_2]} = 9{,}55\cdot10^{-4}$$

$$K_{д2}(Pb(OH)_2) = \frac{[Pb^{2+}]\cdot[OH^-]}{[PbOH^+]} = 3{,}0\cdot10^{-8}$$

В выражении константы гидролиза и $K_{д2}(Pb(OH)_2)$ участвуют концентрации одних и тех же ионов ($PbOH^+$ и Pb^{2+}). Поэтому свяжем константу гидролиза именно с этой константой диссоциации. Для этого домножим числитель и знаменатель в выражении константы гидролиза на $[OH^-]$.

$$K_г = \frac{[PbOH^+]\cdot[H^+]}{[Pb^{2+}]}\cdot\frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{[PbOH^+]}{[Pb^{2+}]\cdot[OH^-]}\cdot\frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{1}$$

$$K_г = \frac{K_в}{K_{д2}(Pb(OH)_2)} = \frac{10^{-14}}{3\cdot10^{-8}} = 3{,}3\cdot10^{-7}$$

Выразим присутствующие в константе концентрации через равновесную концентрацию протонов $[H^+]$. Из уравнения реакции гидролиза видно, что $[PbOH^+] = [H^+]$ и равновесная концентрация ионов свинца (не вступивших в реакцию гидролиза): $[Pb^{2+}] = C - [H^+]$, где C — начальная концентрация соли. Подставив эти выражения в выражение для константы равновесия, получим:

$$3{,}3\cdot10^{-7} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$$

Поскольку величина $K_г$ мала, мы можем полагать, что $C - [H^+] \approx C = 0{,}05$ М и упростить уравнение до $[H^+] = \sqrt{K_г \cdot C}$,

$[H^+] = 1{,}29 \cdot 10^{-4}$М и pH = – lg $[H^+]$ = 3,89.

Ответ: pH = 3,89.

Задача 3. Можно ли получить раствор $BaCl_2$, содержащий 34 г вещества в 100 г раствора: а) при 65°С, б) при 85°С? Будет ли этот раствор насыщенным? Справочные данные: $S_{65}(BaCl_2)$ = 49 г/100 г H_2O, $S_{85}(BaCl_2)$=54 г/100 г H_2O.

Решение:

Так как растворимость выражена массой безводного вещества, содержащейся в 100 г растворителя (в данном случае воды), необходимо выразить концентрацию, данную в условии задачи в тех же единицах, что и справочные данные.

34 г $BaCl_2$ растворено в 100 г раствора, то есть в (100 – 34) = 66 г H_2O

Можно составить соотношение (пропорцию):

34 г $BaCl_2$ – 66 г H_2O

x г $BaCl_2$ – 100 г H_2O, откуда $x = \frac{34 \cdot 100}{66} = 51{,}5$ г.

Таким образом, в предполагаемом растворе должно быть 51,5 г $BaCl_2$ на 100 г H_2O.

Сравним полученное нами значение с данными задачи:

а) $S_{65^\circ C}BaCl_2 = 49$ г/100 г H_2O, а наш раствор должен содержать 51,5 г соли на 100 г H_2O, то есть больше растворимости. Мы не можем получить такой раствор. Но, прибавляя 51,5 г соли к 100 г воды, мы получим насыщенный раствор (с концентрацией 49 г/100 г H_2O), а избыточное количество соли останется нерастворенным (в осадке).

б) Раствор, насыщенный при 85 °С, должен содержать 54 г соли на 100 г H_2O, а наш раствор содержит лишь 51,5 г, следовательно, он — ненасыщенный.

Задача 4. Выразите концентрации ионов в насыщенном растворе A_3B через величину ПР.

Решение:

Запишем уравнение процесса: $A_3B_{тв} \rightleftarrows 3A^+ + B^{3-}$ и выражение для:

$ПР = [A^+]^3 \cdot [B^{3-}]$. Выразим искомую величину – концентрацию ионов из известной величины – ПР. Согласно уравнению процесса, при диссоциации 1 моль A_3B образуется 3 моль A^+ и 1 моль B^{3-}.

Обозначим концентрацию $[B^{3-}] = x$, тогда $[A^+] = 3x$ и $ПР = [3x]^3 \cdot x = 27x^4$.

Отсюда $\left[B^{3-}\right] = x = \sqrt[4]{\frac{ПР}{27}}M$ и $\left[A^+\right] = 3 \cdot \sqrt[4]{\frac{ПР}{27}}M$.

Задача 5. . Рассчитайте растворимость сульфата серебра в воде.

Решение:

Запишем процесс диссоциации, выражение для ПР и его табличное значение для сульфата серебра : $Ag_2SO_{4\,тв} \rightleftarrows 2Ag^+ + SO_4^{2-}$

$ПР = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}]$ и $ПР(Ag_2SO_4) = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$.

Согласно уравнению диссоциации из 1 моль Ag_2SO_4 образуется 2 моль Ag^+ и 1 моль SO_4^{2-}. Растворимость сульфата серебра равна концентрации сульфат-ионов, так как количество вещества сульфат-иона равно количеству вещества сульфата серебра (перешедшего в раствор).

Обозначим концентрацию $[SO_4^{2-}] = S$, тогда $[Ag^+] = 2S$ и $ПР = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$. Отсюда $S = \sqrt[3]{\frac{ПР}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0{,}016M$

$$S(Ag_2SO_4)_{H_2O} = \left[SO_4^{2-}\right] = 0{,}016\,M.$$

Ответ: $S(Ag_2SO_4)_{H_2O} = 0{,}016M$.

Задача 6. Выпадет ли осадок при смешении 100 мл 0,1 М H_2SO_4 и 30 мл 0,05 М $AgNO_3$?

Решение:

$Ag_2SO_{4\ тв} \rightleftarrows 2Ag^+ + SO_4^{2-}$. Выпадение осадка возможно, если произведение концентраций превышает произведение растворимости: $C(Ag^+)^2 \cdot C(SO_4^{2-}) >$ ПР. Для того, чтобы решить, выполняется ли это условие, необходимо рассчитать концентрации $C(Ag^+)$ и $C(SO_4^{2-})$.

$$C(Ag^+) = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0{,}05 \cdot 30 \cdot 10^{-3}}{130 \cdot 10^{-3}} = 0{,}0115M$$

$$C_{H_2SO_4} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0{,}1 \cdot 100}{130} = 0{,}077M$$

Так как H_2SO_4 диссоциирует практически полностью, то концентрация сульфат-ионов 0,077М.

Тогда $C(Ag^+)^2 \cdot C(SO_4^{2-}) = (0{,}0115)^2 \cdot 0{,}077 = 1{,}02 \cdot 10^{-5}$

ПР(Ag_2SO_4) = $1{,}6 \cdot 10^{-5} > 1{,}02 \cdot 10^{-5}$, следовательно, осадок не выпадет.

Ответ: Осадок не выпадет.

Задача 7. При какой концентрации сульфид-иона начнется выпадение осадка из 0,1М растворе $CuCl_2$?

Решение:

Выпадение осадка возможно, если произведение концентраций превышает произведение растворимости.

$Cu^{2+} + S^{2-} = CuS$ $C(Cu^{2+}) \cdot C(S^{2-}) >$ ПР(CuS), так как $C(Cu^{2+}) = 0{,}1$М, то

$$C(S^{2-}) > \frac{ПР}{C(Cu^{2+})} = \frac{6{,}3 \cdot 10^{-36}}{0{,}1} = 6{,}3 \cdot 10^{-35}M.$$

Ответ: выпадение осадка сульфида меди из 0,1М раствора $CuCl_2$ возможно при концентрации сульфид-иона больше, чем $6{,}3 \cdot 10^{-35}$ М, то есть практически при любой концентрации сульфид-иона.

4.3.3. Вопросы для самоконтроля

1. Гидролиз солей: общие понятия, уравнения гидролиза, константа гидролиза, расчет pH в растворах солей, факторы, влияющие на гидролиз.

2. Произведение растворимости, условия выпадения и растворения осадков.

4.3.4. Домашнее задание № 5

Задание 1. Напишите ионно-молекулярные уравнения гидролиза соли по 1 ступени (см. свой вариант в табл. 13). Выведите и рассчитайте $K_{гидр}$ и pH раствора ***для 1 ступени гидролиза*** при заданной концентрации (см. табл. 13).

Задание 2. Как повлияет на степень гидролиза охлаждение раствора и разбавление его водой? Дайте объяснение. Предложите условия, при которых гидролиз бы проходил максимально глубоко.

Таблица 13.

Номер варианта	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Заданное соединение	KCN	$CoCl_2$	Na_2SiO_3	NH_4Cl	Na_2CO_3	$Fe(NO_3)_3$	$CuSO_4$	CH_3COOK	KClO	FeI_2
C_B, моль/л	0,5	1	0,3	1,5	0,6	3	0,4	1,2	1,1	0,9
Номер варианта	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**
Заданное соединение	$ZnSO_4$	$Cr(MnO_4)_3$	$AlBr_3$	K_2SO_3	Na_3AsO_4,	$CuCl_2$	$Na_2S_2O_3$,	KNO_2	$NiSO_4$	NaHS
C_B, моль/л	1,4	2,5	1,6	0,45	1,9	0,8	0,04	1,7	1,3	0,26

Задание 3. Определите, является ли насыщенным 50% $AgNO_3$ при 20 и при 40°С, если $S_{20^oC}AgNO_3 = 227{,}9$, $S_{40^oC}AgNO_3 = 342{,}5$ г/100 г H_2O.

Задание 4. Выпадет ли осадок при смешении 100 мл 0,1 М H_2SO_4 и 10 мл 0,05 М $Ba(NO_3)_2$?

4.3.5. Лабораторная работа № 5. Гидролиз растворов солей. Произведение растворимости

Цели работы: закрепление практических умений по измерению pH водных растворов солей с использованием прибора «Эксперт-001»; изучение закономерностей процессов, протекающих при гидролизе солей, в том числе влияние температуры и разбавления на процесс гидролиза; изучение состояния равновесия в растворах электролитов с участием твердой фазы.

Растворы: 0,1 М $Al_2(SO_4)_3$, Na_2CO_3, $NaNO_2$, NaCl, CH_3COONH_4, $CrCl_3$, 1 М $FeCl_3$, $CrCl_3$, Na_2CO_3, CH_3COONa; $CaCl_2$, HCl, CH_3COOH; набор индикаторов.

Оборудование: прибор «Эксперт 001», стаканы объемом 50 мл, цилиндрические пробирки, штатив для пробирок, пипетки капельные, индикаторы, водяная баня.

Протолитическое равновесие в водных растворах солей изучается на примере солей, гидролизующихся либо по катиону либо по аниону, а также рассматривается случай необратимого гидролиза.

Например, при гидролизе по катиону образуется более слабое основание и накапливаются ионы водорода, т.е. в растворе устанавливается кислая среда (pH < 7) согласно реакции: $Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + \boldsymbol{H^+}$. Константу гидролиза ($K_Г$) по первой ступени рассчитывают как:

$К_{г\ (1\ ступень)} = \frac{К_В}{К_{Д3(Al(OH)_3)}}$, где K_B – ионное произведение воды, а $К_{Д_3}$ - константа диссоциации основания $Al(OH)_3$ по третьей ступени.

При гидролизе аниона слабой кислоты из молекулы воды к нему присоединяется ион водорода, а благодаря накапливающимся свободным ионам OH^- в растворе устанавливается щелочная среда (pH > 7):

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + \boldsymbol{OH^-}$$

Выражение для константы гидролиза по 1 ступени имеет вид:

$$К_{Г(1\ ступень)} = \frac{К_В}{К_{Д_2(H_2CO_3)}}.$$

Процесс образования и растворения осадка в настоящей работе изучается на примере реакции осаждения карбоната кальция по реакции взаимодействия $CaCl_2$ и Na_2CO_3: $Ca^{+2} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$.

Малорастворимые соли слабых кислот (например, угольной, щавелевой и др.) хорошо растворяются в растворах сильных кислот. Смещение равновесия *осадок ⇄ раствор* происходит либо за счет удаления анионов в виде газа: $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$, либо в результате реакции кислотного остатка с ионами водорода, приводящей к образованию кислой соли (см. п.1.1 настоящего пособия), практически всегда более растворимой по сравнению со средней солью с теми же катионами: $CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{+2} + HCO_3^-$.

Предсказать возможность растворения осадка малорастворимой соли в кислоте можно на основании расчета константы равновесия реакции, например: $К = \frac{[Ca^{+2}]\times[HCO_3^-]}{[H^+]} \times \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{ПР_{CaCO_3}}{К_{Д_2(H_2CO_3)}}$

При добавлении к осадкам малорастворимых солей растворов слабых кислот, например, уксусной кислоты растворение наблюдается не столь явно либо может вообще не происходить, поскольку из-за малой степени диссоциации слабого электролита концентрация ионов водорода может быть недостаточной для смещения равновесия в сторону растворения соли.

Опыт 1. Изучение гидролиза в растворах солей и определение солей сильных и слабых электролитов.

В стаканчики на 50 мл налейте примерно ½ объема шести растворов солей и определите их pH с помощью pH-метра. Рассчитайте $К_{Г\ (1\ ступени)}$. В графе «Выводы» укажите сильной/слабой кислотой/основанием образована соль.

Таблица 14

№ п/п	Раствор соли	$pH_{эксп.}$	$K^*_{гидролиза}$ по 1 ступени	Выводы
1	NaCl			
2	CH_3COONH_4			
3	Na_2CO_3			
4	$CrCl_3$			
5	$Al_2(SO_4)_3$			
6	$NaNO_2$			

*$K_{гидролиза}$ расчитывают ***при домашней подготовке*** к лабораторной работе.

Вопросы и задания по опыту 1:

1. Напишите в ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза по 1 ступени для каждой соли.
2. Поясните различия в значениях pH растворов солей.
3. Вычислите теоретическое значение pH раствора любой соли на Ваш выбор и сравните его с экспериментальным.

Опыт 2. Необратимый гидролиз в растворах солей

В две циллиндрические пробирки налейте примерно на ¼ их объема 1 М растворов солей $FeCl_3$, $CrCl_3$, затем добавьте примерно до ½ их объема 1М раствора Na_2CO_3.

Задания и вопросы к опыту 2:

1. Напишите уравнения реакций совместного гидролиза в ионно-молекулярной форме.
2. Опишите наблюдения.

Опыт 3. Влияние температуры на степень гидролиза раствора соли

В две пробирки налейте на 1/4 объема 1 М раствор ацетата натрия и добавьте в каждую по 2 капли фенолфталеина. Одну пробирку оставьте в качестве «свидетеля», а вторую нагрейте на водяной бане (примерно 10-15 мин.). Отметьте изменение цвета раствора после нагревания. Охлади-

те пробирку до комнатной температуры и вновь отметьте наблюдаемые изменения цвета.

Задания и вопросы к опыту 3:

1. Опишите наблюдения.
2. Напишите уравнение реакции гидролиза ацетата натрия в молекулярно-ионной форме.
3. Дайте объяснение причин изменения цвета раствора в присутствии индикатора после нагревания и последующего охлаждения.

Опыт 4. Растворение карбоната кальция в кислотах

Возьмите пробирку и налейте в нее примерно на ¼ объема 1 М раствора $CaCl_2$, а затем добавьте до ½ объема 1 М Na_2CO_3. Образовавшийся осадок перемешайте стеклянной палочкой и разделите на две пробирки. В первую прилейте примерно 1 мл 1 М HCl, во вторую — такой же объем 1 М CH_3COOH. Наблюдения внесите в таблицу

Таблица 15.

Малорастворимая соль	Наблюдения	
	Добавление 1 М HCl	Добавление 1 М CH_3COOH

Задания и вопросы к опыту 4:

1. Напишите уравнения реакций соответствующих процессам растворения карбоната кальция в HCl и CH_3COOH, а также выражения для их констант равновесия.
2. Рассчитайте константы равновесия для реакций растворения осадков в кислотах. Дайте пояснение: в какую сторону и почему должно быть смещено равновесие реакции.

3. Опишите наблюдения при выполнении эксперимента. Дайте пояснения.

5. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

5.1. Теоретическая часть

Коллигативными (или взаимосвязанными) свойствами называются свойства, которые определяются природой растворителя и количеством частиц растворенного вещества, а не их массой, размером и химическим составом. К коллигативным свойствам относят: понижение давления пара над раствором; понижение температуры замерзания или кристаллизации раствора; повышение температуры кипения раствора; появление осмотического давления. Установление численного значения любого из коллигативных свойств дает возможность расчета всех остальных.

Закон Рауля. ***Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя (p^0) над раствором (p) нелетучего неэлектролита пропорционально мольной доле (N_2) растворенного вещества:***

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = N_2 \ .$$

Два следствия закона Рауля также относят к коллигативным свойствам:

3. ***Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя.***

$$\boldsymbol{T_{кип}(раствора) = T_{кип}(растворителя) + \Delta T_{кип}.}$$

Для растворов ***неэлектролитов*** $\Delta T_{кип}$ расчитывается по уравнению $\boldsymbol{\Delta T_{кип} = K_{эб} \cdot C_м}$, где $K_{эб}$ – эбулиоскопическая постоянная растворителя; $C_м$ – ***моляльная концентрация*** раствора (моль/кг) (см. п.4.1 настоящего пособия).

Для растворов ***электролитов*** изменение температуры кипения рассчитывается с учетом изотонического коэффициента (i) по уравнению:

$$\boldsymbol{\Delta T_{кип} = i \cdot K_{эб} \cdot C_м.}$$

2. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя.

$$\boldsymbol{T_{\text{крист}}(\text{раствора}) = T_{\text{крист}}(\text{растворителя}) - \Delta T_{\text{крист}}}.$$

Для растворов ***неэлектролитов***: $\boldsymbol{\Delta T_{\text{крист}} = K_{\text{кр}} \cdot C_{\text{м}}}$, где $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая постоянная растворителя, $C_{\text{м}}$ – моляльная концентрация раствора.

Для растворов ***электролитов*** изменение температуры кристаллизации рассчитывается по уравнению: $\boldsymbol{\Delta T = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_{\text{м}}}$.

Осмотическое давление – это минимальное гидростатическое давление, которое надо приложить к раствору, чтобы предотвратить осмос.

Осмос – это процесс самопроизвольного проникновения молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из чистого растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

Расчет осмотического давления для растворов неэлектролитов осуществляется по уравнению Вант-Гоффа: $\boldsymbol{\Pi = C_{\text{В}} \cdot R \cdot T}$, где $C_{\text{В}}$ – молярная концентрация раствора (моль/л), R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

Для растворов электролитов расчет осмотического давления осуществляется также по уравнению Вант-Гоффа, но с учетом изотонического коэффициента (i): $\boldsymbol{\Pi = i \cdot C_{\text{В}} \cdot R \cdot T}$.

Изотонический коэффициент показывает, насколько коллигативные свойства раствора электролита отличаются от свойств раствора неэлектролита при одинаковых концентрациях и других условиях. Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации следующим соотношением: $\alpha = \dfrac{i-1}{n-1}$.

5.2. Обучающие задачи

Задача 1. Вычислите осмотическое давление при T = 45°С, обусловленное растворением 15 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ (М = 342,3 г/моль) в 125 г воды, при условии что мембрана пропускает только молекулы воды (R = 0,082 (л · атм)/(К · моль)).

Решение

1. Определим молярную концентрацию раствора сахарозы:

$$C_{\text{В}} = \frac{15}{0{,}125 \cdot 342{,}3} = 0{,}356 \text{ моль/л}.$$

2. Согласно уравнению Вант-Гоффа осмотическое давление (П) раствора: $\Pi = C_{\text{В}} \cdot R \cdot T$, где $C_{\text{В}}$ – молярная концентрация раствора, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, л·атм/К·моль; T – температура, К. Вычислим осмотическое давление раствора сахарозы:

$$\Pi = 0{,}356 \cdot 0{,}082 \cdot 318 \left[(\text{моль/л})(\text{л} \cdot \text{атм/К} \cdot \text{моль})\ \text{К}\right] = 9{,}28 \text{ атм}.$$

Ответ: 9,28 атм.

Задача 2. Определите температуру кипения $T_{\text{кип}}$ раствора 7,5 г KCl в 100 мл воды. М(KCl) = 74,5 г/моль, $\rho_{\text{воды}}$ = 1,00 г/мл. Эбулиоскопическая постоянная $K_{\text{эб}}$(воды) = 0,516 (К·кг)/моль.

Решение

1. Определим моляльную концентрацию раствора KCl ($C_{\text{м}}$):

$$C_{\text{м}} = \frac{7{,}5 \text{ г}}{74{,}5 \text{ г/моль} \times 0{,}1 \text{ кг}} = 1{,}0067 \text{ моль/кг}.$$

2. Вычислим величину изотонического коэффициента по уравнению $i = 1+\alpha(n-1)$, учитывая, что KCl является сильным электролитом, следовательно, $\alpha \sim 1$, n – число ионов, на которые диссоциирует одна формульная единица вещества (n = 2): $i = 1+1(2-1) = 2$.

3. Рассчитаем по следствию закона Рауля, насколько температура будет отличаться от температуры кипения растворителя:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i\,K_{\text{эб}} \cdot C_{\text{м}} = 2 \cdot 0,516 \cdot 1,0067\ \frac{\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}}{\text{моль} \cdot \text{кг}} = 1,039\,K = 1,039\ ^{\circ}\text{C};$$

$$T_{\text{кип}} = 100 + 1,039 = 101,039\ ^{\circ}\text{C}.$$

Ответ: 101,039°С.

Задача 3. Определите молярную массу растворенного вещества, если известно, что раствор, содержащий 1,5 г этого вещества на 1000 г воды, замерзает при температуре –0,189 °С.

Решение

1. Вычислим моляльную концентрацию растворенного вещества, используя следствие закона Рауля: $\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_{\text{м}}$, где $C_{\text{м}}$ – моляльность раствора, моль/кг; $K_{\text{кр}}(H_2O)$ = 1,8 кг·К/моль. Тогда $C_{\text{м}}$= 0,189/1,85= 0,102 моль/кг.

2. Рассчитаем молярную массу вещества, учитывая, что 15 г вещества растворено в 1 кг воды. Следовательно, молярная масса кислоты равна:

$$\text{М} = \frac{15\ \text{г}}{0,102\ \text{моль}} = 147\ \text{г/моль}$$

Ответ: 147 г/моль.

5.3. Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте Закон Рауля. К каким растворам применим этот закон?
2. Какие свойства растворов относятся к коллигативным и почему?
3. Какое из следующих веществ, образующих водный раствор с одинаковой моляльной концентрацией, должно сильнее понизить его температуру замерзания: HNO_3, NaCl, $C_6H_{12}O_6$, $CaCl_2$? Ответ поясните.

6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. КОРРОЗИЯ

6.1. Теоретическая часть

Понятие об окислителях и восстановителях

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в

состав реагирующих веществ. Движущей силой ОВР является переход электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим.

Степень окисления – условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что она состоит из ионов. При расчете степени окисления исходят из электронейтральности молекул: сумма всех степеней окисления атомов в соединении равна нулю.

Процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом называется ***окислением:*** Red – $n\bar{e} \rightarrow$ Ox , где Red-восстановитель.

Процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом называется ***восстановлением:*** Ox + $n\bar{e} \rightarrow$ Red, где Ox-окислитель.

Число электронов, участвующих в процессе окисления, равно числу электронов, участвующих в процессе восстановления.

Примеры окислителей и восстановителей приведены в таблице 16.

Таблица 16.

ОКИСЛИТЕЛИ	**ВОССТАНОВИТЕЛИ**
1. Простые вещества элементов VI – VII групп (O_2, Cl_2) 2. Ионы металлов в высоких степенях окисления (Fe^{3+}, Cu^{2+}) 3. Ионы, молекулы, содержащие атомы металлов в высоких степенях окисления ($KMn^{+7}O_4$, $K_2Cr_2{}^{+6}O_7$) 4. Ионы, молекулы, содержащие атомы неметаллов в высоких степенях окисления ($HN^{+5}O_3$, $H_2S^{+6}O_4$, $KCl^{+5}O_3$)	1. Активные металлы. 2. Отрицательно заряженные ионы неметаллов (S^{2-}, Cl^-, Br^-) 3. Ионы металлов в низких степенях окисления (Fe^{2+}, Mn^{2+}) 4. Ионы и молекулы, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления ($S^{+4}O_3{}^{2-}$) 5. H_2, CO

Окислителем или восстановителем, в зависимости от конкретных условий, могут выступать:

а) ионы металлов и неметаллов в промежуточной степени окисления.

Например:

$Fe^{+2} - 1\bar{e} \rightarrow Fe^{+3}$, где Fe^{+2} – восстановитель, реакция окисления;
$Fe^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow Fe^0$, где Fe^{+2} – окислитель, реакция восстановления;
$S^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow S^{+6}$, где S^{+4} – восстановитель, реакция окисления;

$S^{+4} + 6\bar{e} \rightarrow S^{-2}$, где S^{+4} – окислитель, реакция восстановления;

б) элементы главных подгрупп IV и V групп периодической системы элементов.

Например: $C + O_2 \rightarrow CO_2$

$C^0 - 4\bar{e} \rightarrow C^{+4}$ – восстановитель, реакция окисления.

$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$

$C^0 + 4\bar{e} \rightarrow C^{-4}$ – окислитель, реакция восстановления.

Методы расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР

Подбор стехиометрических коэффициентов в уравнениях ОВР можно проводить различными методами**.**

Рассмотрим ***<u>метод электронного баланса</u>*** на примере реакции

$$Ca_3(PO_4)_2 + C + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + P + CO.$$

Порядок нахождения коэффициентов следующий:

а) определяем элементы, меняющие степень окисления, – это P и C;

б) составляем электронные уравнения процессов восстановления и окисления, учитывая число атомов восстановителя или окислителя в исходных частицах:

$2P^{+5} + 10\bar{e} \rightarrow 2P^0$, процесс восстановления, P^{+5} – окислитель.

$C^0 - 2\bar{e} \rightarrow C^{+2}$, процесс окисления, C^0 – восстановитель;

в) находим наименьшее общее кратное, чтобы уравнять число электронов в процессах окисления и восстановления:

$$\left.\begin{array}{l} 2P^{+5} + 10\bar{e} \rightarrow 2P^0 \quad \left|10\right| \\ C^0 - 2\bar{e} \rightarrow C^{+2} \quad \left|2\right| \end{array}\right| \begin{array}{l} \left|1\right| \\ \left|5\right| \end{array} \Big\}$$

эти коэффициенты используем при написании итогового уравния ОВР;

г) подставим найденные из электронного баланса коэффициенты в уравнение ОВР:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + 2P + 5CO;$$

д) подбор следующих коэффициентов осуществляем в строгой последовательности:

- уравниваем катионы, не меняющие степень окисления (в данном случае это Ca^{+2});
- уравниваем неметаллы, не меняющие степень окисления (Si^{+4});
- уравниваем атомы водорода (в данном случае они отсутствуют):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 \rightarrow 3CaSiO_3 + 2P + 5CO;$$

е) правильность подбора коэффициентов проверяем, рассчитывая число атомов кислорода в правой и левой частях уравнения.

Если число атомов кислорода в правой и левой частях не совпадает, то необходимо начинать проверку с самого начала – с определения степеней окисления.

Рассмотрим, в качестве иллюстрации, использование ***метода электронно-ионного баланса*** для составления уравнения ОВР. Возьмем реакцию, протекающую в растворе для которой известны не все продукты реакции, например: $KMnO_4 + HCl \rightarrow Mn^{+2} + Cl_2$.

Составляем полуреакции восстановления и окисления для этого находим атомы или ионы, содержащие элементы меняющие степень окисления. Затем, уравниваем число атомов элементов, ***меняющих степень окисления*** (марганец и хлор). Далее уравниваем число атомов элементов ***не менящих степени окисления*** (кислород и водород).

$MnO_4^- + 5\bar{e} + 8H^+ \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$	5	2
$2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$	2	5

Число ионов H^+ определяется тем, сколько молекул H_2O должно образоваться в правой части уравнения из четырех атомов кислорода, входящих в состав иона MnO_4^-.

Затем вычитанием или добавлением электронов в левых частях полуреакций добиваемся равенства суммарного заряда всех входящих в левую и правую части полуреакций частиц.

Записываем справа от полуреакций число принятых и отданных электронов в каждой полуреакции, находим наименьшее общее кратное и коэффициенты, которые подставляем в полуреакции и после этого складываем их в суммарное ионно-молекулярное уравнение:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \rightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O + 5Cl_2.$$

Рассмотрим еще пример: $KClO_3 + HCl \rightarrow KCl + Cl_2 + H_2O$.

$$\begin{array}{l|c|c} ClO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightarrow Cl^- + 3H_2O & 6 & 1 \\ 2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2 & 2 & 3 \end{array}$$

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6Cl^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O + 3Cl_2$$

Реакции термического разложения солей можно также уравнивать по ***балансу атомов, не участвующих в ОВР***:

$$Ba(IO_3)_2 \rightarrow Ba_5(IO_6)_2 + I_2 + O_2.$$

Порядок нахождения коэффициентов следующий:

а) определяем элемент, не меняющий степень окисления – это **Ba**;

б) поскольку число атомов **Ba** в правой части уравнения равно 5, следовательно, в левую часть уравнения также ставим коэффициент 5, чтобы уравнять число атомов **Ba**: $5Ba(IO_3)_2 \rightarrow Ba_5(IO_6)_2 + I_2 + O_2$;

в) затем, учитывая, что число атомов йода в левой части уравнения равно 10, подставляем коэффициенты в правую часть уравнения. А поскольку 2 атома йода входят в состав $Ba_5(IO_6)_2$, значит, перед молекулой I_2 надо поставить коэффициент 4: $5Ba(IO_3)_2 \rightarrow Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + O_2$;

г) последний шаг – уравниваем число атомов кислорода. В левой части 30 атомов кислорода, в правой – 12 входят в состав $Ba_5(IO_6)_2$, следовательно, недостающие 18 атомов можно получить, если перед молекулой кислорода поставить коэффициент 9. Итого:

$$5Ba(IO_3)_2 = Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2.$$

И, наконец, рассмотрим метод уравнивания ОВР, основанный на з***аконе сохранения числа атомов*** в ходе химической реакции на примере реакции: $As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$.

В этом случае алгоритм нахождения стехиометрических коэффициентов следующий:

а) обозначим искомые коэффициенты уравнения переменными: $\boldsymbol{x_1}$, $\boldsymbol{x_2}$, $\boldsymbol{x_3}$, $\boldsymbol{x_4}$, $\boldsymbol{x_5}$ и $\boldsymbol{x_6}$:

$$\boldsymbol{x_1}As_2S_3 + \boldsymbol{x_2}HNO_3 \rightarrow \boldsymbol{x_3}H_3AsO_4 + \boldsymbol{x_4}H_2SO_4 + \boldsymbol{x_5}NO_2 + \boldsymbol{x_6}H_2O;$$

б) составим уравнения материального баланса, отражающие сохранение числа атомов в ходе реакции для каждого элемента:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{по мышьяку:} & \boldsymbol{2x_1 = x_3} \\ \text{по сере:} & \boldsymbol{3x_1 = x_4} \\ \text{по водороду:} & \boldsymbol{x_2 = 3x_3 + 2x_4 + 2x_6} \\ \text{по азоту:} & \boldsymbol{x_2 = x_5} \\ \text{по кислороду:} & \boldsymbol{3x_2 = 4x_3 + 4x_4 + 2x_5 + x_6} \end{array}\right\} \quad (6.1)$$

Таким образом, получаем систему из пяти уравнений (6.1), которую необходимо решить, чтобы найти значения переменных.

в) выразим все переменные через $\boldsymbol{x_1}$:

$x_3 = 2x_1$ $x_4 = 3x_1$ $x_2 = 3\cdot 2x_1 + 2\cdot 3x_1 + 2x_6$ $3x_2 = 4\cdot 2x_1 + 4\cdot 3x_1 + 2x_2 + x_6$	$x_2 = 12x_1 + 2x_6$ $x_2 = 20x_1 + x_6$ Приравняв эти уравнения получим: $x_6 = 8x_1$	Осталось выразить x_2: $x_2 = 12x_1 + 2(8x_1)$, тогда $x_2 = 28x_1$;

г) поскольку все коэффициенты хотим получить целочисленные, то пусть $\boldsymbol{x_1} = 1$, тогда $\boldsymbol{x_2} = 28$, $\boldsymbol{x_3} = 2$, $\boldsymbol{x_4} = 3$, $\boldsymbol{x_5} = 28$, а $\boldsymbol{x_6} = 8$;

д) подставим полученные значения для стехиометрических коэффициентов в уравнение реакции:

$$As_2S_3 + 28HNO_3 \rightarrow 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O;$$

е) правильность подбора коэффициентов проверяем, рассчитывая число атомов кислорода в правой и левой частях уравнения.

Влияние среды на восстановление некоторых окислителей

Важнейшие окислители и продукты их восстановления в зависимости от кислотности среды приведены в таблице 17.

Таблица 17.

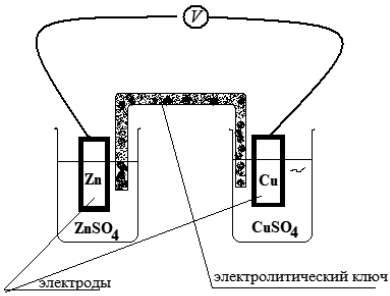
Окислители	Продукты восстановления		Полуреакции восстановления
HNO_3	NO_2, NO, N_2O, N_2, NH_4^+		$NO_3^- + 2H^+ + 1e^- = 2NO_{2(г)} + H_2O$
			$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- = N_{2(г)} + 6H_2O$
$H_2SO_{4(к)}$	SO_2, S, H_2S		$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_{2(г)} + 2H_2O$
$KMnO_4$	В кислой среде	Mn^{+2}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$
	В нейтральной среде	MnO_2	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$
	В щелочной среде	MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$
$K_2Cr_2O_7$	В кислой среде	Cr^{+3}	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$
	В нейтральной и щелочной средах	$Cr(OH)_3$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 + 5OH^-$
		$[Cr(OH)_4]^-$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = [Cr(OH)_4]^- + 4OH^-$
H_2O_2	В кислой среде	H_2O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$
	В нейтр. и щел. средах	OH^-	$H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$.

Электрохимические процессы

Электрохимия **–** раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов).

Электрохимические процессы – это процессы, протекающие на границе раздела *электрод–электролит*, т.е. в электрохимических системах.

Электрохимические системы условно можно разделить на системы, в которых энергия химических реакций превращается в электрическую энергию (гальванические элементы) или, напротив, накопление электрической энергии приводит к химической реакции (электролизеры).



Устройства, которые применяют для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию, называют химическими источниками электрической энергии, или ***гальваническими элементами (ГЭ).*** Действие их основано на протекании окислительно-восстанови-тельной реакции, например, если оба металлических электрода в ГЭ соединены металлическим проводником (**электронная проводимость)** и погружены в раствор соли, содержащей ионы этого же металла, то в результате электрической проводимости растворов электролитов **(ионная проводимость)** за счет ***электролитического ключа*** образуется замкнутая электрическая цепь. Электроны будут перемещаться от металла с меньшим значением E^0 **(стандартный электродный потенциал)** к металлу с большим значением E^0 через внешний участок цепи, а в растворе электролитов катионы будут двигаться к металлу и разряжаться под действием имеющихся на нем электронов. Результатом этого процесса является возникновение электрического тока в цепи ГЭ.

В простейшем случае ГЭ Даниэля–Якоби состоит из двух стаканов с 1М растворами $ZnSO_4$ и $CuSO_4$. Растворы соединены *U*-образной стеклянной трубкой, заполненной гелем и насыщенным раствором KCl (электролитический ключ). В раствор $ZnSO_4$ погружена цинковая пластина (Zn-электрод), а в раствор $CuSO_4$ – медная (Cu-электрод). Электроды соединены металлическим проводником через вольтметр.

Полная схема записи медно-цинкового ГЭ Даниэля–Якоби:

$$\mathbf{(-)\ Zn\ |\ ZnSO_4\ \|\ CuSO_4\ |\ Cu\ (+)}$$

На электроде, стоящем слева, происходит процесс окисления:

$$(-)\ Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{+2}$$

Освободившиеся электроны с анода переходят на катод, а ионы Zn^{2+} переходят в раствор. Ионы меди из солевого раствора подходят к Cu-электроду и на нем восстанавливаются. Таким образом, на электроде, стоящем справа, протекает процесс восстановления:

$$(+)\ Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu^0.$$

Избыток анионов из катодного солевого раствора в силу диффузии по электролитическому ключу переходит в катодный раствор, замыкая цепь. В цепи ГЭ возникает напряжение, которое регистрируется вольтметром. Суммарная окислительно-восстановительная токообразующая реакция (ТОР): $Zn^0 + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu^0$,

является причиной возникновения напряжения. Напряжение ГЭ или его электродвижущая сила (ЭДС) представляет собой разность равновесных электродных потенциалов катода и анода: ЭДС = $E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$.

При погружении металла в раствор, содержащий одноименные ионы, в системе возможно установление равновесия: $Me \rightleftarrows Me^{n+} + ne$. При равновесии скорость растворения металла равна скорости разряда его ионов. Потенциал, устанавливающийся на электроде при равновесии, называется ***равновесным потенциалом*** металла.

Нернст предложил уравнение для расчета величины равновесного электродного потенциала металла:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E^0_{Me^{n+}/Me^0} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me^0}},$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал металла; R – универсальная газовая постоянная 8,3144 Дж/(моль · К); T – абсолютная температура, К; F – число Фарадея, F = 96500 Кл; n – число электронов, участвующих в электродной реакции; $a(Me^{n+})$ – активность ионов металла в рас-

творе электролита, моль/л, $a(Me^0)$ – активность твердого вещества *(Me)* приравнивается к единице.

При переходе от натурального логарифма к десятичному, а также с учетом значения $T = 298$ К и соответствующих значений R и F получаем выражение для расчета электродного потенциала:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E^0_{Me^{n+}/Me^0} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}.$$

Электролиз расплавов и растворов солей и оснований

Электролизом называется совокупность окислительно-восстановительных реакций, происходящих на электродах при прохождении ***постоянного электрического тока*** через раствор или расплав электролита.

При прохождении постоянного тока через раствор или расплав электролита наблюдаются следующие явления: катионы (положительно заряженные ионы) подходят к ***катоду (отрицательно заряжен)***, анионы (отрицательно заряженные ионы) к ***аноду (положительно заряжен)***. Через раствор (или расплав) ток проходит за счет движения ионов, по внешней цепи движутся электроны. На аноде идет процесс окисления, на катоде – восстановления.

Электролиз <u>расплавов</u> солей и оснований

При электролизе расплавов на катоде восстанавливаются катионы металла: $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me^0$.

Анодный процесс определяется составом аниона:

а) если анион бескислородной кислоты (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}), то анодному окислению подвергается этот анион, и образуется простое вещество (см. Приложения): A(+): $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2\uparrow$ или A(+): $S^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S^0$;

б) если анодному окислению подвергается кислородсодержащий анион (SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, HO^- и др.), то при этом неметалл образует оксид (без изменения своей степени окисления), и выделяется кислород:

$$A(+): 4NO_3^- - 4\bar{e} \rightarrow 2N_2O_5 + O_2$$

$$A(+): 4HO^- - 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O + O_2$$

Пример 1. Расплав соли $ZnCl_2$

$$ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-$$

$K(-): Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn^0$ $\qquad$ $A(+): 2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2{}^0\uparrow$

Электролиз растворов солей

При электролизе водных растворов солей следует учитывать, что окислительно-восстановительным процессам подвергаются не только ионы соли, но и вода. Осуществляться будет тот процесс, который требует минимума энергии.

Катодные процессы определяются величиной стандартного электродного потенциала катиона соли. Чем меньше стандартный электродный потенциал, тем труднее его катионы восстанавливаются на катоде:

$$\underbrace{\text{Li K Ca Na Mg Al}}_{\text{1 группа}} \quad \underbrace{\text{Mn Zn Cr Te Ni Sn Pb}}_{\text{2 группа}} \quad H_2 \quad \underbrace{\text{Cu Hg Ag Pt Au}}_{\text{3 группа}}$$

Для катионов металлов от Li до Al включительно (**1 группа**) катодный процесс – это, как правило, реакция восстановления молекулярного водорода из воды и появление ***OH***$^-$, обуславливающих щелочной характер среды (pH раствора в области катода увеличивается):

$$(-)K: 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + \boldsymbol{2HO^-}.$$

Для катионов металлов, потенциалы которых больше потенциала алюминия, но меньше нуля (**2 группа**), идут параллельно конкурентные процессы восстановления катионов металлов и протонов водорода из воды:

$$(-)\ K:\ Me^{+n} + n\bar{e} \rightarrow Me^0$$

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

Также следует учесть, что если соль образована слабым основанием и сильной кислотой, то до процесса электролиза эта соль подвергнется гидролизу, в результате которого среда становится кислой, следовательно, в растворе появятся ионы водорода H^+, и тогда будут конкурировать два процесса:

$$(-)\ К: \begin{cases} Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me^0; \\ 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2 \uparrow. \end{cases}$$

Какой из этих процессов будет превалирующим, зависит от ряда факторов: активности Me, pH раствора, концентрации соли и условий электролиза.

Для катионов металлов, стандартный электродный потенциал которых больше нуля (**3 группа**), катодный процесс – это восстановление их до металла: (–) К: $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me^0$.

Анодные процессы зависят и от электролита, и от материала анода.

1. В зависимости от материала анода различают электролиз с растворимым и нерастворимым анодом. Нерастворимый (или инертный) анод не принимает участия в анодном процессе. К таким электродам относятся аноды из Pt и угольные аноды. Растворимый (активный) анод сам подвергается окислению. В качестве растворимых анодов наиболее часто используют электроды из Cu, Zn, Ag, Au, Ni, для которых идет реакция окисления: $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{+n}$

2. В зависимости от состава анионов солей возможны варианты:

а) анион бескислородной кислоты (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-} и др.) окисляется до простых веществ (за исключением F^-): A(+): $S^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S^0$;

б) при наличии кислородсодержащего аниона (SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и т.д. или OH^-) анодному окислению подвергается только вода (протекает процесс с большим электродным потенциалом):

$$A(+): 2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+.$$

Законы Фарадея

Законы Фарадея являются количественными законами электролиза.

Первый закон Фарадея. **Масса вещества, осажденного на электроде, прямо пропорциональна количеству электричества (Q), прошедшего через раствор при электролизе:**

$$m_г = K \cdot Q_{кл} \qquad Q_{кл} = I_A \cdot t_c.$$

Второй закон Фарадея. **Массы различных веществ, осажденных на электродах, прямо пропорциональны их молярным массам, отнесенным к числу принятых или отданных электронов**

$$m = \frac{M \cdot I_A . t}{n \cdot F},$$

где m – масса восстановленного или окисленного вещества, г; t – время электролиза, с; M – молярная масса; F – постоянная Фарадея, 96 485,33 Кл/моль, n – число принятых или отданных электронов в электродной реакции.

При этом прошедшее через электрохимическую систему электричество не всегда расходуется на эти реакции полностью. Доля количества электричества, расходуемая на превращение одного из веществ (B_j), называется выходом по току этого вещества:

$$B_j\,(\%) = Q_j \cdot 100\%/Q,$$

где Q_j – количество электричества, израсходованного на превращение j вещества; Q – общее количество электричества, прошедшего через раствор.

Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химической коррозией называется разрушение металла в результате его окисления в окружающей среде без возникновения электрического тока в системе. В этом случае происходит взаимодействие металла, например, с газами (газовая коррозия) или с неэлектролитами (нефтью в трубопроводах) - жидкостная коррозия.

Электрохимическая коррозия возникает в средах, обладающих ионной проводимостью. В этом случае процесс коррозии заключается в анодном растворении металла под влиянием параллельно протекающего катодного восстановления окислителя (с переносом электронов от анодного участка к катодному).

Защита металлов от коррозии

Для защиты металлов от коррозии используют ***катодную защиту***, суть которой заключается в подсоединении защищаемого изделия к отрицательному полюсу внешнего источника питания постоянного тока. Пока поступает ток от внешнего источника питания металл катода не разрушается. Недостатком этого метода является расход электроэнергии.

Суть ***протекторной защиты***: два металла – защищаемый и протектор – приводятся в тесный контакт посредством склеивания или приклепывания. Металл протектора подбирается так, чтобы он являлся анодом (имел меньший электродный потенциал) по отношению к защищаемому изделию, тогда в первую очередь растворяется анод (протектор), а защищаемое изделие сохраняется. Электрозащита применяется для защиты корпуов морских судов (подводные части), для защиты подводных и подземных сооружений (трубопроводов).

Первоначально в качестве ***защитных металлических покрытий*** использовались цинк и олово, покрытие цинком называют цинкованием, а оловом – лужением. По соотношению потенциалов защищаемого металла и покрытия все защитные покрытия делятся:

- ***на катодные покрытия*** – когда потенциал металла покрытия ***больше*** потенциала защищаемого металла;
- ***анодные покрытия*** – потенциал металла покрытия ***меньше*** потенциала основного металла.

На практике также используют ***неметаллические покрытиям, к которым*** относятся краски, лаки, эмали, полимеры и т.п.

Легирование **–** также эффективный метод повышения стойкости металлов, когда в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность основного металла, например, в качестве таких компонентов применяют Cr, Ni, W и другие металлы.

6.2. Вопросы для самоконтроля

1. Основные понятия: окислительно-восстановительные реакции, степень окисления, процессы окисления и восстановления; окислитель и восстановитель.
2. Приведите примеры типичных окислителей и восстановителей.
3. Какие существуют способы составления и уравнивания ОВР?
4. Какое устройство называют гальваническим элементом и из чего оно состоит?
5. Как из пары электродов определить, какой будет в ГЭ являться анодом (катодом)? Какие процессы протекают на аноде и на катоде?
6. Какой процесс называют электролизом? Чем отличаются электролиз раствора и расплава электролита?
7. Какова последовательность электродных процессов на катоде при электролизе?
8. Какие электроды называют растворимыми и почему?
9. Что называют коррозией металлов? Какие виды коррозии вы знаете?
10. В чем отличие электрохимической коррозии от химической?
11. Основные способы борьбы с коррозией. Если цинк покрыть медью, какое это будет покрытие: анодное или катодное?
12. В чем сущность электрозащиты, протекторной защиты и легирования?

6.3. Обучающие задачи

Задача 1. Запишите уравнение реакции перманганата калия с пероксидом водорода в присутствии серной кислоты.

Решение: поскольку реакция протекает в растворе можем использовать ***метод электронно-ионного баланса.***

1.Запишем исходные вещества	$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4$
2.Определяем окислитель и восстановитель	Mn^{+7} находится в максимальной степени окисления, следовательно, перманганат — окислитель. O^{-1} — в промежуточной степени окисления, может быть как окислителем, так и восстановителем. В данном случае пероксид водорода — восстановитель.
3. В полуреакциях восстановления и окисления запишем формулы присутствующих в растворе частиц.	В случае перманганата калия окислитель – MnO_4^- (так как перманганат калия – сильный электролит и диссоциирует: $KMnO_4 \rightarrow MnO_4^- + K^+$). $MnO_4^- + 5e \rightarrow Mn^{2+}$ Пероксид водорода – слабый электролит, следовательно, в растворе присутствует в виде молекул:[3] $(H_2O_2)^0 - 2e \rightarrow \overset{0}{O_2}$
4.С учетом того, что среда кислая, получим равное число атомов кислорода и водорода слева и справа.	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
5. Во втором процессе:	$H_2O_2 - 2e \rightarrow O_2 + 2H^+$
6. Проверяем правильность написания уравнений реакций окисления и восстановления, проверив баланс зарядов.	$-1-5+8 = +2$ $-(-2) = +2$
7.Сопоставив уравнения реакций окисления и восстановления, найдем наименьшее общее кратное чисел электронов и определим коэфициенты	$\begin{array}{l} MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ H_2O_2 - 2e \rightarrow O_2 + 2H^+ \end{array} \left\vert \begin{array}{l} 10 \\ 5 \end{array} \right\vert \begin{array}{l} 2 \\ \end{array}$
8.Умножив обе полуреакции на коэффициенты суммируем их левые и правые части	$2MnO_4^- + 10e + 16H^+ + 5H_2O_2 - 10e \rightarrow$ $\rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2 + 10H^+$
9. Сократим «одинаковые частицы», то есть $10H^+$ и электроны.	$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2$
10. Проверим суммарный заряд в обеих частях полученного уравнения	$2(-1) + 6(+1) = +4 = 2(+2)$
11.Перепишем уравнение в молекулярном	$2\underline{K}MnO_4 + 3H_2\underline{SO_4} + 5H_2O_2 \rightarrow$

[3] Неэлектролиты и слабые электролиты присутствуют в растворе в виде молекул.

виде, подчеркивая добавляемые ионы	$\rightarrow 2Mn\underline{SO_4} + 8H_2O + 5O_2$
12. Проверим материальный баланс.	

Задача 2. Напишите уравнения электродных и суммарной реакций, протекающих в гальваническом элементе, схема которого:

$$(-)Cd \mid Cd^{+2} \parallel Pb^{+2} \mid Pb(+).$$

Рассчитайте изменение энергии Гиббса суммарной реакции ГЭ при стандартных условиях ΔG^0 (298 К) и напряжение ГЭ.

Решение

1. Стандартный электродный потенциал кадмия ($E_{Cd^{2+}/Cd}$ = –0,40 В) меньше, чем потенциал свинца ($E_{Pb^{2+}/Pb}$ = –0,13 В), поэтому кадмиевый электрод является анодом и записывается слева, а свинцовый будет катодом, электродом, стоящим справа:

$$(-)\ Cd^0 - 2e \rightarrow Cd^{2+},$$
$$(+)\ Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0.$$

2. Записываем суммарную токообразующую реакцию:

$$Cd^0 + Pb^{2+} \rightarrow Cd^{2+} + Pb^0.$$

3. Рассчитываем изменение энергии Гиббса процесса учитывая, что $\Delta_f G_{Cd}^0 = \Delta_f G_{Pb}^0 = 0$, и стандартные значения энергии Гиббса ионов (см. Приложение):

$$\Delta_r G^0 = \sum \Delta_f G_{\text{продуктов}} - \sum \Delta_f G_{\text{исходн. веществ}} = \Delta_f G_{Cd^{2+}} - \Delta_f G_{Pb^{2+}} =$$
$$= -77{,}74 - (-24{,}3) = -53{,}44 \text{ кДж/моль}.$$

4. Рассчитываем напряжение ГЭ по уравнению: $E = -\dfrac{\Delta G^0}{nF}$,

где n – число электронов участвующих в реакции; F= 96500 Кл/моль; $\Delta_r G^0$ = –53440 кДж/моль. Тогда $E_{ГЭ} = -\dfrac{-53440}{2 \cdot 96500} = 0{,}27$ В.

Напряжение ГЭ можно рассчитать также как разницу между электродными потенциалами катода и анода: $E^0_{ГЭ} = E^0_к - E^0_а$ = –0,13 – (–0,40) = 0,27 В.

Задача 3. Рассчитайте напряжение ГЭ, состоящего из никелевого и кадмиевого электродов, если активности ионов в растворах соответственно равны 0,001М и 0,1М. Напишите уравнения электродных реакций.

Решение

1. Стандартный электродный потенциал кадмия ($E^0_{Cd^{2+}/Cd}$ = –0,40 В) меньше, чем потенциал никеля ($E^0_{Ni^{2+}/N}$ = –0,25 В), поэтому кадмиевый электрод является анодом и будет расположен слева, а никелевый – катодом и располагается справа: (–) $Cd^0 - 2e \rightarrow Cd^{2+}$,

(+) $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni^0$.

2. Рассчитаем величины электродных потенциалов по уравнению Нернста и напряжение ГЭ:

$E_к = –0,25 + (0,059/2)\lg 0,001 = –0,25 + (0,059/2)(–3) = –0,34$ В.

$E_а = –0,4 + (0,059/2)\lg 0,1 = –0,4 + (0,059/2)(–1) = –0,43$ В.

$E_{ГЭ} = E_к – E_а = –0,34 – (–0,43) = 0,09$ В.

Ответ: 0,09 В.

Задача 4. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора $CoCl_2$ в электролизере с угольными электродами.

Решение. Запишем уравнение диссоциации соли:

$$CoCl_2 \rightarrow Co^{2+} + 2Cl^-$$

Ионы Co^{2+} под действием электрического поля движутся к отрицательно заряженному катоду. Для катионов металлов, стоящих в ряду напряжения от Mn до H_2 (**2 группа**), куда входит кобальт, идут параллельно конкурентные процессы восстановления катионов металлов и протонов водорода (образовавшихся в результате гидролиза по катиону слабого основания) до молекулярного водорода:

$$(–)\ К: \begin{cases} Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co^0; \\ 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2. \end{cases}$$

К положительно заряженному аноду движутся анионы Cl^- и полярные молекулы воды. Так как, Cl^- анион бескислородной кислоты, то окисляется он до молекулярного хлора: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2\uparrow$.

Задача 5. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора K_2SO_4 в электролизерах: а) с угольными электродами; б) с цинковыми электродами. Для каждого варианта вычислите массы (или объемы) веществ, полученных (или растворенных) на электродах, если через электролизеры пропущен ток силой 10 А в течение 1 ч 10 мин.

Решение

а) Электролиз на угольных электродах. Запишем уравнение диссоциации соли: $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$.

Ион Na^+ под действием электрического поля движется к отрицательно заряженному катоду. Для катионов металлов до Al включительно (**I группа**), куда входит калий, катодный процесс – это восстановление воды до молекулярного водорода и подщелачивание среды:

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2HO^-.$$

К положительно заряженному аноду движутся анионы SO_4^{2-} и полярные молекулы воды. Если анион кислородсодержащий, как сульфат анион, то анодному окислению подвергается только вода:

$$2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+.$$

По законам Фарадея объем восстановленного на катоде водорода:

$$V = \frac{V_m \cdot I \cdot t}{n \cdot F},$$

где V_m = 22,4 л/моль – объем 1 моль газа при н.у., n – число отданных или принятых электронов (2 $\bar{e}$), I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с; F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль.

$$V(H_2) = \frac{22{,}4 \cdot 10 \cdot 4200}{2 \cdot 96500} = 4{,}87 \text{ л}.$$

Рассчитаем объем кислорода, выделившегося на аноде: так как $n = 4$ (см. электродную реакцию), то $V_m/n = 22,4/4 = 5,6$ л/моль:

$$V(O_2) = \frac{5,6 \cdot 10 \cdot 4200}{96500} = 2,43 \text{ л}.$$

б) В случае, если электролиз проводится с цинковым электродом, который является растворимым (сам подвергается окислению), процессы на катоде не изменятся, а на аноде будет окисляться цинк.

$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$$

$$(-)\text{К: } 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2HO^- \qquad (+)\text{ А: } Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$$

Объем восстановленного на катоде водорода определяется, как и в предыдущем случае, а масса растворенного на аноде цинка находится по законам Фарадея, причем $M(Zn)/n = 65/2 = 32,5$ г/моль;

$$m(Zn) = \frac{32,5 \cdot 10 \cdot 4200}{96500} = 14,14 \text{ г}.$$

Ответ: 14,14 г.

Задача 6. Возможна ли коррозия сплава, состоящего из никеля и меди: а) при pH = 4; б) при pH = 7? Составьте схему микрогальванических элементов, возникающих в процессе коррозии. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

Решение. Как любой окислительно-восстановительный процесс, коррозия возможна, если потенциал окислителя больше потенциала восстановителя ($E_{ок} > E_{восст}$). Отсюда следует, что в первую очередь будет окисляться, т.е. корродировать, металл, имеющий меньший электродный потенциал. Таким металлом является никель:

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 \text{ В} < E_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 \text{ В}.$$

а) Определим возможность коррозии при pH = 4. Потенциал кислородного электрода при 298 К описывается уравнением: $E_{O_2/2OH^-} = 1,23 - 0,059 \cdot pH = 1,23 - 0,059 \cdot 4 = 0,994$ В.

Потенциал водородного электрода описывается уравнением

$$E_{2H^+/H_2} = -0{,}059 \cdot pH = -0{,}059 \cdot 4 = -0{,}236 \text{ В},$$

так как $E_{Ni^{2+}/Ni} < E_{2H^+/H_2} < E_{O_2/2OH^-}$, то коррозия возможна и с поглощением кислорода, и с выделением водорода. При pH < 7 среда кислая и в растворе присутствуют ионы H^+, поэтому коррозия протекает с выделением молекулярного водорода: $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow$

Схема микрогальванического элемента: Ni $\mid H_2O,\ H^+ \mid$ Cu. Анодом будет никель, а катодом - медь, следовательно, протекают процессы:

(–): $Ni - 2e \rightarrow Ni^{2+}$ (+): $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

б) Определим возможность коррозии при pH = 7.

Потенциал кислородного электрода при 298 К описывается уравнением: $E_{O_2/2OH^-} = 1{,}23 - 0{,}059pH = 1{,}23 - 0{,}059 \cdot 7 = 0{,}817$ В.

Потенциал водородного электрода рассчитывается на основании уравнения: $E_{2H^+/H_2} = -0{,}059pH = -0{,}059 \cdot 7 = -0{,}413$ В,

так как $E_{2H^+/H_2} < E_{Ni^{2+}/Ni} < E_{O_2/2OH^-}$, то коррозия возможна только с поглощением кислорода, и невозможна с выделением водорода. Но при pH ≥ 7 коррозия протекает с поглощением кислорода:

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-.$$

Схема микрогальванического элемента: Ni $\mid O_2,\ H_2O \mid$ Cu. Никель будет анодом, а медь – катодом. Протекают процессы:

(–): $Ni - 2e \rightarrow Ni^{2+}$ (+): $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$

6.4. Домашнее задание №6

Задание 1. Определите степени окисления элементов в следующих веществах (см. свой вариант в табл. 18).

Задание 2. Укажите, какие из приведенных процессов представляют собой окисление и какие восстановление (см. свой вариант в табл. 18).

Задание 3. Методом электронно-ионного баланса подберите коэффициенты в ОВР, укажите окислитель, восстановитель и процессы окисления и восстановления (см. свой вариант в табл. 18).

Таблица 18

№ п/п	Задание 1	Задание 2	Задание 3
1	$HClO_4$, HCl, $Zn(NO_3)_2$	$S^0 \rightarrow S^{2-}$, $Sn^0 \rightarrow Sn^{4+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	$KMnO_4+KI+H_2SO_4 \rightarrow I_2+MnSO_4+K_2SO_4+H_2O$
2	$CuSO_4$, Cl_2O, H_2O_2	$N^{5+} \rightarrow N^{3-}$, $Mg^0 \rightarrow Mg^{2+}$ $Ag^+ \rightarrow Ag^0$	$NaCrO_2+PbO_2+NaOH \rightarrow Na_2CrO_4+Na_2PbO_2+H_2O$
3	$AlCl_3$, Na_2CO_3, SO_2	$Bi^{3+} \rightarrow Bi^0$, $P^{3+} \rightarrow P^{+5}$, $F^0 \rightarrow F^-$	$KBr+KBrO_3+H_2SO_4 \rightarrow Br_2+K_2SO_4+H_2O$
4	MgOHCl, V_2O_5, H_2SiO_3	$Rb^0 \rightarrow Rb^+$, $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$, $2H^+ \rightarrow H_2^0$	$Na_2SO_3+KMnO_4+H_2O \rightarrow Na_2SO_4+MnO_2+KOH$
5	MnO_2, H_3AsO_4, K_2ZnO_2	$P^0 \rightarrow P^{+3}$, $Au^{3+} \rightarrow Au^0$ $Se^0 \rightarrow Se^{6+}$	$PbS+HNO_3 \rightarrow S+Pb(NO_3)_2+NO+H_2O$
6	$NaHCO_3$, Cr_2O_3, $AgNO_3$	$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$, $N^{3+} \rightarrow N^{3-}$ $2O^{2-} \rightarrow O_2^0$	$Cd+KMnO_4+H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4+MnSO_4+K_2SO_4+H_2O$
7	Na_2S, K_2O_2, FeOHCl	$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$, $S^0 \rightarrow S^{2-}$, $2I^- \rightarrow I_2^0$	$KMnO_4+Na_2SO_3+KOH \rightarrow K_2MnO_4+Na_2SO_4+H_2O$
8	K_2HPO_4, N_2O_5, $HMnO_4$	$Ba^{2+} \rightarrow Ba^0$, $C^0 \rightarrow C^{4+}$, $S^{6+} \rightarrow S^{2-}$	$I_2+Cl_2+H_2O \rightarrow HIO_3+HCl$
9	$BaCl_2$, P_2O_5, $AlOHSO_4$	$Mn^{7+} \rightarrow Mn^{3+}$, $2Br^- \rightarrow Br_2^0$, $Si^0 \rightarrow Si^{4+}$	$HNO_3+Zn \rightarrow N_2O+Zn(NO_3)_2+H_2O$
10	HNO_2, $K_2Cr_2O_7$ SO_3	$P^0 \rightarrow P^{5+}$, $Pb^0 \rightarrow Pb^{+4}$, $As^0 \rightarrow As^{3-}$	$FeSO_4+KClO_3+H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3+KCl+H_2O$
11	CS_2, Fe_2O_3, $SnCl_4$	$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$, $S^{6+} \rightarrow S^{4+}$, $2O^{1-} \rightarrow O_2^0$	$NaCrO_2+Br_2+NaOH \rightarrow Na_2CrO_4+NaBr+H_2O$

12	PH_3, $Ba(ClO_3)_2$, N_2	$Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$, $2I^- \rightarrow I_2^0$, $Al^0 \rightarrow Al^{3+}$	$H_2SO_3+HClO_3 \rightarrow H_2SO_4+HCl$
13	Hg_2Cl_2, SeO_3, NH_4CNS	$Cl^{7+} \rightarrow Cl^-$, $S^{2-} \rightarrow S^0$, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	$AsH_3+HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4+NO_2+H_2O$
14	$PbCl_4$, I_2, $KClO_4$	$N^{5+} \rightarrow N^{2+}$, $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+}$ $Au^0 \rightarrow Au^{3+}$	$Cu_2O+HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2+NO+H_2O$
15	Rb_2O, $KFeO_2$, $NiSO_4$	$P^0 \rightarrow P^{3-}$, $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{5+}$, $S^{6+} \rightarrow S^0$	$HNO_3+Ca \rightarrow NH_4NO_3+Ca(NO_3)_2+H_2O$
16	$NaBiO_3$, $SrCl_2$, CaC_2	$Pb^0 \rightarrow Pb^{2+}$, $P^0 \rightarrow P^{3+}$, $Hg^{2+} \rightarrow Hg^0$	$K_2S+KMnO_4+H_2SO_4 \rightarrow S+K_2SO_4+MnSO_4+H_2O$
17	As_2S_3, PBr_5, Li_3N	$Ca^0 \rightarrow Ca^{2+}$, $N^{3+} \rightarrow N^{2+}$, $K^0 \rightarrow K^+$	$H_2S+C1_2+H_2O \rightarrow H_2SO_4+HC1$
18	CaH_2, NH_4NO_2, Cl_2O_7	$Bi^0 \rightarrow Bi^{5+}$, $H_2^0 \rightarrow 2H^-$, $As^0 \rightarrow As^{5+}$	$K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow Cl_2 + CrC1_3 + KCl + H_2O$
19	H_2, PbO_2 $Mg(HCO_3)_2$	$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$, $P^0 \rightarrow P^{5+}$, $Hg^{2+} \rightarrow Hg^{1+}$	$Au+HNO_3+HC1 \rightarrow AuC1_3+NO+H_2O$
20	BaO_2, $CoCl_2$, SiH_4	$S^0 \rightarrow S^{4+}$, $Ni^0 \rightarrow Ni^{2+}$, $Ag^+ \rightarrow Ag^0$	$P+HNO_3+H_2O \rightarrow H_3PO_4+NO$

Задание 4. Составьте схемы ***двух*** гальванических элементов, в одной из которых электрод (см. свой вариант в табл. 19) является катодом, а в другой – анодом. Напишите для каждого ГЭ электродные реакции. Рассчитайте при 298 К изменение энергии Гиббса суммарной реакции элементов $\Delta_r{}^0G$ и стандартные ЭДС элементов.

Таблица 19

Номер варианта	Задание 4 электрод	Номер варианта	Задание 4 электрод	Номер варианта	Задание 4 электрод
1	Ni	7	Mg	13	Pb
2	Pb	8	Co	14	Ag
3	Fe	9	Ti	15	Cr

4	Cd	10	Zn	16	Zn
5	Mn	11	Cr	17	Al
6	Al	12	Sn	18	Cu

Задание 5. Составьте электродные уравнения процессов, происходящих на инертных электродах, при электролизе водного раствора соли и при заданных условиях (сила тока и время) (см. свой вариант в табл. 20, задание 5). Вычислите массы (и объемы, если вещества газообразные) веществ, выделившихся на катоде и аноде при 100% выходе по току на катоде и 95% – на аноде.

Таблица 20

Номер варианта	Задание 5			Задание 6	Номер варианта	Задание 5			Задание 6
	Соль	*I*, А	*t*, ч	Сплав		Соль	*I*, А	*t*, ч	Сплав
1	$Cu(NO_3)_2$	4	1	Ag-Pb	11	$MnCl_2$	2,5	1	Ni-Pb
2	K_2SO_4	5	3	Ag-Co	12	$Al_2(SO_4)_3$	2,6	4	Ni-Fe
3	$AgNO_3$	7	0,5	Al-Pb	13	$ZnCl_2$	4	3	Ni-Zn
4	$ZnSO_4$	5	6	Sn-Ag	14	$NaNO_3$	3,5	2	Fe-Pb
5	NaI	6	2,5	Cr-Sn	15	$CoCl_2$	4,5	3	Cr-Cu
6	$AuCl_3$	4	0,5	Co-Fe	16	KNO_2	3,6	8	Cr-Ti
7	KNO_3	5,5	1,5	Co-Cu	17	$NiSO_4$	2,5	3	Au-Ti
8	$CuBr_2$	1,5	1,2	Co-Zn	18	$MnCl_2$	2,5	1	Ag-Zn
9	NaCl	3,5	2	Cu-Ag	19	$Al_2(SO_4)_3$	2,6	4	Sn-Pb
10	$Al(NO_3)$	2	3,5	Cu-Cd	20	$ZnCl_2$	4,1	3	Sn-Zn

Задание 6. Предложите для данного сплава катодное покрытие (четные варианты) и анодное покрытие (нечетные варианты). Обозначьте коррозионный гальванический элемент покрытие–сплав в среде с pH = 10. Напишите уравнения электродных реакций: а) при целостности покрытия; б) при нарушении целостности покрытия.

6.5. Лабораторная работа № 6. Окислительно-восстановительные реакции. Электролиз

Цель работы: ознакомление с основными закономерностями процессов окисления и восстановления, освоение методики составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, изучение окислительно-восстановительных свойств соединений. Изучение сущности процесса электролиза и влияние на процесс состава электролита и материала электродов.

Реактивы

Растворы: 4M H_2SO_4, NaOH; 1M HCl, $CuSO_4$; 0,1M $FeCl_3$, $NaNO_3$, KNO_2, K_2SO_4, $KMnO_4$, KI, $K_2Cr_2O_7$, соль Мора ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$); фенолфталеин, раствор крахмала.

Твердые вещества: Na_2SO_3, Zn, Al, Fe, Pb, Cu.

Оборудование: циллиндрические пробирки, 5-6 предметных стекол, стеклянные палочки, капельные пипетки.

Опыт 1. Проба на окислитель

Наличие у веществ окислительных свойств можно доказать, если они вступают во взаимодействие с типичными восстановителями, например, с иодид-ионом I^-. Иодид калия реагирует с окислителями с образованием свободного иода: $2I^- - 2e = I_2$, который окрашивает реакционную смесь в присутствии крахмала в синий цвет.

По взаимодействию веществ с типичными окислителями, например, с перманганат- и/или дихромат-ионами доказываются их восстановительные свойства.

Перманганат-ион в кислой среде в присутствии восстановителей обесцвечивается: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$.

Взаимодействие с KI. На предметное стекло поместите отдельно 1 каплю $KMnO_4$, 1 каплю раствора KI и 1 каплю раствора крахмала. Смешайте

эти капли стеклянной палочкой и наблюдайте за протеканием реакции. Проведите эксперимент с каждым из шести исследуемых растворов.

Таблица 21.

№	Исследуемое вещество	Наблюдения	Полуреакция восстановления
1.	$KMnO_4$		
2.	$FeCl_3$,		
3.	KNO_2		
4.	$K_2Cr_2O_7$		

Вопросы и задания к опыту 1:

1. Внесите наблюдения в таблицу 21.

2. На основании результатов наблюдений составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, подобрав коэффициенты в них ***методом электронно-ионного баланса.***

3. Отметьте среди исследуемых веществ те, которые способны проявлять свойства окислителя при взаимодействии с иодидом калия.

Опыт 2 Проба на восстановитель

Взаимодействие с $KMnO_4$. На предметное стекло поместите отдельно 1–2 капли раствора KNO_2, 1 каплю 4М раствора H_2SO_4 и 1–2 капли раствора $KMnO_4$. Соедините эти капли стеклянной палочкой и наблюдайте за протеканием реакции.

Проведите эксперимент с каждым из исследуемых растворов.

Таблица 22.

№	Исследуемое вещество	Наблюдения	Полуреакция окисления
1.	KNO_2		
2.	$FeSO_4$		
3.	$FeCl_3$		
4.	$K_2Cr_2O_7$		

Вопросы и задания к опыту 2:

1. Внесите наблюдения в таблицу 22.

2. На основании результатов наблюдений напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, подобрав коэффициенты в них ***методом электронно-ионного баланса.***

3.Отметьте среди исследуемых веществ, способные проявлять свойства восстановителя при взаимодействии с перманганатом калия.

Опыт 3. Влияние кислотности среды на окислительные свойства перманганата калия

В три пробирки внесите последовательно по 3–5 капель раствора перманганата калия. Затем добавьте по 2–4 капли: в первую пробирку – 1М раствора серной кислоты, во вторую – дистиллированной воды, в третью – каплю 1М раствора натрия гидроксида. В каждую пробирку внесите небольшое количество (на кончике шпателя) порошка сульфита натрия. Встряхните пробирки и наблюдайте изменение окраски раствора.

$KMnO_4 + H_2SO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$,

$KMnO_4 + H_2O + Na_2SO_3 \rightarrow MnO_2 + Na_2SO_4 + KOH$,

$KMnO_4 + KOH + Na_2SO_3 \rightarrow K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$.

***Вопросы и задания к опыту 3*:**

1. Запишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, расставьте коэффициенты ***методом электронно-ионного баланса***, укажите процессы окисления и восстановления, а также вещество окислитель и восстановитель.

2. Запишите наблюдаемые изменения при прохождении реакций.

3. Сделайте вывод (какими свойствами обладает перманганат-иона, укажите продукты его восстановления в различных средах, сравните окислительную способность перманганата калия в различных средах).

Опыт 4. Взаимодействие металлов с кислотой

В 5 пробирок налейте примерно по 2–3 мл 1М раствора HCl и поместите в них пластинки (гранулы) алюминия, цинка, железа, свинца, меди,

предварительно очищенные наждачной бумагой. Результаты наблюдений занесите в табл.23.

Таблица 23.

	Al	Zn	Fe	Pb	Cu
E^0, В					
1М HCl					

Вопросы и задания к опыту 4:

1. Результаты наблюдение запишите в таблицу 23.

2. Напишите уравнения реакций в сокращенной ионно-молекулярной форме.

3. Расположите металлы в порядке возрастания их восстановительной активности.

Опыт 5. Электролиз $CuSO_4$

В настоящем опыте изучаются процессы электролиза раствора $CuSO_4$. Прибор для электролиза представляет собой U-образный сосуд (см. рис .9) с раствором электролита, в который погружено два графитовых электрода, один из которых (катод) присоединен к отрицательному полюсу внешнего источника ***постоянного тока***, а другой (анод) — к положительному. На основании значений стандартных электродных потенциалов можно сказать, что при электролизе раствора $CuSO_4$ катион меди, имеющий стандартный электродный потенциал +0,34В будет восстанавливаться и выделяться на катоде в виде металла. На аноде идет процесс окисления воды, а не анионов SO_4^{2-}, так как $E^o_{O_2,H^+/H_2O}$ = 1,23В меньше, чем $E^o_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}$ = 2,01В.

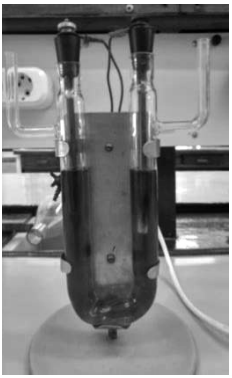


Рис.9. Лабораторный прибор для проведения электролиза в растворах.

Налейте в электролизер 1М раствор сульфата ме-

ди. Погрузите в раствор графитовые электроды и пропускайте через раствор постоянный ток (напряжение 12 В) в течение 15 минут.

Вопросы и задания:

1. Опишите наблюдения.
2. Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

7. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

7.1. Теоретическая часть

Коллоидными системами называют системы с высокоразвитой поверхностью раздела между фазами. Дисперсные системы состоят как минимум из двух компонентов:

– ***дисперсионной среды***, которая играет роль растворителя и является непрерывной фазой;

– ***дисперсной фазы***, распределенной в объеме дисперсионной среды, в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель жидкости или пузырьков газа.

Классификация систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы

Размер частиц дисперсной фазы	$10^{-5} \div 10^{-7}$ м	$10^{-7} \div 10^{-9}$м	$< 10^{-9}$м
Название системы	Дисперсная	Коллоидная	Молекулярно-дисперсная
Характеристика системы	Микрогетерогенная	Ультрамикрогетерогенная	Гомогенная

Таким образом, коллоидными растворами называются такие ***гетерогенные системы***, которые состоят из дисперсной фазы с размером частиц от 10^{-7} до 10^{-9} м и дисперсионной среды. В гидрофобных коллоидных растворах между дисперсной фазой и дисперсионной средой нет химического взаимодействия. Это означает, что между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой имеется поверхность раздела фаз, причем, чем мельче частицы, тем эта поверхность больше.

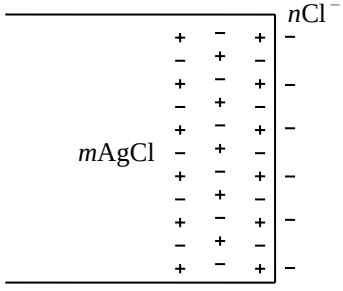
Строение коллоидной частицы

Рассмотрим образование коллоидного раствора хлорида серебра. Если взять два раствора с достаточно высокой концентрацией солей, например, раствор хлорида калия и раствор азотнокислого серебра и слить их, то будем наблюдать образование грубодисперсной системы, в которой нерастворимая соль хлорида серебра выпадает из раствора в осадок. Однако если взять растворы этих солей очень разбавленными и слить в таком соотношении, что одно вещество будет находиться в избытке и выполнять роль стабилизатора, то мы получим микрогетерогенную систему, в которой хлорид серебра не будет выделяться в виде осадка, а будет находиться во взвешенном состоянии:

$$AgNO_3 + KCl_{\text{избыток}} = AgCl + KNO.$$

Ионное уравнение: $Ag^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^- = \underline{AgCl\downarrow} + K^+ + NO_3^-$.

Агрегат, состоящий из *m*-го количества молекул нерастворимой твердой фазы AgCl, имея кристаллическое строение, будет выступать адсорбентом и адсорбировать на своей поверхности те ионы из раствора, которые способны достраивать кристаллическую решетку. Такими ионами из имеющихся в растворе K^+, NO_3^-, Cl^- могут быть только хлорид-ионы. Таким образом, *n*-е количество Cl^-, адсорбирующихся на поверхности твердой фазы и сообщающих ей свой заряд, называются ***потенциалопределяющими ионами (ПОИ)***:



Тогда ионы противоположного знака – **противоионы (ПИ),** имеющиеся в растворе, в силу электростатического притяжения будут располагаться в растворе рядом с заряженной поверхностью твердой фазы (ионы K^+). Таким

образом, на границе *твердая фаза/раствор* возникнет ***двойной электрический слой (ДЭС).*** Следует отметить, что внешняя обкладка ДЭС имеет диффузное строение, т.е. концентрация ПИ асимптотически приближается к нулю по мере удаления от твердой фазы. Поскольку все эти процессы происходят в растворе, то при относительном движении твердой фазы и жидкости (дисперсионной среды) плоскость скольжения лежит на некотором расстоянии (в 2 – 3 ионных или молекулярных радиусах) от твердой фазы.

Часть противоионов ($n - x$) называется адсорбционной частью, а остальная x-часть находится за пределами границы скольжения, в диффузионном слое λ.

Таким образом, строение коллоидной частицы в краткой записи можно изобразить следующим образом:

$$\{\underbrace{m[AgCl]}_{\text{агрегат}} \cdot \underbrace{n Cl^-}_{\text{ПОИ}} \cdot \underbrace{(n-x)K^+}_{\text{ПИ}}\}^{x-} \cdot \underbrace{xK^+}_{\text{ПИ}}$$

ядро мицеллы — диффузионный слой

адсорбционный слой состоит из ПОИ и $(n–x)$ПИ

гранула

мицелла

Коллоидная частица или еще ее называют **гранулой -** это комплекс, заключенный в фигурные скобки, несет на себе заряд по знаку, определяемому потенциал-определяющим ионом, а по величине – определяемый разностью между потенциалопределяющими ионами и противоионами.

Другая часть противоионов, диффузно распределяющаяся в растворе – xK^+ – завершает строение мицеллы. Таким образом, ***гранула заряжена, а мицелла электронейтральна.***

Золями (лиозолями, коллоидными растворами) называют такие высокодисперсные коллоидные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, например, если это вода, то получают гидрозоль. Золи подразделяются на гидрофильные и гидрофобные.

Гидрофильные золи образуются такими веществами, как крахмал, желатин, яичный желток и белок и многие красители. Приготовление гидрофильных золей, как правило, – процесс самопроизвольный, они термодинамически устойчивы и могут существовать длительное время при сохранении условий их образования.

Гидрофобные золи образуются такими веществами, которые являются труднорастворимыми в жидкости, например, гидроксидами, оксидами, солями, металлами, а также многими органическими веществами.

Приготовление гидрофобных золей возможно различными методами:

- дисперсионными - за счет измельчения (диспергирования) частиц вещества;
- конденсационными, т.е. путем укрупнения частиц труднорастворимого вещества.

Химические методы получения гидрофобных золей

Эти методы основываются на реакциях обмена, гидролиза, окисления – восстановления, а также применения пептизации. Метод ионного обмена мы рассмотрели выше в разделе «Строение коллоидной частицы».

Рассмотрим образование гидрофобного золя на основе ОВР:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O.$$

Строение мицеллы с учетом того, что сероводородная кислота, являясь слабым электролитом и диссоциирует только по первой ступени:

$$\{m[S] \cdot nHS^- \cdot (n-x)H^+\}^{x-} \cdot xH^+.$$

Разрушения гидрофобных золей можно достигнуть добавлением к раствору ***индифферентного*** электролита (избирательно не адсорбирую-

щегося на поверхности агрегата). Разрушающими будут являться те ионы электролита, которые имеют одинаковый заряд с зарядом диффузионного слоя или противоположный заряд с зарядом гранулы. Согласно ***правилу Шульца–Гарди:***

Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

В рядах: Na^+ Ca^{2+} Al^{3+} и Cl^- SO_4^{2-} PO_4^{3+}

слева направо разрушающая сила ионов-коагулянтов возрастает.

Разрушающее действие постороннего электролита заключается в том, что однозарядный ион вытесняет ПИ диффузионного слоя в адсорбционный слой, следовательно, уменьшается заряд диффузного слоя и уменьшается заряд гранулы.

7.2. Обучающие задачи

Задача 1. Определите заряд гранулы и запишите строение мицеллы для уравнения $AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow \underline{Al(OH)_3} + 3NaCl$, в котором:

а) избытком является $AlCl_3$; б) NaOH.

Решение: а) агрегат $\underline{Al(OH)_3}$ в случае избытка $AlCl_3$ будет адсорбировать на своей поверхности ионы, способные достроить его кристаллическую решетку (правило Панета–Фаянса). Такими ионами будут ионы Al^{3+}, они же будут ПОИ и будут определять заряд гранулы. Таким образом, гранула будет иметь положительный заряд. Строение мицеллы

$$\{m[Al(OH)_3]\, nAl^{3+}\, 3(n-x)Cl^-\}^{3x+}\, 3xCl^-;$$

б) агрегат $\underline{Al(OH)_3}$ в случае избытка NaOH будет адсорбировать на своей поверхности ионы, способные достроить его кристаллическую решетку - ионы OH^-. Таким образом, гранула будет иметь отрицательный заряд. Строение мицеллы

$$\{m[Al(OH)_3]\, nOH^-\, (n-x)Na^+\}^{x-}\, xNa^+.$$

Задача 2. Определите, добавление какого из перечисленных электролитов NaCl, Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $AlCl_3$, $K[Fe(CN)_6]$ быстрее всего приведет к разрушению золя $\{m[BaSO_4]\cdot nSO_4^{2-}\cdot 2(n-x)Na^+\}^{2x-}\cdot 2xNa^+$.

Решение. Так как гранула заряжена отрицательно, то ион электролита, вызывающий коагуляцию, должен быть заряжен положительно. Из положительно заряженных ионов электролитов NaCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $K[Fe(CN)_6]$ находим тот, у которого заряд будет выше (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Al^{3+}). Им является Al^{3+}. Таким образом, электролит $AlCl_3$ имеет наименьший порог коагуляции и быстрее всего приведет к разрушению данного золя.

7.3. Вопросы для самоконтроля

1. Каково строение мицеллы? Что такое гранула, ПОИ, ПИ?
2. Какие коллоидные системы называют золями?
3. Основные методы получения и разрушения гидрофобных золей.

7.4. Домашнее задание № 6-1

Задание 1. Для уравнения реакции (см. свой вариант в табл. 24) запишите строение мицеллы, гранула которой будет двигаться к катоду (***четные варианты***) или к аноду (***нечетные варианты***), укажите агрегат, ядро, адсорбционный и диффузный слои, ПОИ, ПИ.

Задание 2. Для мицеллы из задания 1 предложите электролит, который вызовет коагуляцию золя.

Таблица 24

номер варианта	Уравнение реакции	Номер варианта	Уравнение реакции
1	$MnCl_2+K_2S=\underline{MnS}+2KCl$	11	$2H_3AsO_3+3H_2S=\underline{As_2S_3}+6H_2O$
2	$BaCl_2+Na_2SO_4=\underline{BaSO_4}+2NaCl$	12	$2H_2S+SO_2=\underline{3S}+2H_2O$
3	$2AgNO_3+H_2SO_3=\underline{Ag_2SO_3}+2HNO_3$	13	$3Ca(NO_3)_2+2K_3AsO_4=\underline{Ca_3(AsO_4)_2}+6KNO_3$
4	$K_2C_2O_4+2HgNO_3=\underline{Hg_2C_2O_4}+2KNO_3$	14	$FeCl_3+Na_3AsO_4=\underline{FeAsO_4}+3NaCl$
5	$2H_2S+O_2=2H_2O+\underline{2S}$	15	$Ba(NO_3)_2+K_2SO_3=\underline{BaSO_3}+2KNO_3$

6	$3CuCl_2+2H_3PO_4=\underline{Cu_3(PO_4)_2}+6HCl$	16	$2NaBr+Pb(NO_3)_2=\underline{PbBr_2}+2NaNO_3$
7	$Pb(NO_3)_2+H_2C_2O_4=\underline{PbC_2O_4}+2HNO_3$	17	$CaCl_2+Na_2C_2O_4=\underline{CaC_2O_4}+2NaCl$
8	$H_2SO_4+Na_2S_2O_3=\underline{S}+Na_2SO_4+H_2O+SO_2$	18	$2AgNO_3+K_2SO_4=\underline{Ag_2SO_4}+2KNO_3$
9	$AlCl_3+H_3AsO_4=\underline{AlAsO_4}+3HCl$	19	$3CoCl_2+Na_3AsO_4=\underline{Co_3(AsO_4)_2}+6NaCl$
10	$Ca(OH)_2+H_2CrO_4=\underline{CaCrO_4}+2H_2O$	20	$CuCl_2+K_2C_2O_4=\underline{CuC_2O_4}+2KCl$

8. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ. ВОДОРОД. ГАЛОГЕНЫ

8.1. Теоретическая часть

Водород. Кларк водорода в литосфере, гидросфере и атмосфере составляет 17%. Электронная конфигурация атома $1s^1$, проявляемые степени окисления: +1 и -1. Существует несколько изотопов водорода, различающиеся числом нейтронов:

	^{1}H	^{2}D	^{3}T
	Протий	Дейтерий	Тритий
Атомная масса	1,0078	2,0141	3,0160
% содержание	99,984	0,0156	10^{-15}

Химические свойства. При обычных условиях водород существует в виде двухатомных молекул газа (H_2), который не имеет ни цвета ни запаха. Водород практически не растворим в воде и органических растворителях, однако хорошо растворим в металлах (Ni, Pt, Pd и др.). $T_{пл.}$ = 13,7 K и $T_{кип.}$ = 20,1 K, а $E_{связи}$ = 435 кДж/моль, поэтому молекула водорода очень прочна и относительно инертна и водород при любой температуре реагирует только со фтором: $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$.

Реакции водорода с кислородом, хлором, азотом идут при нагревании (облучении) и/или в присутствии катализатора (см. подробно в п.1.1): $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$ $\qquad$ $H_2 + ½\ O_2 \xrightarrow{T} H_2O$

$$3H_2 + N_2 \xrightarrow{T,p} 2NH_3$$

В лабораторных условиях водород получают по реакции:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2\uparrow.$$

Промышленные способы получения:

– *конверсия метана*: $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$
– *электролиз воды:* $2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$

Водород является перспективным источником энергии, например, при окислении в топливных гальванических элементах (ТГЭ). Примером может служить щелочной водородно-кислородный ТГЭ:

$$(-)\ H_2, M_1 \mid KOH \mid M_2, O_2\ (+),$$

где M_1 и M_2 – это проводники I рода (Ag, Pt), выполняющие роль катализаторов и токоотводов в электродных процессах.

В результате на аноде идет реакция окисления водорода по реакции: $2H_2 + 4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow 4\ H_2O$, а на катоде – процесс восстановления кислорода: $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$. Суммарный электродный процесс – это реакция горения водорода в кислороде:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O.$$

Батарея ТГЭ с устройствами для подвода топлива и окислителя, отвода продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры, называется электрохимическим генератором.

Элементы 17 группы, имеющие общее название — галогены — фтор, хлор, бром и иод.

Электронную конфигурацию внешнего электронного слоя можно записать в общем виде: $\boldsymbol{ns^2np^5}$. Фтор проявляет степень окисления только «–1», а остальные галогены от –1 до +7.

В лабораторных условиях галогены (за исключением фтора) получают окислением соответствующих галогенид-анионов сильным окислителем, чаще всего используют оксид марганца(IV) MnO_2, например:

$$2Г^- + MnO_2 + 4H^+ \rightarrow Г_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$$

При получении брома и иода часто используют вытеснение их из галогенидов хлором: $2Г^- + Cl_2 \rightarrow Г_2 + 2Cl^-$.

Поскольку молекулы галогенов неполярны, они лучше растворяются в неполярных растворителях (C_6H_6, CCl_4 и т. п.), чем в воде. Растворимость иода в воде можно увеличить добавлением иодида калия, который образует с I_2 комплексный ион $[I_3]^-$: $I_2 + I^- \rightleftarrows [I_3]^-$.

В водных растворах галогенов (за исключением фтора, который не растворяется в воде, а активно разлагает ее) устанавливается равновесие:

$$Г_2 + H_2O \rightleftarrows НГ + НГО,$$

которое смещено в сторону исходных веществ (сильнее всего для иода, слабее всего для хлора

Галогены реагируют практически со всеми металлами и многими неметаллами при этом большинство реакций являются экзотермическими, по этой причине многие вещества горят не только в атмосфере газообразных фтора и хлора, но и в жидком броме и в смеси с твердым иодом:

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2$$

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3$$

$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$ или в избытке хлора: $2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4.$$

Окислительная способность галогенов в водных растворах в ряду Cl_2—Br_2—I_2 уменьшается, что соответствует уменьшению стандартных электродных потенциалов. Таким образом, хлор является сильным окислителем и может окислять бромиды и иодиды не только до простых веществ Br_2 и I_2: $2Г^- + Cl_2 = 2Cl^- + Г_2$, но и до оксокислот $НГО_3$:

$$Г^- + 3Cl_2 + 3H_2O = ГO_3^- + 6Cl^- + 6H^+, \text{ где Г - это Br или I.}$$

Восстановительные свойства галогенид-ионов в ряду $Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-$ возрастают, о чем свидетельствует уменьшение стандартных электродных потенциалов процессов: $Г_2 + 2e \rightleftarrows 2Г^-$, поэтому концентрированная

серная кислота взаимодействует с твердым хлоридом калия с образованием газообразного HCl:

$$H_2SO_{4(конц.)} + KCl_{(тв.)} = KHSO_4 + HCl\uparrow.$$

При взаимодействии с бромидом калия подобная реакция с выделением газообразного HBr сопровождается окислительно-восстановительным процессом:

$$3H_2SO_{4(конц.)} + 2KBr = Br_2 + SO_2 + 2KHSO_4 + 2H_2O,$$

в результате которого выделяющийся HBr содержит примесь паров брома.

В результате реакции $H_2SO_{4(конц.)}$ с иодид-анионом происходит восстановление серной кислоты до сульфид-аниона:

$$9H_2SO_4 + 8KI = I_2 + H_2S + 8KHSO_4 + 4H_2O,$$

а образование HI практически не происходит.

8.2. Вопросы для самоконтроля

1. Какие степени окисления характерны для водорода? Какова его электронная конфигурация? Какие существуют лабораторные и промышленные способы получения водорода?

2. Как изменяются окислительные свойства галогенов от фтора к иоду и восстановительные от Cl^- к I^-?

3. Приведите примеры реакций получения галогенов в лабораторных условиях.

8.3. Домашнее задание №7

Выполните письменно задания и решите задачи. ***Для четных вариантов:***

1. Как изменяется температуры кипения и плавления в ряду простых веществ от фтора к иоду? Ответ поясните.

2. Приведите реакции получения хлора в промышленных и лабораторных условиях.

3. На основании табличных данных (см. Приложения) рассчитайте константу равновесия реакции: $Cl_2 + 2I^- = I_2 + 2Cl^-$ и сделайте вывод о возможности протекания этой реакции.

4. Какой объем хлора (при 373К и давлении 1,2 атм.) может быть получен взаимодействием 3 г диоксида марганца с избытком концентрированной соляной кислоты?

5. Уравняйте методом электронно-ионного баланса реакцию: $KMnO_4 + HBr \rightarrow Br_2 + MnBr_2 +$…Возможно ли протекание этой реакции? Дайте пояснение.

Для нечетных вариантов:

1. Какой химический состав имеют хлорная и иодная вода? Какие реакции будут проходить при pH больше 8? Напишите уравнения реакций. Возможно ли получение фторной воды? Ответ поясните.

2. Приведите уравнения реакций взвимодействия концентрированной серной кислоты с бромидом и иодидом калия.

3. Вычислите степень диссоциации и pH 0,015М раствора HF.

4. При какой концентрации ионов Cl^- начнется выпадение осадка в 0,0001М растворе $AgNO_3$?

5. Вычислите ΔE^o реакции взаимодействия ионов ClO_4^- с ионами I^- в кислой среде и сделайте вывод о возможности ее протекания.

8.4. Лабораторная работа №7. Получение хлора и изучение его химических свойств

Опыты с галогенами необходимо проводить очень осторожно в вытяжном шкафу и в присутствии преподавателя!

Целью настоящей работы является получение хлора, а также изучение реакционной способности хлора и его соединений.

Реактивы:

Твердые вещества: Sn (фольга), Cu (проволока), Fe (проволока), Al (гранулы и фольга), Sb (порошок), I_2, P красный, KCl, KBr, KI, MnO_2.

Растворы: концентрированные H_2SO_4 и HCl; 20% H_2SO_4; 10% NaOH, 1М HCl, свежеприготовленные насыщенные Cl_2, Br_2, 0,1М NaCl, NaBr, KI;

иодкрахмальная; лакмусовая бумажки и пропитанные раствором нитрата свинца.

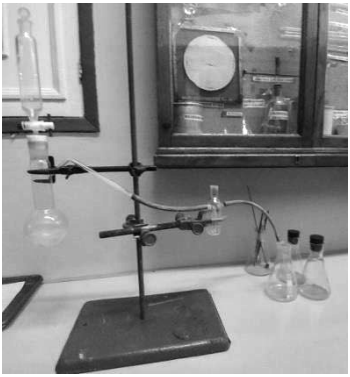
Жидкости: бензол или толуол.

Оборудование: газовая горелка, циллиндрические пробирки, штатив для пробирок, пипетки капельные; колбы конические на 100–300 мл, прибор для получения хлора, асбестовая сетка, ложечки для сжигания.

Порядок выполнения эксперимента:

Опыт 1. Получение хлора

Соберите прибор для получения хлора, как показано на рисунке. В



колбу Вюрца насыпьте примерно 2 г оксида марганца (IV). В промывалку налейте небольшое количество концентрированной серной кислоты так, чтобы выделяющийся газ пробулькивал через кислоту. В капельную воронку налейте до половины объема концентрированную соляную кислоту. Открыв кран капельной воронки, налейте соляную кислоту в колбу так, чтобы она полностью покрыла порошок MnO_2. Если поток выделяющегося хлора недостаточен (это можно заметить при наблюдении прохождения его пузырьков сквозь промывалку), подогрейте колбу Вюрца на слабом огне газовой горелки.

Наполните хлором четыре конических колбы и закройте их пробками. Оставьте заполненные хлором колбы для опыта **2**.

Приготовьте хлорную воду, пропуская хлор в воду (10–20 мл) в течение ~3 мин. Полученный раствор сохраните для опыта **4**.

Вопросы и задания к опыту 1:

1. Нарисуйте в отчете установку для получения хлора.
2. Опишите наблюдения. Укажите цвет выделяющегося хлора.

3. Напишите уравнение реакции получения хлора.

4. Напишите уравнения реакций, протекающих в хлорной воде.

5. Объясните, зачем полученный в опыте хлор пропускают через концентрированную серную кислоту?

Опыт 2. Взаимодействие хлора с простыми веществами

Возьмите 4 колбы, заполненные хлором, полученным в опыте **1.**

В колбу № 1 внесите предварительно нагретую докрасна медную или железную проволочку.

В колбу № 2 — нагретую оловянную фольгу.

В колбу № 3 в ложечке для сжигания внесите немного красного фосфора (если он сам не загорится в хлоре, сначала подожгите его на воздухе).

В колбу № 4 понемногу высыпайте со шпателя порошок сурьмы.

Вопросы и задания к опыту 2:

1. Опишите наблюдения.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Являются ли энтальпии данных реакций энтальпиями образования полученных веществ?

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства галогенов

Возьмите 3 циллиндрические пробирки.

В первую налейте 10 капель 0,1М раствора KBr, во вторую и третью по 10 капель 0,1М раствора KI. В первые две пробирки прибавьте по 3 капли хлорной воды, а в третью— 3 капли бромной. Перемешайте растворы. Затем в каждую из пробирок добавьте немного бензола (так, чтобы образовалось слой толщиной 2–3 мм), еще раз хорошо размешайте содержимое пробирок и отметьте, изменилась ли окраска бензольного слоя.

Во вторую пробирку добавьте хлорной воды до исчезновения окраски иода в органическом растворителе.

Вопросы и задания к опыту 3:

1. Опишите наблюдения.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Объясните, почему слой бензола (толуола), окрашенный иодом, обесцвечивается при добавлении хлорной воды.

Опыт 4. Восстановительные свойства галогенидов

В три пробирки налейте примерно по 0,5 мл концентрированной серной кислоты.

В первую пробирку внесите на кончике шпателя кристаллический хлорид калия (или натрия). К отверстию пробирки поднесите поочередно смоченные водой иодкрахмальную, лакмусовую и пропитанную раствором $Pb(NO_3)_2$ бумажки. Наблюдайте за протеканием реакций и запишите наблюдения в отчет. Уберите пробирку и бумажки из штатива.

Повторите ***поочередно*** опыты с бромидом калия (или натрия) во второй пробирке и иодидом калия (или натрия) в третьей пробирке, удаляя из штатива предыдущую пробирку.

Вопросы и задания:

1. Опишите наблюдения.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Охарактеризуйте изменение восстановительных свойств галогенид-ионов в ряду Cl^-—Br^-—I^-?
4. Для чего используются смоченные водой иодкрахмальная, лакмусовая и пропитанная раствором $Pb(NO_3)_2$ бумажки.

9. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ. КИСЛОРОД. СЕРА. АЗОТ

9.1. Теоретическая часть

16 группа. Электронная конфигурация внешнего электронного уровня атомов элементов 16 группы: ns^2np^4**.** Для кислорода наиболее характерны степени окисления: 0, –1, –2, для серы: –2, 0, +4 и +6. Все простые

вещества элементов 16 группы (за исключением полония) являются неметаллами.

Кислород поддерживает горение и образует оксиды с большинством элементов. По величине электроотрицательности он стоит на втором месте после фтора, поэтому в реакциях с другими веществами (кроме фтора) ведет себя как окислитель (см. п. 1.1 настоящего пособия).

В **пероксиде водорода (H_2O_2)** степень окисления кислорода –1, поэтому он способен выступать и в качестве восстановителя, и в качестве окислителя:

Восстановитель	Окислитель
$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$ (pH≤7)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$ (pH < 7)
$H_2O_2 + 2OH^- - 2e = O_2 + 2H_2O$ (pH > 7)	$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$ (pH ≥ 7)

В процессе хранения пероксид водорода диспропорционирует в термодинамически более стабильные соединения со степенью окисления кислорода 0 и –2: $H_2O_2 = H_2O + ½\ O_2$. Диспропорционирование ускоряется в присутствии катализатора MnO_2.

Сера образует ряд циклических и цепочечных структур со связями –S–S–. Основные аллотропные модификации серы: ромбическая, моноклинная, пластическая. Кристаллическая ромбическая сера является стандартным состоянием серы и состоит из циклических молекул S_8, при нагревании которой образуется моноклинная модификация. Моноклинная сера также состоит из циклов S_8, но они расположены менее плотно, чем в ромбической сере. Пластическая модификация серы состоит из полимерных цепочек и может быть получена при быстром охлаждении расплава серы. По истечении некоторого времени и моноклинная и пластическая сера постепенно переходят в ромбическую.

Соединениями серы в степени окисления –2 являются **сероводород и сульфиды**.

Сероводород – ядовитый газ без цвета, со специфическим резким запахом. Получают его действием соляной кислоты на сульфид железа (II):

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

Окислители обычно окисляют сероводород до свободной серы:

$$H_2S + Г_{2(aq)} = 2HГ + S\downarrow$$
$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5S\downarrow + K_2SO_4 + 8H_2O$$
$$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Водный раствор сероводорода – двухосновная слабая кислота. Она образует два типа солей: сульфиды и гидросульфиды. Сульфиды и гидросульфиды щелочных металлов в водных растворах создают щелочную среду за счет гидролиза: $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$

Большая часть сульфидов металлов малорастворимы в воде (CuS, ZnS, PbS, FeS и др.). Способность сульфидов растворяться в минеральных кислотах определяется значениями их произведений растворимости (см. Приложения). Поэтому сульфид цинка растворяется даже в уксусной кислоте. Для растворения сульфида железа (II) необходима соляная кислота. Сульфиды меди и свинца растворяются только в концентрированной азотной кислоте. Реакция в этом случае происходит в результате окисления иона S^{2-} до иона SO_4^{2-}.

Реакции образования сульфидов меди и свинца, окрашенных в черный цвет, используются для определения присутствия сульфид-ионов.

Сера образует два оксида — **оксид серы (IV) и оксид серы (VI).**

В обычных условиях SO_2 – бесцветный, ядовитый газ с резким запахом, растворимый в воде. В лабораторных условиях его получают действием раствора серной кислоты на сульфит щелочного металла:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = SO_2\uparrow + Na_2SO_4 + H_2O$$

При растворении SO_2 в воде происходит химическое взаимодействие и устанавливаются равновесия:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows [H_2SO_3] \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$$

Сернистая кислота H_2SO_3 существует только в водном растворе.

Оксид серы (IV) и соли сернистой кислоты обладают как восстановительными, так и окислительными свойствами (с преобладанием восстановительных). При этом окисление серы (IV) происходит до серы (VI), а продукт восстановления серы (IV) преимущественно свободная сера.

Оксид серы (IV) или серный ангидрид SO_3 состоит из полимерных молекул и представляет собой жидкость при с.у. Получают SO_3 окислением сернистого газа кислородом воздуха $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ в присутствии катализатора – платины или оксидов переходных металлов. При растворении SO_3 в воде образуется серная кислота: $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$.

Серная кислота H_2SO_4 нелетуча и термически устойчива. Концентрированная серная кислота взаимодействует с металлами, восстанавливаясь до различных продкутов (см. п.1.1 настоящего пособия):

$$Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Железо при комнатной температуре пассивируется концентрированной серной кислотой, однако, при нагревании реакция происходит:

$$2Fe + 6H_2SO_{4(конц)} \xrightarrow{t} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

Концентрированная H_2SO_4 обладает сильными дегидратирующими свойствами — обезвоживает углеводы и отнимает воду у кристаллогидратов некоторых солей. Водоотнимающее действие серной кислоты связано с образованием гидратов $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ (n = 1–6)

Разбавленная серная кислота, подобно другим минеральным кислотам, реагирует с металлами, у которых стандартный электродный потенциал меньше нуля см. п.1.1).

Качественной реакцией на сульфат-ион является реакция с ионами бария. При этом выпадает белый осадок сульфата бария, нерастворимый в щелочах и кислотах: $Ba^{2+} + SO_4^{2+} = BaSO_4\downarrow$

Электронная конфигурация внешнего электронного уровня элементов **15 группы** ns^2np^3. **Азот** в своих соединениях проявляет степени окисления от –3 до +5. Для всех остальных элементов 15 группы наиболее характерными степенями окисления являются +3 и +5.

Водородное соединение азота аммиак NH_3 – бесцветный газ с характерным запахом, очень хорошо растворимый в воде. Водные растворы аммиака имеют щелочную реакцию в результате установления равновесий: $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$.

Аммиак обладает восстановительными свойствами:

$$2NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6HBr$$

$$2NH_3 + 2KMnO_4 = N_2 + 2MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

В настоящей работе аммиак получают нагреванием смеси твердых хлорида аммония и гидроксида кальция:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t} CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

Доказательством выделения аммиака является "белый дым" хлорида аммония: $NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$, который образуется при его взаимодействии с соляной кислотой. Фенолфталеин в растворах аммиака окрашивается в малиновый цвет.

9.2. Вопросы для самоконтроля

1. Укажите все возможные устойчивые степени окисления кислорода, серы и азота. Приведите примеры соответствующих соединений.
2. Укажите стандартное состояние серы и ее полиморфные модификации. Чем отличаются структуры моноклинной, ромбической и пластической серы?
3. Приведите примеры реакций, в которых пероксид водорода является окислителем, восстановителем.
4. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений серы при изменении ее степени окисления от – 2 до +6?
5. Охарактеризуйте различия в окислительных свойствах концентрированной и разбавленной серной кислоты.

9.3. Домашняя работа №8

Выполните письменно задания и решите задачи.

Для четных вариантов:

1.Вычислите объем кислорода (н.у.), который выделится при полном разложении 0.5 г $KMnO_4$.

2.Рассчитайте pH 0,05М раствора NaHS.

3.Выпадет ли осадок при сливании 10 мл 0,05 М раствора хлорида марганца и 5 мл 0,025М раствора сульфида натрия;

4.Рассчитайте константу равновесия реакции:

$Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow \ldots$

Сделайте вывод о возможности протекания данной ОВР.

Для нечетных вариантов:

1. Вычислите объем кислорода (н.у.), который выделится при полном разложении 2,5 г $KClO_3$.
2. Рассчитайте pH 0,0105М раствора $NaHSO_3$.
3. Выпадет ли осадок при сливании 12 мл 0,001М раствора сульфата меди (II) и 200 мл 0,0002М раствора сульфида натрия?
4. Рассчитайте константу равновесия реакции:$KI + HNO_3 \rightarrow\ldots$ Сделайте вывод о возможности протекания данной ОВР.

9.4. Лабораторная работа №8. Химические свойства веществ 15 и 16 групп

Цели работы: изучение химических свойств пероксида водорода, серной кислоты и аммиака.

Реактивы:

Твердые вещества: MnO_2, Zn, Cu, Fe (стружка), NH_4Cl, $Ca(OH)_2$.

Растворы: концентрированная H_2SO_4 , 1М H_2SO_4, 0,1М $KMnO_4$, Na_2SO_4, $CuSO_4$, $BaCl_2$; 3% H_2O_2, дистиллированная вода, фенолфталеин.

Оборудование: штатив для пробирок, цилиндрические и конические пробирки, водяная баня, газовая горелка, ступка с пестиком, лучинки, спички.

Опыт 1. Восстановительные свойства H_2O_2

Налейте в пробирку 1-2 капли 0,1М раствора перманганата калия и 1-2 мл 1 М раствора серной кислоты. Затем прилейте 0,5-1 мл 3% раствора пероксида водорода до обесцвечивания раствора.

Опыт 2. Диспропорционирование пероксида водорода

Налейте в пробирку примерно 1-2 мл 3% раствора пероксида водорода и внесите в нее на кончике шпателя небольшое количество (несколько кристалликов) MnO_2. Погрузите в пробирку тлеющую лучинку.

Вопросы и задания к опытам 1 и 2:

1. Опишите наблюдения.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Рассчитайте ΔE° и константы равновесия реакций.

Опыт 3. Окислительные свойства H_2SO_4. ***Опыт проводится под тягой!***

Налейте в три пробирки примерно по 1 мл концентрированной H_2SO_4, а в три другие столько же 1М раствора H_2SO_4. Поместите в каждую пару пробирок с концентрированной и разбавленной кислотами по одной грануле цинка, стружке железа и меди. Наблюдайте за скоростью прохождения реакций. Затем поместите все пробирки в кипящую водяную баню и отметьте изменения и внесите в таблицу 25.

Таблица 25

	Кислота	**Ме**	**Наблюдения**	
			При комнатной температуре	После нагревания на водяной бане
1.	$H_2SO_{4\ конц.}$			
2.	$H_2SO_{4\ конц.}$			
3.	$H_2SO_{4\ конц.}$			
4.	1М H_2SO_4			
5.	1М H_2SO_4			
6.	1М H_2SO_4			

Вопросы и задания к опыту 3:

1. Заполните таблицу в отчете по лабораторной работе. Опишите наблюдения.

2. Составьте уравнения всех протекающих реакций.

Опыт 4. Качественная реакция на сульфат-ион

В три пробирки налейте примерно по 1 мл 0,1 М растворов: в первую — серной кислоты, во вторую — сульфата натрия, в третью — сульфата меди (II). Затем в каждую прилейте примерно по 0,5 мл 0,1 М раствора хлорида бария.

№	Реактив	Уравнение реакции *в сокращенном ионно-молекулярном виде*	Наблюдения
1.	0,1 М H_2SO_4		
2.	0,1 М Na_2SO_4		
3.	0,1 М $CuSO_4$		

Вопросы и задания к опыту 4:

1. Опишите наблюдения.

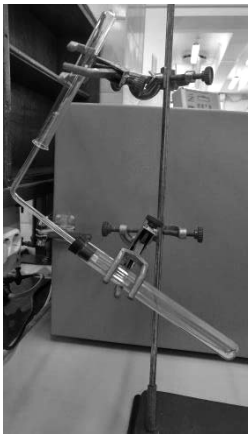
2. Напишите уравнения реакций.

3. Запишите выражение для ПР сульфата бария и приведите его значение.

Опыт 5. Получение и свойства аммиака

Опыт проводится под тягой!

Разотрите в ступке 1 г NH_4Cl и 1 г $Ca(OH)_2$. Поместите смесь в сухую пробирку с газоотводной трубкой и закрепите вторую пробирку «вверх дном», как это показано на рисунке. Слегка нагрейте пробирку с реакционной смесью пламенем горелки. Через некоторое время поднесите к концу газоотводной трубки стеклянную палочку, смоченную в концентрированной HCl и убедитесь в том, что аммиак выделяется.



Соберите выделяющийся аммиак в сухую пробирку, держа ее над газоотводной трубкой вверх дном. Для того, чтобы оценить полноту сбора аммиака поднесите к отверстию пробирки универсальную индикаторную бумагу. Не переворачивая пробирку погрузите ее в стакан с дистиллированной водой и несколькими каплями фенолфталеина. Придерживайте пробирку «вверх дном» до ее заполнения водой.

Вопросы и задания к опыту 5:

1. Опишите наблюдения.

2. Напишите уравнения реакций получения аммиака и взаимодействия его с водой.

3. Почему вода из стакана заполняет пробирку с аммиаком, которая находится выше?

4. Как окрашивается фенолфталеин в растворе аммиака?

10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ХИМИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ

10.1. Теоретическая часть

Комплексными или координационными называют сложные соединения, кристаллы которых содержат комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Часть комплексного соединения, заключенная в квадратные скобки, называется ***внутренней сферой***. Ионы, находящиеся вне квадратных скобок, называют ***внешней сферой***.

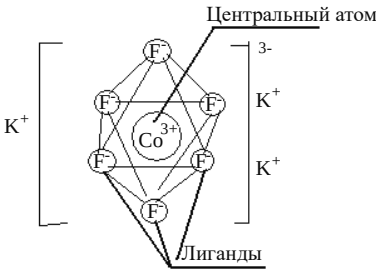
В комплексном соединении, например $\mathbf{K_3[CoF_6]}$, различают следующие структурные элементы:

1) центральный ион внутренней сферы, удерживающий около себя определенное число других ионов или молекул – ***ион-комплексообразователь*** $\mathbf{Co^{3+}}$;

2) с комплексообразователем связаны (координированы вокруг него) ионы $\mathbf{F^-}$, которые называют ***лигандами***. Ион-комплексообразователь вместе с лигандами образует ***внутреннюю сферу комплексного соединения*** или ***комплексный ион***. Заряд комплексного иона представляет собой алгебраическую сумму зарядов комплексообразователя и лигандов: $[Co^{3+}F_6^-]^{x-}$: x = +3 + 6(–1) = –3, т.е. $[Co^{3+}F_6^-]^{3-}$;

3) внешняя сфера соединения – ионы K^+;

4) координационное число (к.ч.) показывает, какое число координационных мест занято лигандами – в данном случае к.ч. = 6.



Число химических связей между комплексообразователем и лигандами определяет координационное число комплексообразователя. Если один лиганд образует с комплексообразователем одну связь, то координационное число совпадает с числом лигандов - такие лиганды называются ***монодентантными***. Например, лиганды CN^-, OH^-, CNS^-, NO_3^-, H_2O, NH_3, NO^-_2 – ***монодентантные***, следовательно, координационное число центрального иона Cr^{3+} в соединении $[Cr(H_2O)_5C1]C1_3$ равно 6.

Лиганд, образующий с комплексообразователем две связи, называется ***бидентантным.*** Например, оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$ образует с катионом Cu^{2+}, координационное число которого равно 4, соединение $K_4[Cu(C_2O_4)_2]$. Таким образом, ***дентантность*** **лиганда** – это число электронных пар, которые предоставляет данный лиганд на образование связей с центральным атомом или число координационных мест, которые он занимает во внутренней сфере комплекса.

Бидентатными являются ионы: SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, а также молекула глицина ($:NH_2 – CH_2 – COOH$) и этилендиамина ($H_2N: – CH_2 – CH_2 –: NH_2$).

Комплексные соединения характеризуются наличием ковалентной связи, возникающей по донорно-акцепторному механизму, при этом лиганд является ***донором***, а центральный атом – **акцептором** электронной пары.

Например, электронная конфигурация атома кобальта:

$$1s^22s^22p^63s^23p^6\mathbf{3d^74s^24p^04d^0.}$$

Электронная конфигурация иона кобальта:

$$Co^{3+}: 1s^22s^22p^63s^23p^6\mathbf{3d^64s^04p^04d^0.}$$

Таким образом, в ионе кобальта полностью вакантны 4s, 4p и 4d-орбитали. В образовании комплексного иона $[CoF_6]^{3-}$ участвуют шесть ионов фтора с электронной конфигурацией: F^- $1s^2 2s^2 2p^6$, таким образом, от каждого из шести ионов фтора по паре электронов с p-орбитали по донорно-акцепторному механизму перемещаются на свободные орбитали иона кобальта, образуя комплексный ион с электронной конфигурацией: [Ar] $\mathbf{3d^6 4s^2 4p^6 4d^4}$.

Между внешней и внутренней сферами связь ионная, поэтому комплексные соединения диссоциируют в полярных растворителях на ионы внешней и внутренней сферы необратимо по уравнению:

$$K_3[CoF_6] \rightarrow 3K^+ + [CoF_6]^{3-}.$$

Если рассмотреть реакцию образования комплексного соединения, например, аммиачного комплекса, как присоединение четырех молекул аммиака к иону меди: $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$, то для этой реакции можно записать выражение для константы равновесия, которая называется **константой устойчивости**, комплексного иона и обозначается β.

$$\beta = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 5 \cdot 10^{12}$$

В ряде случаев используют понятие ***константы нестойкости***, которая обратно пропорциональна константе устойчивости: $\mathbf{K_{нест.} = 1/\beta}$.

Константы устойчивости комплексных соединений определяют направление реакций замещения лигандов в координационной сфере иона-комплексообразователя. Например, равновесие реакции:

$$\underset{\text{красный}}{[Fe(SCN)_6]^{3-}} + 6F^- \rightleftarrows \underset{\text{бесцветный}}{[FeF_6]^{3-}} + 6SCN^-$$

смещается в сторону образования более устойчивой комплексной частицы $[FeF_6]^{3-}$ ($\beta = 1{,}26 \cdot 10^{16}$) при добавлении фторид-ионов к раствору $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ ($\beta = 1{,}58 \cdot 10^3$).

Соотношение констант устойчивости комплексного иона и ПР определяет направление реакций осаждения и растворения осадков. Например, осадок $Cu(OH)_2$ растворяется в аммиаке вследствие высокой устойчивости комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($\beta = 4{,}7 \cdot 10^{12}$):

$$\underset{\text{голубой осадок}}{Cu(OH)_2} + 4NH_3 \rightarrow \underset{\text{ярко синий раствор}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} + 2OH^-$$

В свою очередь этот комплексный ион может быть разрушен при добавлении в раствор аниона, образующего с ионом комплексообразователем соединение с очень малой величиной ПР, например,

ПР(CuS) = $1{,}4 \cdot 10^{-36}$ поэтому $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow + 4NH_3$.

Окислительно-восстановительные свойства комплексных ионов также связаны с их устойчивостью. Например, стандартный электродный потенциал $E^\circ(Co^{3+}/Co^{2+})$ в водном растворе равен 1,84 В и относится к реакции: $[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- = [Co(H_2O)_6]^{2+}$ и значение E° показывает, что аквакомплекс кобальта(III) является очень сильным окислителем.

Стандартный электродный потенциал полуреакции:
$[Co(NH_3)_4]^{3+} + e^- = [Co(NH_3)_4]^{2+}$ составляет примерно 0,1 В, таким образом, величина электродного потенциала свидетельствует о том, что кобальт(III) в составе аммиачного комплекса практически не проявляет окислительных свойств.

Большинство комплексных соединений переходных металлов окрашены, поэтому за реакциями с их участием удобно наблюдать по изменению цвета растворов. Так, аммиачные комплексы в настоящей работе получают замещением воды во внутренней сфере аквакомплекса, на молекулы аммиака:

$$\underset{\text{бледно-розовый}}{[Co(H_2O)_6]^{2+}} + 6NH_{3aq} = \underset{\text{коричневый}}{[Co(NH_3)_6]^{2+}} + 6H_2O$$

Особенностью Co^{+2} в составе комплексного иона гексаамминкобальта(II), является его способность к окислению кислородом воздуха до степени окисления +3 по реакции:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 4NH_4Cl + O_2 = \underset{\text{вишнево красный}}{[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2} + 5NH_3 + 2H_2O$$

Гидроксокомплексы переходных металлов получают при добавлении к растворам их солей избытка щелочи:

$$\underset{\text{голубой}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}} + 4OH^- \rightleftarrows \underset{\text{синий}}{[Cu(OH)_4]^{2-}} + 4H_2O$$

$$\underset{\text{фиолетовый}}{[Cr(H_2O)_6]^{3+}} + 6OH^- \rightleftarrows \underset{\text{зеленый}}{[Cr(OH)_6]^{3-}} + 6H_2O$$

Процессы образования аммиакатов и гидроксокомплексов переходных металлов идут через стадию образования нерастворимых гидроксидов, которые затем растворяются в избытке соответствующего реактива:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow{+NH_3\cdot H_2O} Co(OH)_2\downarrow \xrightarrow{+6NH_3} [Co(NH_3)_6]^{2+}$$

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} \xrightarrow{+2OH^-} Cu(OH)_2\downarrow \xrightarrow{+2OH^-} [Cu(OH)_4]^{2-}.$$

Однако, если образующееся комплексное соединение малоустойчиво, как например гексаамминжелеза(II), растворения осадка гидроксида в избытке аммиака не происходит.

Последовательное замещение лигандов во внутренней координационной сфере с образованием более прочных комплексных ионов изучается на примере реакций с участием железа(III). Образование роданидного комплекса из гидратированного иона железа(III) отмечается по появлению темно-красной окраски комплексного аниона $[Fe(SCN)_6]^{3-}$:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3-} + 6SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-} + 6H_2O$$

В лабораторной работе изучаются различия в поведении иона Fe^{2+} в составе двойной и комплексной соли. В качестве двойной соли используется ***соль Мора*** ($(NH_4)_2SO_4\cdot FeSO_4\cdot 6H_2O$), в растворе которой железо(II) присутствует в виде гидратированных ионов. В качестве комплексной соли используют гексацианоферрат(II) калия (желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]^{4-}$), в растворе которого Fe^{+2} присутствует в составе ком-

плексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Так как, в процессе комплексообразования происходит связывание ионов металлов в прочные частицы, концентрация их в растворе уменьшается и становится недостаточной для образования осадков малорастворимых соединений, например, сульфидов или гидроксидов.

Кислотно-основные характеристики гидроксидов переходных металлов в значительной степени определяются степенью окисления металла. Оксиды d-элементов со степенью окисления (+2) , чаще всего проявляют основные свойства, а гидроксиды состава $M(OH)_2$ - являются основаниями (см. п.1.1 настоящего пособия). Исключения составляют гидроксиды цинка и меди, которые при растворении в щелочах образуют гидроксокомплексы: $M(OH)_2 + 2OH^- = [M(OH)_4]^{2-}$, где M = Zn, Cu, то есть проявляют амфотерные свойства.

Для получения гидроксида железа(II) присутствующие в растворе в качестве примеси ионы железа(III) восстанавливают добавлением порошка металлического железа и кипячением с добавлением соляной кислоты: $2Fe^{+3} + Fe = 3Fe^{+2}$.

Гидроксид двухвалентного железа белого цвета легко окисляется кислородом воздуха, образуя сначала зеленые (при небольшом содержании Fe^{+3}) смешанные гидроксиды железа(II) и (III), а затем осадок бурого цвета $Fe(OH)_3$: $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$.

10.2. Обучающие задачи

Задача 1. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число (к.ч.) комплексообразователя в соединениях: а) $K[Pt(NH_3)Cl_5]$, б) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$, в) $K_2[Cu(CN)_4]$.

Решение. Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен ему по знаку. Координационное число комплексообразователя равно сумме лигандов, координированных вокруг него, умно-

женное на дентатность лигандов. Степень окисления комплексообразователя определяется так же, как степень окисления атома в любом соединении, исходя из того, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Заряды нейтральных молекул (H_2O, NH_3) равны нулю. Заряды кислотных остатков определяют из формул соответствующих кислот. Например, для комплексных соединений:

Комплекс	Заряд комплексного иона	к.ч.	Степень окисления комплексообразователя
$K[Pt(NH_3)Cl_5]$	– 1	6	+ 4
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$	+ 2	6	+ 3
$K_2[Cu(SO_4)_2]$	– 2	4	+2

Задача 2. Вычислите концентрацию ионов комплексообразователя и лиганда в 1М растворе $K[Ag(CN)_2]$, если $K_{\text{нест}}\ [Ag(CN)_2]^- = 1{,}0 \cdot 10^{-21}$.

Решение

1. Запишем уравнения диссоциации комплексного соединения:

$$K[Ag(CN)_2] \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + K^+;$$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2\ CN^- .$$

2. Напишем уравнение для константы нестойкости:

$$K_{\text{нест}} = \frac{\left[Ag^+\right] \cdot \left[CN^-\right]^2}{\left[\left[Ag(CN)_2\right]^-\right]} = 1{,}0 \cdot 10^{-21} \cdot$$

3. В полученном уравнении константы нестойкости примем $[Ag^+] = x$. Тогда $[CN^-] = 2x$, а $[Ag(CN)_2]^- = 1 - x$.

4. Подставим найденные выражения концентраций в уравнение константы нестойкости и получим: $K_{\text{нест}} = \frac{x(2x)^2}{1-x} = \frac{4x}{1-x} = 1{,}0 \cdot 10^{-21}$.

Поскольку величина x в знаменателе по сравнению с концентрацией комплексного иона очень мала, то можно значение $1 - x$ приравнять к 1.

Тогда получим $4x^3 = 1{,}0 \cdot 10^{-21}$. Откуда $x = [Ag^+] = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $[CN^-] = 6{,}3 \cdot 10^{-8} \cdot 2 = 1{,}26 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Задача 3. Произойдет ли разрушение комплекса и выпадет ли осадок AgI, если к 0,5 л 0,01М раствора $K[Ag(CN)_2]$ прилить равный объем 0,01 М раствора KI? $K_{нест}\,[Ag(CN)_2]^- = 1{,}0 \cdot 10^{-21}$, а $ПР_{AgI} = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$.

Решение

1. При приливании к 0,5л 0,01М раствора $K[Ag(CN)_2]$ равного объема 0,01М раствора KI общий объем раствора будет равен 1 л, вследствие чего начальные концентрации реагентов уменьшатся вдвое и будут равны: $C_{K[Ag(CN)2]} = 0{,}005$ моль/л, $C_{KI} = 0{,}005$ моль/л.

2. В результате ионизации комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$ часть ионов Ag^+ перейдет в раствор. Молярную концентрацию ионов Ag^+ в растворе можно вычислить, исходя из уравнения константы нестойкости:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-,\ K_{нест} = \frac{\left[Ag^+\right]\cdot\left[CN^-\right]^2}{\left[\left[Ag(CN)_2\right]^-\right]} = 1{,}0\cdot10^{-21}.$$

Принимая, что $[Ag^+] = x$, $[CN^-] = 2x$, и $[Ag(CN)_2]^- = 0{,}005$ моль/л, и подставляя их в уравнение константы нестойкости, найдем:

$$K_{нест} = \frac{x\cdot(2x)^2}{5\cdot10^{-3}} = \frac{4x^3}{5\cdot10^{-3}} = 1{,}0\cdot10^{-21},$$

$$x = \left[Ag^+\right] = \sqrt[3]{\frac{1{,}0\cdot10^{-21}\cdot5\cdot10^{-3}}{4}} = 1{,}08\cdot10^{-8}.$$

Концентрация ионов $[I^-]$ по условию задачи равна $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3. Подставляем найденные концентрации ионов $[Ag^+]$ и $[I^-]$ в формулу произведения растворимости и получим:

$[Ag^+]\cdot[I^-] = 1{,}08 \cdot 10^{-8} \cdot 5{,}0 \cdot 10^{-3} = 5{,}4\cdot10^{-11}$, а $ПР_{AgI} = 1{,}5\cdot10^{-16}$.

Следовательно, произведение концентраций ионов серебра и йода в растворе значительно больше, чем произведение растворимости йодида се-

ребра AgI. Значит, осадок йодида серебра выпадет и комплекс $K[Ag(CN)_2]$ разрушится.

10.3. Вопросы для самоконтроля

1. Какие виды химической связи существуют в комплексных соединениях?

2. Какие частицы могут быть комплексообразователями? Лигандами? Почему? Рассмотрите на конкретном примере.

3. Определите заряд комплексного иона в соединениях $[Co(NH)_3NO_2]Cl_2$, $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$.

4. Что такое константы устойчивости и нестойкости комплексных соединений? От каких факторов зависит константа устойчивости? Запишите выражение β для комплексного иона: $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$.

10.4. Домашнее задание №9

Задание 1. Для комплексного соединения (см. свой вариант в табл. 26) укажите:

1) внешнюю и внутреннюю сферы, заряд комплексного иона,

2) комплексообразователь, его степень окисления, координационное число,

3) лиганды,

4) запишите уравнение диссоциации комплексного соединения и математическое выражение константы устойчивости,

5) назовите комплексное соединение,

Задание 2. Вычислите концентрацию ионов комплексообразователя и лигандов (см. свой вариант в табл. 26), если концентрация комплексного иона равна 0,0125 моль/л.

Таблица 26

Номер варианта	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Комплексное соединение	$[Pb(NH_2CH_2COO)_2]$	$[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]\ Cl_2$	$K_2[Ni(CN)_4]$	$[Ti(H_2O)_6]Br_3$	$[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$	$[Ag(NH_3)_2]NO_3$	$[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_2$	$K_2[Cu(C_2O_4)_2]$	$Ba[Pt(NO_2)_4Cl_2]$	$K_2[Ni(CN)_4]$

Номер варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Комплексное соединение	$[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$	$K_3[Co(NO_3)_6]$	$Na[Ag(NO_2)_2]$	$Ca_2[Fe(CN)_6]$	$Na_2[Pt(CN)_4Cl_2]$	$K[Pt(NH_3)Br_5]$	$[Co(NH_3)_5H_2O]\ Cl_3$	$(NH_4)_2[PdCl_4]$	$K_2[Co(CNS)_4]$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$

10.5. Лабораторная работа №9. Получение и свойства соединений переходных металлов

Цель работы: изучить способы получения, устойчивость и равновесия в растворах комплексных соединений.

Реактивы:

Твердые вещества: NH_4Cl, Fe.

Растворы: концентрированный NH_3, HCl; насыщенный NaF; 2M NaOH; 0,1M $CuSO_4$, $CrCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeSO_4$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$·(соль Мора), NH_4SCN, $FeCl_3$, $CoSO_4$; NH_3, $K_4[Fe(CN)_6]$, $KMnO_4$.

Оборудование: штатив для пробирок, конические и циллиндрические пробирки, пипетки капельные, держатель для пробирок, газовая горелка.

Порядок выполнения эксперимента:

Опыт 1. Образование и разрушение аммиакатов переходных металлов.

В штатив поставьте четыре пробирки. В первую пробирку налейте ~1 мл 0,1М раствора $CuSO_4$, во вторую — ~1 мл 0,1М раствора $NiCl_2$; в третью — ~1 мл 0,1М раствора $CoCl_2$, в четвертую — ~1 мл 0,1М раствора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$ (соли Мора). В пробирку с раствором $CoCl_2$ добавьте несколько кристалликов NH_4Cl и перемешайте содержимое до полного растворения кристаллов.

Затем в каждую пробирку добавьте по 1 капле концентрированного раствора аммиака. Наблюдайте выпадение осадков гидроксидов.

К полученным осадкам добавьте еще по 3 капли раствора аммиака. Отметьте пробирки, в которых осадок не растворился.

Опыт выполнять под тягой!!! По окончании опыта растворы выливать в раковину под тягой.

Раствор соли	$NH_{3\ конц.}$ 1 капля	$NH_{3\ конц.}$ 3 капли
$CuSO_4$		
$NiCl_2$		
$CoCl_2$		
$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$		

Вопросы и задания к опыту 1:

1. Внесите наблюдения в таблицу. Отметьте цвета растворов и осадков.

2. Напишите уравнения реакций образования и разрушения комплексов.

3. Напишите выражения для констант устойчивости образующихся комплексных ионов.

4. Объясните, почему осадок гидроксида железа(II) не растворился в избытке аммиака?

Опыт 2. Замещение лиганда в комплексных соединениях железа(III)

Налейте в пробирку ~1 мл 0,1 М раствора $FeCl_3$ и добавьте несколько капель 0,1 М раствора роданида аммония NH_4SCN. Отметьте изменение окраски раствора.

К полученному раствору добавьте несколько капель насыщенного раствора NaF. Наблюдайте изменение окраски раствора.

Вопросы и задания к опыту 2

1. Опишите наблюдения.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Напишите выражения для констант устойчивости образующихся комплексных ионов.

Опыт 3. Взаимодействие соли Мора и $K_4[Fe(CN)_6]$ с гидроксид-ионом

Возьмите 2 пробирки. В одну налейте 5 капель 0,1М раствора соли Мора, во вторую — 5 капель 0,1М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. В обе пробирки добавьте по 1 капле 2М раствора NaOH и наблюдайте за изменениями, происходящими в растворе.

Вопросы и задания к опыту 3:

1. Результаты наблюдений запишите в таблицу. Отметьте цвета растворов и осадков.
2. Напишите уравнения реакций и объясните различное поведение иона Fe^{2+} в составе комплексной и двойной соли.

Опыт 4. Восстановительные свойства железа(II) в составе двойной и комплексной соли. Взаимодействие с $KMnO_4$

Налейте в одну пробирку 5 капель 0,1М раствора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, а в другую 5 капель 0,1М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. В обе пробирки прилейте по 1-2 капле 0,1М раствора $KMnO_4$.

Реактив	**Наблюдаемые явления**	
	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$	$K_4[Fe(CN)_6]$.
$KMnO_4$		

Вопросы и задания к опыту 4:

1. Отметьте цвета растворов. Результаты наблюдений запишите в таблицу.

2. Напишите уравнения реакций и объясните различное поведение иона Fe^{2+} в составе комплексной и двойной соли.

3. Какие ионы образуются в растворах соединений $K_4[Fe(CN)_6]$ и $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$? Как обнаружить эти ионы?

Опыт 5. Кислотно-основные свойства гидроксидов $M(OH)_2$

Для получения свежеприготовленного раствора, содержащего ионы Fe^{+2} (очищенного от примеси ионов Fe^{+3}), в цилиндрическую пробирку налейте примерно 3 мл 0,1М раствора $FeSO_4$, добавьте 6 капель концен-

трированной HCl, несколько кристалликов порошка Fe (на кончике шпателя) и прокипятите в течение 2 мин. Полученный раствор используйте далее в опыте для получения гидроксида железа(II).

Приготовьте штатив с шестью пробирками для получения осадков гидроксидов: марганца (II), кобальта (II) и железа (II). Для этого в пробирки налейте примерно по 3 мл 0,1 М растворов солей и NaOH, перемешайте содержимое стеклянной палочкой.

Разделите содержимое пробирок на **три примерно равные части**, должно получиться **по три пробирки с каждым из гидроксидов**. Затем добавьте к осадкам гидроксида марганца: в первую пробирку примерно 2 мл 2М H_2SO_4, во вторую избыток 1М NaOH, в третью 6М NaOH. Запишите наблюдения в таблицу. Аналогичные опыты проделайте с двумя другими гидроксидами.

Гидроксид	**Цвет гидроксида**	**Наблюдения после взаимодействия**		
		2 М H_2SO_4	**1 М NaOH**	**6 М NaOH**
$Mn(OH)_2$				
$Fe(OH)_2$				
$Co(OH)_2$				

Вопросы и задания к опыту 5:

1. Отметьте цвета растворов и осадков и результаты наблюдений запишите в таблицу.

2. Напишите уравнения всех протекающих реакций.

3.Сделайте вывод о закономерности изменения кислотно-основных свойств гидроксидов металлов $M(OH)_2$ 3d-металлов при движении по периоду слева направо.

11. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ВЕЩЕСТВАМИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

11.1. Теоретическое введение

Химические реакции между твердыми веществами используются, как метод химического анализа для определения состава геологических

объектов (руд, минералов). Достаточно часто эти реакции проводятся на образцах, приготовленных непосредственно из самого минерала. Однако, если в исследуемой пробе анализируемый компонент присутствует в виде оксида, сульфида или карбоната, перед проведением аналитических реакций их переводят в более реакционноспособные соединения — хлориды или сульфаты.

Для этого используют, например, хлорид аммония, который легко разлагается по реакции: $NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$, и заменяет соляную кислоту при взаимодействии с оксидами:

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O;$$

или гидросульфат калия $KHSO_4$, который реагирует с изучаемым веществом с образованием растворимых сульфатов:

$$CuCO_3 + 2KHSO_4 = CuSO_4 + K_2SO_4 + H_2O + CO_2.$$

Скорость реакций между твердыми веществами существенно ниже, чем в растворах, поэтому ее необходимо увеличивать за счет:

– увеличения площади поверхности соприкосновения веществ путем растирания реакционной массы до порошкообразного состояния;

– постоянного перемешивания реакционной массы;

– использования малых количеств веществ (достаточно 1 мг);

– нагрева реакционной смеси (если реакция не идет при комнатной температуре).

Качественное распознавание состава анализируемых веществ основано на получении окрашенных соединений элементов, входящих в его состав. При этом нередки случаи, когда несколько элементов, входящих в состав одного вещества образуют окрашенные продукты с одним и тем же реагентом. Маскирующее действие сопутствующих элементов устраняется переводом их в неокрашенные соединения.

В настоящей работе проводится изучение твердофазных химических реакций, позволяющих обнаружить присутствие катионов Fe^{3+}, Co^{+2}, Ni^{2+} Pb^{2+} и Cu^{2+} в их индивидуальных соединениях.

Для **обнаружения железа(III)** используются реакции с:

1. роданидом аммония NH_4SCN, в результате которой при добавлении воды появляется кроваво-красная окраска роданидного комплекса железа (III): $Fe^{3+} + 6SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-}$.

2. гексацианоферратом(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, в результате которой образуется окрашенное в ярко-синий цвет комплексное соединение состава $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ по реакции: $4Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$;

О **присутствии кобальта(II)** судят по реакциям с:

1. Тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$ по образованию комплексного иона кобальта ярко-синего цвета: $Co^{2+} + S_2O_3^{2-} = [Co(S_2O_3)_2]^{2-}$. При добавлении воды этот комплекс легко разрушается и превращается в аквакомплекс $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ розового цвета.

2. Концентрированной соляной кислотой по образованию сине-фиолетового комплексного иона: $Co^{2+} + 4Cl^- \rightarrow [CoCl_4]^{2-}$.

Присутствие никеля(II) подтверждается реакцией с диметилглиоксимом $C_4H_8N_2O_2$ (реакция Л.А.Чугаева) по образованию в щелочной среде диметилглиоксимата никеля(II) малиново-красного цвета:

$$2C_4H_8N_2O_2 + Ni^{2+} = C_8H_{14}N_4O_4Ni + 2H^+$$

Присутствие Cu^{+2} в исследуемых образцах может быть установлено при взаимодействии с гексацианоферратом(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ по образованию красно-бурого комплексного соединения меди (II):

$$Cu^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6] + 4K^+.$$

Свинец(II) можно обнаружить с помощью реакций с:

1. Иодидом калия по образованию золотисто-желтого иодида свинца (II): $Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2\downarrow$;

2. Комплексной солью олова (II) $K_2[SnI_4]$ по образованию оранжево-красного соединения: $Pb^{2+} + [SnI_4]^{2-} = Pb[SnI_4]$.

Одновременное определение некоторых ионов, при их совместном присутствии, нередко оказывается невозможным, поскольку они образуют с одним и тем же реагентом окрашенные соединения. Например, железо(II), кобальт(II) и медь(II) при взаимодействии с роданидом аммония или с гесацианоферратом калия дают окрашенные комплексы.

Для **устранения мешающего влияния железа(III)** используют его способность образовывать прочные бесцветные фторидные комплексные соединения: $Fe^{3+} + 6F^- = [FeF_6]^{3-}$.

Устранить **мешающее влияние меди** можно путем добавления в исследуемую смесь тиомочевины $(NH_2)_2CS$ – (Thio), с которой ионы Cu^{2+} образуют прочный бесцветный комплексный ион:

$$Cu^{2+} + 4(NH_2)_2CS = [Cu(Thio)_4]^{2+}$$

11.2. Вопросы для самоконтроля:

1. Почему удобно использовать тведофазные реакции при анализе геологических объектов?
2. Какие условия способствуют быстрому протеканию реакций между твердыми веществами?
3. В каких случаях перед проведением качественных реакций требуется провести предварительную обработку минерала?

11.3. Лабораторная работа №10. Определение ионов железа(III), кобальта(II), никеля(II), меди(II), свинца(II)

Цель работы: познакомиться с качественными некоторых ионов, протекающих в твердой фазе; изучить мешающее влияние ионов железа(III) и меди(II) и способах его устранения.

Реактивы:

Твердые вещества: Fe_2O_3, $K_4[Fe(CN)_6]$, NH_4SCN, $CoSO_4$, $Na_2S_2O_3$, $SnCl_2$, $C_4H_8N_2O_2$ (диметилглиоксим); NH_4Cl, $NiSO_4$, $CuCO_3$, $KHSO_4$, $PbSO_4$, KI, $(NH_2)_2SC$ (тиомочевина), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$.

Растворы: 20%-ный NaOH, концентрированная HCl.

Оборудование: фарфоровые ступки, пестик, фарфоровые чашки, пипетки, горелка, шпатель.

Опыт 1. Определение железа(III)

Небольшое количество (на кончике шпателя) гематита Fe_2O_3 тщательно разотрите в фарфоровой ступке с 4–5-кратным количеством NH_4Cl. Смесь перенесите в фарфоровую чашку и нагрейте, периодически перемешивая смесь, в течение 5-10 минут на газовой горелке до появления желто-бурой окраски, свидетельствующей об образовании хлорида железа (III).

Полученную смесь разделите на три примерно равные части (одну часть оставьте для опыта 6).

1.1. Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. Первую часть поместите в фарфоровую ступку, тщательно разотрите ее с равным количеством кристаллического $K_4[Fe(CN)_6]$ и наблюдайте за изменением цвета смеси. Записав свои наблюдения в таблицу 27, добавьте к смеси 1 каплю воды и вновь запишите наблюдения.

1.2. Реакция с NH_4SCN. Вторую порцию смеси, поместите в чистую фарфоровую ступку, добавьте столько же кристаллического NH_4SCN. Тщательно разотрите полученную смесь и добавьте 1 каплю воды.

Вопросы и задания к опыту 1:

1. Опишите наблюдения.
2. Напишите уравнения всех протекающих реакций.
3. Запишите все наблюдения в таблицу 27.

Таблица 27.

Определяемый ион	Реактив	Условия проведения реакции	Уравнение реакции	Наблюдаемые явления

Опыт 2. Определение кобальта(II)

2.1. ***Реакция с $Na_2S_2O_3$.*** К небольшой порции $CoSO_4$ добавьте столько же $Na_2S_2O_3$. Разотрите смесь и отметьте ее цвет. Добавьте к ней 1 каплю воды.

2.2. Реакция с концентрированной HCl. В чистую фарфоровую ступку поместите небольшое количество $CoSO_4$, добавьте несколько капель концентрированной HCl и тщательно разотрите.

Опыт 3. Определение никеля(II)

Небольшое количество (на кончике шпателя) $NiSO_4$ разотрите в фарфоровой ступке с равным количеством диметилглиоксима. Добавьте к полученной смеси 2-3 каплю 20%-ного водного раствора щелочи.

Опыт 4. Определение меди(II)

Несколько кристалликов $CuCO_3$ разотрите в фарфоровой ступке с таким же количеством $KHSO_4$ и каплей воды.

К полученной смеси добавьте равное количество $K_4[Fe(CN)_6]$ и тщательно разотрите.

Опыт 5. Определение свинца(II)

5.1. ***Реакция с KI.*** Небольшое количество (на кончике шпателя) $PbSO_4$ разотрите в фарфоровой ступке с таким же количеством KI.

5.2. ***Реакция с $[SnI_4]^{2-}$.*** В чистой фарфоровой ступке к небольшому количеству $PbSO_4$ добавьте столько же KI и разотрите до появления окраски. К полученной смеси добавьте на кончике шпателя $SnCl_2$ и снова тщательно разотрите смесь. Наблюдайте изменение окраски.

Вопросы и задания к опытам 2, 3, 4 и 5:

1. Опишите наблюдения.
2. Напишите уравнения всех протекающих реакций.
3. Запишите результаты эксперимента в таблицу 27.

Опыт 6. Устранение мешающего влияния железа(III)

Остаток смеси, полученной в опыте 1.1, разделите на две фарфоровые ступки.

В первую ступку добавьте $K_4[Fe(CN)_6]$ и разотрите смесь. Отметьте окраску.

Во вторую ступку добавьте фторид натрия (в 4-5 раз больше чем исходной смеси) и разотрите до полного исчезновения желтой окраски. Затем добавьте к полученной смеси $K_4[Fe(CN)_6]$ и еще раз тщательно разотрите.

Вопросы и задания к опыту 6:

1. Опишите наблюдения и напишите уравнения реакций.
2. Сравните окраски смесей в первой и второй ступках и объясните различия.

Опыт 7. Устранение мешающего влияния меди(II)

К нескольким кристаллам $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ добавьте небольшими порциями тиомочевину при непрерывном растирании до исчезновения окраски. Убедитесь в прочности образовавшегося бесцветного комплекса меди с тиомочевиной ($[Cu(CS(NH_2)_2)_4]^{2+}$), растерев полученную смесь с несколькими кристаллами $K_4[Fe(CN)_6]$.

Вопросы и задания к опыту 7:

1. Опишите наблюдения и напишите уравнения реакций.
2. Сделайте вывод о прочности комплексного соединения $[Cu(CS(NH_2)_2)_4]^{2+}$.

Опыт 8. Определение ионов Fe^{3+} в присутствии ионовCu^{2+}

В фарфоровой ступке приготовьте смесь из равных количеств (на кончике шпателя) $Fe_2(SO_4)_3$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Перемешайте ее и тщательно разотрите.

Небольшое количество (примерно ½ часть) анализируемой смеси поместите в фарфоровую ступку, прибавьте столько же тиомочевины и разотрите. К полученной смеси добавьте $K_4[Fe(CN)_6]$ и еще раз разотрите, а затем добавьте 1 мл воды.

Опыт 9. Определение ионов Cu^{2+} в присутствии ионов Fe^{3+}

Вторую половину смеси, приготовленной в опыте 8, поместите в фарфоровую ступку и добавьте 4-5-кратный избыток кристаллического фторида натрия. Разотрите полученную смесь и после этого добавьте кристаллический $K_4[Fe(CN)_6]$, перемешайте еще раз и добавьте примерно 1 мл воды.

Опыт 10. Определение ионов Co^{2+} в присутствии ионов Fe^{3+}

Возьмите небольшое количество (на кончике шпателя) смеси $CoSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$. Прибавьте к ней примерно в два раза больше (по объему) кристаллического фторида натрия. Тщательно перемешайте и прибавьте к полученной смеси несколько кристаллов тиосульфата натрия и разотрите. Отметьте окраску смеси. Затем добавьте воды и дайте раствору постоять в течение 5 минут.

Вопросы и задания к опытам 8, 9 и 10:

1. Опишите наблюдения.

2. Напишите уравнения реакций.

3. Почему при добавлении воды происходит изменение окраски смеси?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Общая химия: учебник для студ. учреждений высш. проф. образования / Жмурко Г.П., Казакова Е.Ф., Кузнецов В.Н., Яценко А.В.; по ред. С.Ф. Дунаева.- М.: Изд. Центр «Академия», 2011.- 512 с.

2. Практикум по общей химии: Учебное пособие/ под. ред. С.Ф. Дунаева. - М.: Изд-во МГУ, 2005 – 336 с.

3. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии: Учебное пособие / под ред. С.Ф. Дунаева. – М.: «КДУ», 2016. – 374 с.

Дополнительная

1. Андрюшкова О.В. Электронный учебно-методический комплекс «Общая химия», [Электронный ресурс] URL: http://dispace.edu.nstu.ru/diclass/discipline/index

2. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для студ. учреждений высш. проф. образования / Е.В. Батаева, А.А. Буданова, под ред. С.Ф. Дунаева. – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 160 с.

3. Справочные таблицы. Учебное пособие /Составлены и подготовлены к печати С.Е. Филлиповой, Е. А. Пташкиной, М.А.Каревой. – М.: МГУ Химический факультет, 2018.

4. Барон Н.М. Краткий справочник физико-химических величин/ Н.М. Барон, А.М. Пономарева, А.А. Равдель, З.Н. Тимофеева. – СПб.: Специальная литература, 1999.

5. Сумм Б.Д. Коллоидная химия.- М.: Изд. Центр «Академия», 2013.- 240 с.

6. Фримантл М. Химия в действии. В 2 ч. – М.: Мир, 1998.

7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебник для вузов. – М.: Химия, 2006.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Периодическая система элементов

Приложение 2

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$, энергии Гиббса $\Delta_f G^o_{298}$ и энтропии S^0_{298} веществ

Вещество	$\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^o_{298}$, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль К
Ag (к)	0	0	42,6
Ag^+(р)	105,5	77,1	72,6
AgBr (к)	–100,7	–97,2	107,1
AgCl (к)	–127,1	–109,8	96,1
AgI (к)	–61,9	–66,4	115,4
Ag_2O (к)	–31,13	–11,25	120,96
Ag_3PO_4 (к)	–987,8	–895,4	258,2
AgSCN (к)	85,8	98,6	133,1
$Ag_2(SO_4)$ (к)	–717,2	–619,6	200,0
Al (к)	0	0	28,3
Al^{3+} (р)	–529,7	–489,8	–301,2
$AlBr_3$ (к)	–513,4	–490,6	180,3
Al_4C_3 (к)	–208,8	–196,4	89,0
$AlCl_3$ (к)	–704,2	–628,6	109,3
AlI_3 (к)	–307,9	–304,1	189,5
Al_2O_3 (к)	–1675,7	–1582,3	50,9
$Al(OH)_3$ (к)	–1294,3	–1156,7	70,1
Al_2S_3 (к)	–723,8	–	–
$Al_2(SO_4)_3$ (к)	–3441,8	–3100,9	239,2
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (к)	–5312,6	–4623,3	469,0
AlSb (к)	49,16	–46,25	64,27
Au (к)	0	0	47,4
B_2O_3 (к)	–1272,9	–1193,8	53,97
Ba (к)	0	0	62,4
Ba^{2+} (р)	–524,0	–546,8	8,4
$BaCl_2$ (к)	–858,6	–810,3	123,7
$BaCO_3$ (к)	–1210,8	–1132,2	112,1
BaO (к)	–548,1	–520,4	72,0
BaO_2 (к)	–635,5	–568,2	65,7
$Ba(OH)_2$ (к)	–941,4	–855,2	108,8
BaS (к)	–463,6	–458,8	78,4
$BaSO_4$ (к)	–1458,9	–1347,9	132,3
$Ba(SCN)_2$ (к)	–414,2	–	–
Br (г)	111,8	82,4	174,9
Br^- (р)	–121,4	–104,1	83,3
Br_2 (г)	30,91	3,13	245,37
Br_2 (ж)	0	0	152,2
BrO_3^- (р)	–73,6	–	–
BrO^- (р)	–98,7	–	
HBr (г)	–36,3	–53,3	198,6
C (г)	715,1	669,7	158,0
C (алмаз)	1,8	2,8	2,4
C (графит)	0	0	5,7
CCl_4 (ж)	–135,4	–64,6	214,4

Вещество	$\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^o_{298}$, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль К
CCl_4 (г)	–102,9	–60,7	309,9
CH_4 (г)	–74,8	–50,8	186,3
C_2H_2 (г)	226,0	208,4	200,8
C_2H_4 (г)	52,4	68,3	219,3
C_2H_6 (г)	–84,7	–33,0	229,4
C_3H_8 (г)	–103,8	–23,5	269,9
HCN (г)	134,7	124,3	201,7
HCN (р)	107,2	119,0	127,3
CN^- (р)	150,6	171,6	96,4
H_2CO_3 (р)	–694,3	–608,4	156,1
HCO_3^- (р)	–691,3	–586,6	92,6
CO_3^{2-} (р)	–676,6	–527,6	–56,0
$H_2C_2O_4$ (к)	–821,3	–692,5	120,1
$H_2C_2O_4$ (р)	–815,0	–695,9	152,4
HC_2O_4 (р)	–818,2	–688,5	117,0
$C_2O_4^{2-}$ (р)	–824,8	–668,9	29,3
CH_3COOH(ж)	–484,1	–389,4	159,8
CH_3COOH(р)	–485,2	–396,5	180,5
CH_3COO^- (р)	–485,6	–369,4	87,6
C_2H_5OH (г)	–234,6	–168,1	282,4
C_2H_5OH (ж)	–276,9	–174,2	161,0
C_2H_5Br (г)	–61,92	–24,22	287,44
C_2H_5I (г)	–7,95	21,75	296,23
CH_3Cl (г)	–86,2	–62,8	234,4
CH_3Br (г)	–37,5	–28,0	245,9
CH_3I (г)	14,64	16,36	253,84
CO (г)	–110,5	–137,1	197,5
CO_2 (г)	–393,5	–394,4	213,7
CO_2 (р)	–413,18	–386,02	119,69
CS_2 (г)	116,04	65,91	237,78
Ca (к)	0	0	41,6
Ca^{2+} (р)	–543,1	–552,8	–56,5
$CaCO_3$ (к)	–1206,8	–1128,4	91,7
CaF_2 (к)	–1220,9	–1168,4	68,4
$CaCl_2$ (к)	–795,9	–749,4	108,4
$Ca_3(PO_4)_2$ (к)	–4120,8	–3884,9	236,0
$CaHPO_4$ (к)	–1808,6	–1675,4	111,4
$Ca(H_2PO_4)_2$ (к)	–1753,9	–	–
$Ca(NO_3)_2$ (к)	–938,76	–743,51	193,30
CaO (к)	–635,1	–603,4	38,1
$Ca(OH)_2$ (к)	–985,1	–897,5	83,4
$CaSO_3$ (к)	–1159,39	–1076,0	101,38
$CaSO_4$ (к)	–1436,3	–1323,9	106,9
Cd (к)	0	0	51,8
Cd^{2+} (р)	–75,3	–77,7	–70,9
CdF_2 (к)	–700,4	–649,5	83,7
$Cd(OH)_2$ (к)	–561,5	–473,8	93,0

Вещество	$\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^o_{298}$, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль К
$Cd(NO_3)_2$ (к)	–450,2	–255,2	197,9
CdS (к)	–156,9	–153,2	71,1
Cl (г)	121,3	105,3	165,1
Cl^- (р)	–167,1	–131,3	56,5
Cl_2 (г)	0	0	239,2
ClO^- (р)	–107,65	–38,53	47,53
ClO_2^- (р)	–70,8	10,7	101,0
ClO_3^- (р)	–95,6	–0,19	164,4
ClO_4^- (р)	–131,4	–8,0	182,0
HCl (г)	–92,1	–95,3	186,8
HCl (р)	–167,1	–131,3	56,5
HClO (р)	–124,3	–80,0	130,0
$HClO_2$ (р)	–53,6	–	–
Co (к)	0	0	30,0
Co^{2+} (р)	–56,6	–53,6	–110,5
Co^{3+} (р)	94,1	129,7	–285,0
$CoCl_2$ (к)	–310,0	–267,3	109,66
$Co(NO_3)_2 \cdot$(к)	–421,5	–	–
$Co(OH)_2$ (к)	–541,1	–457,3	83,7
$Co(OH)_3$ (к)	–725,5	–596,4	100,4
$CoSO_4$ (к)	–888,9	–783,2	117,44
Cr (к)	0	0	23,6
Cr^{2+} (р)	–138,9	–183,3	41,9
Cr^{3+} (р)	–236,2	–223,1	–215,5
Cr_2O_3 (к)	–1140,6	–1059,0	81,2
$Cr(OH)_3$ (к)	–1013,4	–871,3	51,0
CrO_4^{2-} (р)	–881,6	–729,4	54,0
$Cr_2O_7^{2-}$ (р)	–1490,9	–1304,6	270,4
Cu (к)	0	0	33,1
Cu^+ (р)	72,8	50,0	44,4
Cu^{2+} (р)	66,9	65,6	–92,7
CuBr (к)	–103,4	–99,6	96,1
$CuBr_2$ (к)	–142,7	–131,1	146,4
CuCl (к)	–137,3	–120,1	87,0
$CuCl_2$ (к)	–215,6	–171,4	108,1
CuO (к)	–162,0	–129,4	42,6
Cu_2O (к)	–173,2	–150,5	92,9
$Cu(OH)_2$ (к)	–444,3	–359,4	83,7
CuS (к)	–53,1	–53,6	66,5
Cu_2S (к)	–79,4	–86,3	120,9
$CuSO_4$ (к)	–770,9	–661,8	109,2
$\mathbf{F}_2$ (г)	0	0	202,7
F (г)	79,5	62,4	158,6
F^- (р)	–331,4	–277,7	–13,8
HF (г)	–270,7	–272,8	173,7
HF (р)	–318,5	–296,2	91,7
HF (ж)	–278,1	–272,4	147,7

Вещество	$\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^o_{298}$, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль К
Fe (к)	0	0	27,2
Fe^{2+} (р)	–87,1	–78,9	–130,9
Fe^{3+} (р)	–46,4	–4,5	–309,0
$FeBr_2$ (к)	–251,4	–239,6	139,7
$FeBr_3$ (к)	–309,6	–246,4	183,7
$FeCl_2$ (к)	–341,75	–302,4	118,0
$FeCl_3$ (к)	–397,0	–332,0	142,0
FeI_2 (к)	–116,3	–124,2	169,9
FeO (к)	–264,8	–244,3	60,8
Fe_2O_3 (к)	–822,2	–740,3	87,4
Fe_3O_4 (к)	–1117,1	–1014,2	146,2
$Fe(OH)_2$ (к)	–561,7	–479,7	87,9
$Fe(OH)_3$ (к)	–826,6	–699,6	104,6
$FeCO_3$ (к)	–753,1	–674,0	93,3
FeS (к)	–100,4	–100,8	60,3
FeS_2 (к)	–163,2	–151,8	52,9
$FeSO_4$ (к)	–927,6	–819,8	107,5
$Fe_2(SO_4)_3$ (к)	–2580,3	–2253,1	282,8
H (г)	218,0	203,3	114,6
H^+ (г)	1536,2	1517,0	108,8
H^+ (р)	0	0	0
H_2 (г)	0	0	130,5
H_2O (г)	–241,8	–228,6	188,7
H_2O (ж)	–285,8	–237,2	70,1
H_2O_2 (г)	–136,1	–105,5	232,9
H_2O_2 (ж)	–187,8	–120,4	109,5
I (г)	106,8	70,2	180,7
I^- (р)	–55,1	–51,7	111,4
I_2 (к)	0	0	116,1
I_2 (г)	62,4	19,4	260,6
I_2 (р)	22,2	16,40	137,23
HI (г)	26,6	1,8	206,4
K (к)	0	0	64,7
K^+ (р)	–252,3	–282,5	100,9
KCl (к)	–436,6	–408,6	82,6
KBr (к)	–393,5	–380,1	95,9
K_2CO_3 (к)	–1153,1	–1067,5	155,5
$KHCO_3$ (к)	–961,9	–860,6	103,2
K_2CrO_4 (к)	–1407,9	–1299,8	200,3
$K_2Cr_2O_7$ (к)	–2061,9	–1882,1	291,2
$KBrO_3$ (к)	–376,1	–287,0	149,2
$KClO_3$ (к)	–389,1	–287,5	143,0
$KClO_4$ (к)	–427,19	–297,4	151,0
KF (к)	–566,1	–536,4	66,5
KI (к)	–327,7	–322,8	106,1
$KMnO_4$ (к)	–833,9	–734,0	171,7
K_2MnO_4 (к)	–1179,9	–	–

Вещество	$\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^o_{298}$, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль К
KNO_2 (к)	–370,6	–307,0	152,1
KNO_3 (к)	–494,6	–394,6	132,9
KOH (к)	–424,7	–378,9	78,9
K_3PO_4 (к)	–1988,2	–1859,0	211,7
K_2HPO_4 (к)	–1775,8	–1636,6	179,1
KH_2PO_4 (к)	–1568,0	–1415,5	134,9
KSCN (к)	–202,2	–180,2	124,3
K_2SO_4 (к)	–1439,3	–321,29	175,56
Li (к)	0	0	29,1
Li^+ (р)	–278,4	–292,3	10,5
LiOH (к)	–484,9	–439,0	42,8
Mg (к)	0	0	32,7
Mg^{2+} (р)	–468,1	–457,3	–133,9
$MgBr_2$ (к)	–524,7	–504,5	117,2
$Mg(NO_3)_2$ (к)	–792,8	–591,5	164,0
MgO (к)	–601,4	–569,3	27,1
$Mg(OH)_2$ (к)	–924,7	–833,7	63,2
$MgSO_4$ (к)	–1287,4	–1173,2	91,5
Mn (к)	0	0	32,0
Mn^{2+} (р)	–220,16	–231,0	–62,3
MnO (к)	–385,1	–363,3	61,5
MnO_2 (к)	–521,4	–466,7	53,1
$Mn(OH)_2$ (к)	–700,0	–618,7	94,9
MnO_4^- (р)	–538,1	–445,3	196,2
MnS (к)	–214,35	–219,36	80,75
$MnSO_4$ (к)	–1066,75	–958,99	112,55
N (г)	472,7	455,6	153,2
N_2 (г)	0	0	191,4
NH_3 (г)	–46,2	–16,7	192,6
NH_3 (р)	–80,3	–26,6	111,3
NH_4^+ (р)	–132,3	–79,4	114,3
NH_4Cl (к)	–314,2	–203,2	95,8
NH_4NO_3 (к)	–365,4	–183,8	151,0
NH_4SCN (к)	–82,0	–	–
NH_4SCN (р)	–58,1	10,2	260,9
$(NH_4)_2SO_4$ (к)	–1180,3	–901,4	220,1
NO (г)	90,2	86,6	210,6
NO_2 (г)	33,4	51,5	240,2
NO_2^- (р)	–104,6	–37,1	139,5
NO_3^- (р)	–207,4	–111,6	147,2
N_2O (г)	82,0	104,1	219,9
N_2O_3 (г)	83,3	140,5	307,1
N_2O_4 (г)	9,6	98,4	303,8
N_2O_5 (г)	11,7	115,6	355,6
N_2O_5 (к)	–42,68	114,1	178,24
N_2O_3 (ж)	49,37	–	–
N_2O_4 (ж)	–19,04	97,95	209,2

Вещество	$\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^o_{298}$, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль К
NOCl (г)	52,5	66,8	261,6
HNO_2 (р)	–115,9	–55,8	164,4
HNO_3 (ж)	–174,1	–80,8	155,6
Na (к)	0	0	51,3
Na^+ (р)	–240,4	–262,1	58,9
NaF (к)	–572,8	–542,6	51,2
NaCl (к)	–411,4	–384,4	72,1
Na_2CO_3 (к)	–1129,4	–1045,7	135,0
$NaCH_3COO$ (к)	–708,7	–607,6	124,3
$NaNO_2$ (к)	–359,0	–290,2	121,0
$NaNO_3$ (к)	–468,2	–367,4	116,4
Na_2O (к)	–414,8	–376,1	75,3
Na_2O_2 (к)	–513,2	–449,6	94,8
NaOH (к)	–425,9	–379,8	64,4
Na_2SO_3 (к)	–1094,9	–1006,7	146,0
Na_2SO_4 (к)	–1389,5	–1271,7	149,6
$Na_2S_2O_3$ (к)	–1136,0	–1042,7	160,8
Na_3PO_4 (к)	–1916,9	–1788,4	173,8
Ni (к)	0	0	29,9
Ni^{2+}(р)	–53,1	–45,6	–126,0
$NiCO_3$ (к)	–694,5	–617,7	86,19
NiO (к)	–239,7	–211,7	37,99
$Ni(OH)_2$ (к)	–531,4	–447,0	82,5
NiS (к)	–79,5	–76,86	52,97
$NiSO_4$ (к)	–873,49	–763,77	103,85
O (г)	249,2	231,8	160,9
O_2(г)	0	0	205,0
O_3 (г)	142,3	162,7	238,8
OH^- (р)	–230,0	–157,3	–10,9
P (белый) (к)	0	0	41,1
P(красный)(к)	–17,4	–11,9	22,8
P (черный) (к)	–38,9	–33,4	22,7
P_4 (г)	59,0	24,6	279,9
PCl_3 (г)	–279,50	–260,45	311,71
PCl_3 (ж)	–311,71	–	–
PCl_5 (г)	–366,94	–297,15	364,43
PCl_5 (к)	–435,14	–	–
P_4O_{10} (к)	–2984,0	–2697,6	228,9
H_3PO_4 (к)	–1279,0	–1119,1	110,4
H_3PO_4 (р)	–1281,8	–1136,5	159,8
PO_4^{3-} (р)	–1271,5	–1012,6	–221,4
Pb (к)	0	0	64,8
Pb^{2+} (р)	–0,9	–24,4	13,0
$PbBr_2$ (к)	–282,4	–265,9	161,8
PbF_2 (к)	–676,6	–630,5	113,0
$PbCl_2$ (к)	–359,8	–314,1	134,3
PbI_2 (к)	–175,2	–173,6	175,3

Вещество	$\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^o_{298}$, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль К
$Pb(NO_3)_2$ (к)	–451,8	–256,9	217,9
PbO_2 (к)	–276,6	–218,3	71,9
$Pb(OH)_2$ (к)	–512,5	–451,2	–
PbS (к)	–100,4	–98,8	91,2
$PbSO_4$ (к)	–920,6	–813,8	148,6
S (α–ромбич.)	0	0	31,9
S (β–монокл.)	0,38	0,19	32,55
S (г)	272,89	232,04	167,7
SO_2 (г)	–296,9	–300,2	248,1
SO_2 (р)	–337,6	–	–
SO_3 (ж)	–439,0	–	–
SO_3 (г)	–395,8	–371,2	256,7
$S_2O_3^{2-}$ (р)	–665,3	–516,7	3,74
$SOCl_2$ (г)	–212,8	–198,0	307,9
SO_2Cl_2 (г)	–363,3	–318,9	311,3
H_2S (г)	–20,9	–33,8	205,7
H_2S (р)	–39,7	–28,1	123,6
HS^- (р)	–17,2	11,8	65,2
S^{2-} (р)	32,6	85,4	–14,5
H_2SO_3 (р)	–613,4	–537,9	217,0
HSO_3^- (р)	–629,6	–527,9	129,0
SO_3^{2-} (р)	–641,0	–486,8	–47,3
H_2SO_4 (ж)	–814,2	–690,3	156,9
H_2SO_4 (г)	–743,9	–662,91	300,83
SO_4^{2-} (р)	–911,0	–745,7	18,0
HSO_4^- (р)	–889,2	–757,0	128,9
Sb (к)	0	0	45,69
$SbCl_3$ (к)	–381,2	–322,5	183,3
Se (к)	0	0	42,13
H_2**Se** (г)	33,47	19,71	218,82
Si (к)	0	0	18,8
$SiCl_4$ (г)	–657,5	–617,6	331,0
$SiCl_4$ (ж)	–687,8	–611,1	239,7
SiO_2 (к)	–910,9	–856,7	41,8
SiO_2 (ам)	–901,6	–	–
H_4SiO_4 (к)	–1479,04	–	–
H_4SiO_4 (р)	–1460,2	–	–
Sn (к)	0	0	51,5
Sn^{2+} (р)	–10,4	–27,2	–22,7
$SnBr_2$ (к)	–266,6	–242,8	146,0
$SnCl_4$ (г)	–489,8	–449,6	364,8
$SnCl_4$ (ж)	–528,9	–457,7	259,0
SnO (к)	–286,0	–256,9	56,5
SnO_2 (к)	–580,8	–519,9	52,3
Ti (к)	0	0	30,72
$TiCl_4$ (ж)	–803,5	–736,7	252,2
$TiCl_4$ (г)	–762,4	–725,6	354,9

Вещество	$\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^o_{298}$, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль К
TiN (к)	–323,0	–294,4	30,33
TiO_2(анатаз)(к)	–937,7	–882,4	49,9
TiO_2(рутил) (к)	–943,0	–887,7	50,3
Zn (ромб.)	0	0	41,6
Zn^{2+} (р)	–153,6	–147,2	–110,6
$ZnCl_2$ (к)	–415,1	–369,4	111,4
ZnO (к)	–350,6	–320,7	43,6
$Zn(OH)_2$ (к)	–644,6	–554,6	75,3
ZnS (к)	–205,4	–200,79	57,74
$ZnSO_4$ (к)	–981,4	–870,1	110,5

Приложение 3

Значения газовой постоянной R

Единицы измерения		Газовая постоянная, *R*	
p	***V***	**Численное значение**	**Размерность**
Па	$м^3$	8,314	Па·$м^3$/(К· моль) = Дж/(К· моль)
атм	л	0,082	атм ·л/(К·моль)
мм рт.ст.	л	62,40	мм рт.ст.· л/(К· моль)

Приложение 4

Константа диссоциации воды при различных температурах

***t*, °C**	$K_в = [H^+][OH^-]$	***t*, °C**	$K_в = [H^+][OH^-]$
0	$0.1139 \cdot 10^{-14}$	25	$1.008 \cdot 10^{-14}$
5	$0.1846 \cdot 10^{-14}$	30	$1.469 \cdot 10^{-14}$
10	$0.2920 \cdot 10^{-14}$	35	$2.089 \cdot 10^{-14}$
15	$0.4505 \cdot 10^{-14}$	36,6	$2.38 \cdot 10^{-14}$
18	$0.5702 \cdot 10^{-14}$	40	$2.919 \cdot 10^{-14}$
20	$0.6809 \cdot 10^{-14}$	45	$4.018 \cdot 10^{-14}$
21	$0.742 \cdot 10^{-14}$	50	$5.474 \cdot 10^{-14}$
22	$0.802 \cdot 10^{-14}$	55	$7.297 \cdot 10^{-14}$
23	$0.868 \cdot 10^{-14}$	60	$9.614 \cdot 10^{-14}$
24	$0.948 \cdot 10^{-14}$	100	$59.0 \cdot 10^{-14}$

Приложение 5

Растворимость солей, кислот и оснований в воде

Ионы	K^+	Na^+	Ag^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Co^{+2}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{+2}
OH^-	**Р**	**Р**	–	**Р**	**М**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	–	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**
NO_3^-	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**
F^-	**Р**	**Р**	**Р**	**М**	**Н**	**Н**	**Р**	**Р**	**Н**	–	**Н**	**Н**	**Н**	**М**	**М**	**Р**
Cl^-	**Р**	**Р**	**Н**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**М**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**
Br^-	**Р**	**Р**	**Н**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**М**	**М**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**
I^-	**Р**	**Р**	**Н**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Н**	**Н**	**Р**	–	**Р**	**Р**	**Р**
S^{2-}	**Р**	**Р**	**Н**	**Р**	**М**	**М**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	–	–	–	**Н**
SO_3^{2-}	**Р**	**Р**	**Н**	**Н**	**Н**	**М**	**М**	–	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	–	–	–	**Н**
SO_4^{2-}	**Р**	**Р**	**М**	Н	**М**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	–	**Н**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**
CO_3^{2-}	**Р**	**Р**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	–	**Н**	**Н**	–	–	–	**Н**
SiO_3^{2-}	**Р**	**Р**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	–	–	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**
PO_4^{3-}	**Р**	**Р**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**	**Н**
CH_3COO^-	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	**Р**	–	**Р**	**Р**	**Р**

Примечание: Р – растворяется (>1 г на 100 г H_2O) ; **Н** – не растворяется (<0,1 г на 100 г H_2O) ; **М** – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H_2O) .

Приложение 6

Константы диссоциации кислот

Формула	*K*	p*K*	Формула	*K*	p*K*
H_3AsO_4	(1) $5{,}495\cdot10^{-3}$	2,26	H_2SO_3	(1) $1{,}41\cdot10^{-2}$	1,85
	(2) $1{,}7\cdot10^{-7}$	6,76		(2) $6.3\cdot10^{-8}$	7,2
	(3) $5{,}13\cdot10^{-12}$	11,29	H_2SO_4	(2) $1{,}02\cdot10^{-2}$	1,99
HBrO	$2.0\cdot10^{-9}$	8,55	$H_2S_2O_3$	(1) $2{,}2\cdot10^{-1}$	0,65
HCN	$6.16\cdot10^{-10}$	9,21		(2) $2{,}8\cdot10^{-2}$	1,6
$H_2CO_3^*$ (кажущаяся)	(1) $4{,}45\cdot10^{-7}$	6,35	H_2Se	(1) $1{,}3\cdot10^{-4}$	3,89
				(2) $1\cdot10^{-11}$	11,0
$H_2CO_3^{**}$ (истинная)	(1) $1{,}7\cdot10^{-4}$	3,72	H_2SiO_3	(1) $2{,}2\cdot10^{-10}$	9,7
	(2) $4{,}84\cdot10^{-11}$	10,32		(2) $1{,}6\cdot10^{-12}$	11,8
HClO	$3.9\cdot10^{-8}$	7,4	H_4SiO_4	(1) $1{,}26\cdot10^{-10}$	9,9
$HClO_2$	$1.15\cdot10^{-2}$	1,94		(2) $1{,}58\cdot10^{-12}$	11,8
H_2CrO_4	(1) $1{,}8\cdot10^{-1}$	0,74		(3) $1{,}0\cdot10^{-12}$	12,0
	(2) $3{,}2\cdot10^{-7}$	6,49		(4) $1{,}0\cdot10^{-12}$	12,0
$H_2Cr_2O_7$	(2) $1\cdot10^{-2}$	2	HCOOH	$1.78\cdot10^{-4}$	3,75
HF	$6.3\cdot10^{-4}$	3,2	$H_2C_2O_4$	(1) $5{,}6\cdot10^{-2}$	1,25
HIO	$3.16\cdot10^{-11}$	10,5		(2) $6{,}4\cdot10^{-5}$	4,19
HSCN	(1) $1{,}4\cdot10^{-1}$	0,85	CH_3COOH	$1.8\cdot10^{-5}$	4,756
HNO_2	$5.6\cdot10^{-4}$	3,25	C_6H_5COOH	$6.6\cdot10^{-5}$	4,2
H_2O	$1.01\cdot10^{-14}$	13,995	CH_3OH	$3.2\cdot10^{-16}$	15,5
H_2O_2	$2.4\cdot10^{-12}$	11,62	C_2H_5OH	$3.16\cdot10^{-16}$	15,5
H_3PO_4	(1) $6{,}9\cdot10^{-3}$	2,16	H_2S	(1) $5.7\cdot10^{-8}$	7,24
	(2) $6{,}23\cdot10^{-8}$	7,21		(2) $1.2\cdot10^{-15}$	14,92
	(3) $4{,}79\cdot10^{-13}$	12,32			

Приложение 7

Константы диссоциации оснований

Формула	*K*	p*K*	Формула	*K*	p*K*
AgOH	$1.1\cdot10^{-4}$	4,0	LiOH	$6.75\cdot10^{-1}$	0,17
$Al(OH)_3$	(3) $1,26\cdot10^{-9}$	8,9	$Mg(OH)_2$	(2) $2.5\cdot10^{-3}$	2,6
$Ba(OH)_2$	(2) $2,3\cdot10^{-1}$	0,64	$Mn(OH)_2$	(1) $5,0\cdot10^{-4}$	3,3
$Ca(OH)_2$	(2) $4,3\cdot10^{-2}$	1,4	$Ni(OH)_2$	(2) $2,5\cdot\cdot10^{-5}$	4,6
$Cd(OH)_2$	(2) $5,0\cdot10^{-3}$	2,3	NH_2OH*	$1.15\cdot10^{-6}$	5,94
$Co(OH)_2$	(2) $5,0\cdot10^{-5}$	4,3	$Pb(OH)_2$	(1) $9,55\cdot10^{-4}$	3,02
$Cr(OH)_3$	(3) $1,6\cdot10^{-10}$	9,8		(2) $3,0\cdot10^{-8}$	7,52
$Cu(OH)_2$	(2) $3,4\cdot10^{-7}$	6,5	$Sr(OH)_2$	(2) $1,5\cdot10^{-1}$	0,82
$Fe(OH)_2$	(2) $1,3\cdot10^{-4}$	3,9	$Zn(OH)_2$	(2) $5,3\cdot10^{-7}$	6,28
$Fe(OH)_3$	(2) $1,8\cdot10^{-11}$	10,75	NH_3*	$1.8\cdot10^{-5}$	4,75
	(3) $1,3\cdot10^{-12}$	11,9			

*Для константы реакции: $B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$, где B – основание

Приложение 8

Стандартные электродные потенциалы E^o, В при 25°С

Элемент	**Реакция** Ox + ne^- = Red*	E^o,В
Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,7996
	$AgBr + e^- = Ag + Br^-$	+0,07133
	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0,22233
	$AgCH_3COO + e^- = Ag + CH_3COO^-$	+0,643
	$[Ag(CN)_2]^- + e^- = Ag + 2CN^-$	–0,31
	$AgCN + e^- = Ag + CN^-$	–0,017
	$Ag_2CrO_4 + 2e^- = 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0,4470
	$AgF + e^- = Ag + F^-$	+0,779
	$AgI + e^- = Ag + I^-$	–0,15224
	$[Ag(NH_3)_2]^+ + e^- = Ag + 2NH_3$	+0,37
	$Ag_2O + H_2O + 2e^- = 2Ag + 2OH^-$	+0,342
	$2AgO + H_2O + 2e^- = Ag_2O + 2OH^-$	+0,607
	$Ag_2S + 2e^- = 2Ag + S^{2-}$	–0,691
	$Ag_2S + 2H^+ + 2e^- = 2Ag + H_2S$	–0,0366
Al	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	–1,662
	$[AlF_6]^{3-} + 3e^- = Al + 6F^-$	–2,069
	$[Al(OH)_4]^- + 3e^- = Al + 4OH^-$	–2,328
	$Al(OH)_3 + 3e^- = Al + 3OH^-$	–2,31

	$Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Al + 3H_2O$	–1,47
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	–2,912
Br	$Br_{2(р)} + 2e^- = 2Br^-$	+1,0873
	$Br_{2(ж)} + 2e^- = 2Br^-$	+1,066
	$Br_3^- + 2e^- = 3Br^-$	+1,05
	$2BrO^- + 2H_2O + 2e^- = Br_{2(ж)} + 4OH^-$	+0,45
	$BrO^- + H_2O + 2e^- = Br^- + 2OH^-$	+0,761
	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$	+1,423
	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Br^- + 6OH^-$	+0,61
C	$2CO_{2(р)} + 2H^+ + 2e^- = H_2C_2O_4$	–0,49
	$CO_{2(р)} + 2H^+ + 2e^- = HCOOH$	–0,199
Ca	$Ca^+ + e^- = Ca$	–3,80
	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	–2,868
	$Ca(OH)_2 + 2e^- = Ca + 2OH^-$	–3,02
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	–0,4030
	$Cd(CN)_4^{2-} + 2e^- = Cd + 4CN^-$	–1,03
Cl	$Cl_{2(г)} + 2e^- = 2Cl^-$	+1,36
	$Cl_{2(р)} + 2e^- = 2Cl^-$	+1,4
	$2HClO + 2H^+ + 2e^- = Cl_{2(р)} + 2H_2O$	+1,611
	$HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	+1,482
	$2ClO^- + 2H_2O + 2e^- = Cl_2 + 4OH^-$	+0,40
	$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	+0,81
	$ClO_2^- + H_2O + 2e^- = ClO^- + 2OH^-$	+0,66
	$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HClO_2 + H_2O$	+ 1,214
	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3H_2O$	+1,451
	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Cl_{2(р)} + 6H_2O$	+1,47
	$ClO_3^- + H_2O + 2e^- = ClO_2^- + 2OH^-$	+ 0,33
	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6OH^-$	+0,62
	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- = ClO_3^- + H_2O$	+1,189
	$ClO_4^- + H_2O + 2e^- = ClO_3^- + 2OH^-$	+0,36
	$2ClO_4^- + 16H^+ + 14e^- = Cl_{2(р)} + 8H_2O$	+1,39
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- = Cl^- + 4H_2O$	+1,389
	$ClO_4^- + 4H_2O + 8e^- = Cl^- + 8OH^-$	+0,56
Co	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	+1,82
	$Co^{3+} + 3e^- = Co$	+0,33
	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	–0,28
	$[Co(CN)_6]^{3-} + e^- = [Co(CN)_6]^{4-}$	–0,83
	$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- = [Co(NH_3)_6]^{2+}$	+0,108
	$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 2e^- = Co + 6NH_3$	–0,42
	$Co(OH)_2 + 2e^- = Co + 2OH^-$	–0,73
	$Co(OH)_3 + e^- = Co(OH)_2 + OH^-$	+0,17
Cr	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	–0,744

	$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	–0,407
	$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	–0,913
	$Cr(OH)_2 + 2e^- = Cr + 2OH^-$	–1,40
	$[Cr(OH)_4]^- + 3e^- = Cr + 4OH^-$	–1,20
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- = 2Cr + 7H_2O$	+ 0,29
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
	$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = Cr + 4H_2O$	+ 0,37
	$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Cr^{3+} + 4H_2O$	+ 1,48
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	–0,142
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = [Cr(OH)_4]^- + 4OH^-$	–0,166
	$Cr(OH)_3 + 3e^- = Cr + 3OH^-$	–1,48
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,3419
	$Cu^+ + e^- = Cu$	+0,521
	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0,153
	$Cu^{2+} + Br^- + e^- = CuBr$	+0,64
	$Cu^{2+} + Cl^- + e^- = CuCl$	+0,54
	$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$	+0,86
	$Cu^{2+} + 2CN^- + e^- = [Cu(CN)_2]^-$	+1,103
	$CuBr + e^- = Cu + Br^-$	+0,03
	$CuCl + e^- = Cu + Cl^-$	+0,14
	$CuI + e^- = Cu + I^-$	–0,19
	$CuI_2^- + e^- = Cu + 2I^-$	0,00
	$Cu(OH)_2 + 2e^- = Cu + 2OH^-$	–0,222
	$2Cu(OH)_2 + 2e^- = Cu_2O + 2OH^- + H_2O$	–0,080
	$CuS + 2H^+ + 2e^- = Cu + H_2S$	–0,26
F	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,866
	$F_{2(г)} + 2H^+ + 2e^- = 2HF_{(р)}$	+3,053
Fe	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	–0,037
	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	–0,447
	$[FeF_6]^{3-} + e^- = Fe^{2+} + 6F^-$	+0,40
	$FeCO_3 + 2e^- = Fe + CO_3^{2-}$	–0,76
	$Fe(OH)_3 + e^- = Fe(OH)_2 + OH^-$	–0,56
	$Fe(OH)_2 + 2e^- = Fe + 2OH^-$	–0,88
	$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Fe(OH)_3 + 5OH^-$	+0,72
	$FeS + 2e^- = Fe + S^{2-}$	–0,97
H	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
	$2H^+ (10^{-7}\ M) + 2e^- = H_2$	–0,41
	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	–0,8277
	$H_{2(г)} + 2e^- = 2H^-$	–2,23
I	$I_{2(к)} + 2e^- = 2I^-$	+0,5355
	$I_{2(р)} + 2e^- = 2I^-$	+0,65

	$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	+0,53
	$2HIO + 2H^+ + 2e^- = I_{2(к)} + 2H_2O$	+1,439
	$HIO + H^+ + 2e^- = I^- + H_2O$	+0,987
	$IO^- + H_2O + 2e^- = I^- + 2OH^-$	+0,485
	$2IO^- + 2H_2O + 2e^- = I_{2(к)} + 4OH^-$	+0,45
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_{2(к)} + 6H_2O$	+1,195
	$2IO_3^- + 6H_2O + 10e^- = I_{2(к)} + 12OH^-$	+0,21
	$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- = I^- + 3H_2O$	+1,085
	$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	+0,26
K	$K^+ + e^- = K$	–2,931
Li	$Li^+ + e^- = Li$	–3,0401
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	–2,372
	$Mg(OH)_2 + 2e^- = Mg + 2OH^-$	–2,690
Mn	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	–1,185
	$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	+1,5415
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,224
	$MnO_2 + 2H_2O + 2e^- = Mn(OH)_2 + 2OH^-$	–0,05
	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,558
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+1,679
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	+0,595
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,507
	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+2,26
	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- = MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
	$Mn(OH)_2 + 2e^- = Mn + 2OH^-$	–1,56
N	$N_{2(г)} + 8H^+ + 6e^- = 2NH_4^+$	+0,27
	$N_{2(г)} + 6H^+ + 6e^- = 2NH_{3(р)}$	+0,092
	$N_{2(г)} + 4H_2O + 4e^- = N_2H_4 + 4OH^-$	–1,16
	$N_{2(г)} + 6H_2O + 6e^- = 2NH_{3(р)} + 6OH^-$	–0,74
	$3N_{2(г)} + 2H^+ + 2e^- = 2HN_3$	–3,09
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0,934
	$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
	$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_{2(г)} + H_2O$	+0,78
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO_{(г)} + 2H_2O$	+0,957
	$NO_3^- + 2H_2O + 3e^- = NO_{(г)} + 4OH^-$	–0,14
	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- = N_{2(г)} + 6H_2O$	+1,25
	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
	$2NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = N_2O_{(г)} + 5H_2O$	+ 1,12
	$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- = NH_{3(р)} + 9OH^-$	–0,12
	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- = N_2O_{4(г)} + 2H_2O$	+0,803
	$NO_{2(г)} + 2H^+ + 2e^- = NO_{(г)} + H_2O$	+1,05
Na	$Na^+ + e^- = Na$	–2,71
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	–0,257

	$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2e^- = Ni + 6NH_3$	–0,49
	$Ni(OH)_2 + 2e^- = Ni + 2OH^-$	–0,72
	$Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Ni + 2H_2O$	+ 0,11
	$Ni(OH)_3 + e^- = Ni(OH)_2 + OH^-$	+ 0,49
O	$O_{2(г)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,229
	$O_{2(г)} + 4H^+ (10^{-7}M) + 4e^- = 2H_2O$	+0,815
	$O_{2(г)} + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0,401
	$O_{2(г)} + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+0,695
	$O_{2(г)} + H_2O + 2e^- = OH^- + HO_2^-$	–0,076
	$O_{2(г)} + e^- = O_2^-$	–0,56
	$O_{2(г)} + 2H_2O + 2e^- = H_2O_2 + 2OH^-$	–0,146
	$O_{3(г)} + 2H^+ + 2e^- = O_{2(г)} + H_2O$	+2,076
	$O_{3(г)} + H_2O + 2e^- = O_{2(г)} + 2OH^-$	+1,24
	$O_{3(г)} + 6H^+ + 6e^- = 3H_2O$	+1,51
	$O_{(г)} + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	+2,421
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1,776
	$H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$	+0,88
P	$P_{(красный)} + 3H^+ + 3e^- = PH_{3(г)}$	–0,111
	$H_3PO_2 + H^+ + e^- = P_{(белый)} + 2H_2O$	–0,508
	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	–1,05
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	–0,1262
	$PbBr_2 + 2e^- = Pb + 2Br^-$	–0,284
	$PbCl_2 + 2e^- = Pb + 2Cl^-$	–0,2675
	$PbF_2 + 2e^- = Pb + 2F^-$	–0,3444
	$PbI_2 + 2e^- = Pb + 2I^-$	–0,365
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,6913
	$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	–0,3588
Pt	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1,18
S	$S + 2e^- = S^{2-}$	–0,47627
	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S_{(р)}$	+0,142
	$SO_{2(г)} + 4H^+ + 4e^- = S + 2H_2O$	+0,449
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = 2S + 3H_2O$	+0,50
	$S_2O_3^{2-} + 10H^+ + 8e^- = 2H_2S_{(р)} + 3H_2O$	–0,325
	$SO_{2(р)} + 6H^+ + 6e^- = H_2S_{(р)} + 2H_2O$	–0,348
	$2SO_{2(р)} + 2H^+ + 4e^- = S_2O_3^{2-} + H_2O$	–0,315
	$SO_3^{2-} + 3H_2O + 6e^- = S^{2-} + 6OH^-$	–0,61
	$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = S + 6OH^-$	–0,66
	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = SO_3^{2-} + H_2O$	+0,06
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_{2(р)} + 2H_2O$	+0,17
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_{2(г)} + 2H_2O$	+0,20
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93

	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_{3(г)} + H_2O$	+0,172
	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S_{(р)} + 4H_2O$	+0,31
	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0,29
	$2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e^- = S_2O_3^{2-} + 10OH^-$	–0,76
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	+0,36
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- = S^{2-} + 4H_2O$	+0,149
	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = S + 8OH^-$	–0,75
Si	$Si + 4H^+ + 4e^- = SiH_{4(г)}$	+0,102
	$Si + 4H_2O + 4e^- = SiH_{4(г)} + 4OH^-$	–0,79
	$[SiF_6]^{2-} + 4e^- = Si + 6F^-$	–1,24
	$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = Si + 6OH^-$	–1,697
	$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- = Si + 2H_2O$	–0,857
	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	–0,1375
	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,151
Sn	$Sn^{4+} + 4e^- = Sn$	+0,01
	$SnO_2 + 4H^+ + 4e^- = Sn + 2H_2O$	–0,117
	$SnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Sn^{2+} + 2H_2O$	–0,094
	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	–1,630
	$Ti^{3+} + e^- = Ti^{2+}$	–0,9
Ti	$Ti^{3+} + 3e^- = Ti$	–1,37
	$TiO_2 + 4H^+ + 4e^- = Ti + 2H_2O$	–0,86
	$TiO_2 + 4H^+ + 2e^- = Ti^{2+} + 2H_2O$	–0,502
	$TiO_2 + 4H^+ + e^- = Ti^{3+} + 2H_2O$	–0,50
	$W^{3+} + 3e^- = W$	+0,1
	$2WO_3 + 2H^+ + 2e^- = W_2O_5 + H_2O$	–0,029
W	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	–0,7618
	$ZnCO_3 + 2e^- = Zn + CO_3^{2-}$	–1,06
Zn	$ZnS + 2e^- = Zn + S^{2-}$	–1,41

Приложение 9

Произведение растворимости малорастворимых в воде веществ

Соединение	*t*, °C	ПР	Соединение	*t*, °C	ПР
Арсенаты			**Карбонаты**		
Ag_3AsO_4	25	$1{,}03 \cdot 10^{-23}$	Ag_2CO_3	25	$8{,}46 \cdot 10^{-12}$
$BiAsO_4$	25	$4{,}43 \cdot 10^{-10}$	$BaCO_3$	25	$2{,}58 \cdot 10^{-9}$
$Cd_3(AsO_4)_2$	25	$2{,}2 \cdot 10^{-33}$	$CaCO_3$	25	$3{,}36 \cdot 10^{-9}$
$Co_3(AsO_4)_2$	25	$6{,}80 \cdot 10^{-29}$	$CoCO_3$	25	$1{,}5 \cdot 10^{-10}$

$Cu_3(AsO_4)_2$	25	$7{,}95\cdot10^{-36}$	$CuCO_3$	25	$2{,}3\cdot10^{-10}$
$Sr_3(AsO_4)_2$	25	$4{,}29\cdot10^{-19}$	$CdCO_3$	25	$1{,}0\cdot10^{-12}$
$Zn_3(AsO_4)_2$	25	$2{,}80\cdot10^{-28}$	$FeCO_3$	25	$3{,}13\cdot10^{-11}$
Ацетаты			Hg_2CO_3	25	$3{,}6\cdot10^{-17}$
$AgCH_3COO$	25	$1{,}54\cdot10^{-3}$	Li_2CO_3	25	$8{,}15\cdot10^{-4}$
Броматы			$MgCO_3$	25	$6{,}82\cdot10^{-6}$
$AgBrO_3$	25	$5{,}38\cdot10^{-5}$	$MnCO_3$	25	$2{,}24\cdot10^{-11}$
$Ba(BrO_3)_2$	25	$2{,}43\cdot10^{-4}$	$Nd_2(CO_3)_3$	25	$1{,}08\cdot10^{-33}$
$TlBrO_3$	25	$1{,}10\cdot10^{-4}$	$NiCO_3$	25	$1{,}42\cdot10^{-7}$
Галогениды			$PbCO_3$	25	$7{,}4\cdot10^{-14}$
AgBr	25	$5{,}35\cdot10^{-13}$	$SrCO_3$	25	$5{,}6\cdot10^{-10}$
AgCl	25	$1{,}77\cdot10^{-10}$	$Y_2(CO_3)_3$	25	$1{,}03\cdot10^{-10}$
AgI	25	$8{,}52\cdot10^{-17}$	$ZnCO_3$	25	$1{,}46\cdot10^{-10}$
BaF_2	25	$1{,}84\cdot10^{-7}$	**Оксалаты**		
BiI_3	25	$7{,}71\cdot10^{-19}$	$Ag_2C_2O_4$	25	$5{,}4\cdot10^{-12}$
CaF_2	25	$3{,}45\cdot10^{-11}$	BaC_2O_4	25	$3{,}0\cdot10^{-5}$
CdF_2	25	$6{,}4\cdot10^{-3}$	CaC_2O_4	25	$2{,}6\cdot10^{-8}$
CuBr	25	$6{,}27\cdot10^{-9}$	CuC_2O_4	25	$4{,}43\cdot10^{-10}$
CuCl	25	$1{,}72\cdot10^{-7}$	$Hg_2C_2O_4$	25	$1{,}75\cdot10^{-13}$
CuI	25	$1{,}27\cdot10^{-12}$	MgC_2O_4	25	$8{,}6\cdot10^{-5}$
FeF_2	25	$2{,}36\cdot10^{-6}$	SrC_2O_4	25	$4{,}0\cdot10^{-7}$
Hg_2Br_2	25	$6{,}4\cdot10^{-23}$	**Роданиды**		
Hg_2Cl_2	25	$1{,}43\cdot10^{-18}$	AgSCN	25	$1{,}03\cdot10^{-12}$
Hg_2F_2	25	$3{,}1\cdot10^{-6}$	CuSCN	25	$1{,}77\cdot10^{-13}$
Hg_2I_2	25	$5{,}2\cdot10^{-29}$	$Hg_2(SCN)_2$	25	$3{,}2\cdot10^{-20}$
$HgBr_2$	25	$6{,}2\cdot10^{-20}$	$Pb(SCN)_2$	25	$4{,}39\cdot10^{-23}$
HgI_2	25	$2{,}9\cdot10^{-29}$	TlSCN	25	$1{,}57\cdot10^{-4}$
LiF	25	$1{,}84\cdot10^{-3}$	**Сульфаты**		
MgF_2	25	$5{,}16\cdot10^{-11}$	Ag_2SO_4	25	$1{,}2\cdot10^{-5}$
$PbCl_2$	25	$1{,}7\cdot10^{-5}$	$BaSO_4$	25	$1{,}08\cdot10^{-10}$
$PbBr_2$	25	$6{,}6\cdot10^{-6}$	$CaSO_4$	25	$4{,}93\cdot10^{-5}$
PbF_2	25	$3{,}3\cdot10^{-8}$	Hg_2SO_4	25	$6{,}5\cdot10^{-7}$

PbI_2	25	$9{,}8\cdot10^{-9}$	$PbSO_4$	25	$2{,}53\cdot10^{-8}$
ScF_3	25	$5{,}81\cdot10^{-24}$	$RaSO_4$	25	$3{,}66\cdot10^{-11}$
SrF_2	25	$4{,}33\cdot10^{-9}$	$SrSO_4$	20	$3{,}44\cdot10^{-7}$
TlBr	25	$3{,}7\cdot10^{-6}$	**Сульфиды**		
TlCl	25	$1{,}86\cdot10^{-4}$	Ag_2S	25	$2{,}0\cdot10^{-50}$
TlI	25	$5{,}54\cdot10^{-8}$	Ag_2S_3	18	$4{,}0\cdot10^{-29}$
YF_3	25	$8{,}62\cdot10^{-21}$	CdS	18	$3{,}6\cdot10^{-29}$
ZnF_2	25	$3{,}04\cdot10^{-2}$	CoS(β)	25	$2{,}5\cdot10^{-26}$
Гидроксиды			CuS	25	$1{,}4\cdot10^{-36}$
$Al(OH)_3$	25	$1{,}0\cdot10^{-32}$	FeS(β)	25	$2{,}2\cdot10^{-18}$
$Ba(OH)_2$	25	$5{,}0\cdot10^{-3}$	MnS	19	$1{,}1\cdot10^{-13}$
$Be(OH)_2$	25	$6{,}92\cdot10^{-22}$	NiS(γ)	18	$3{,}5\cdot10^{-21}$
$Bi(OH)_3$	18	$3{,}0\cdot10^{-32}$	PbS	25	$7{,}9\cdot10^{-27}$
$Ca(OH)_2$	25	$5{,}02\cdot10^{-6}$	SnS	25	$2{,}5\cdot10^{-27}$
$Cd(OH)_2$	25	$7{,}2\cdot10^{-15}$	ZnS	25	$1{,}2\cdot10^{-23}$
$Co(OH)_2$	25	$5{,}92\cdot10^{-15}$	**Сульфиты**		
$Co(OH)_3$	25	$2{,}5\cdot10^{-43}$	Ag_2SO_3	25	$1{,}5\cdot10^{-14}$
$Cr(OH)_3$	25	$3{,}2\cdot10^{-30}$	$BaSO_3$	25	$5{,}0\cdot10^{-10}$
$Cu(OH)_2$	25	$2{,}0\cdot10^{-20}$	$AlPO_4$	25	$9{,}84\cdot10^{-21}$
$Fe(OH)_2$	25	$4{,}87\cdot10^{-17}$	Ag_3PO_4	25	$8{,}89\cdot10^{-17}$
$Fe(OH)_3$	25	$2{,}79\cdot10^{-39}$	$Ba_3(PO_4)_2$	25	$4{,}6\cdot10^{-30}$
$Mg(OH)_2$	25	$1{,}1\cdot10^{-11}$	$Ca_3(PO_4)_2$	25	$2{,}07\cdot10^{-33}$
$Mn(OH)_2$	25	$1{,}6\cdot10^{-13}$	$Cd_3(PO_4)_2$	25	$2{,}53\cdot10^{-33}$
$Ni(OH)_2$	25	$5{,}48\cdot10^{-16}$	$Co_3(PO_4)_2$	25	$2{,}05\cdot10^{-35}$
$Pb(OH)_2$	25	$1{,}43\cdot10^{-20}$	$Cu_3(PO_4)_2$	25	$1{,}4\cdot10^{-37}$
$Sb(OH)_3$	25	$4{,}0\cdot10^{-42}$	Li_3PO_4	25	$2{,}37\cdot10^{-11}$
$Sn(OH)_2$	25	$5{,}45\cdot10^{-27}$	$Mg_3(PO_4)_2$	25	$1{,}04\cdot10^{-24}$
$Sr(OH)_2$	25	$3{,}2\cdot10^{-4}$	$Ni_3(PO_4)_2$	25	$4{,}74\cdot10^{-32}$
$Zn(OH)_2$	25	$3{,}0\cdot10^{-17}$	$Pb_3(PO_4)_2$	25	$1{,}0\cdot10^{-54}$

Приложение 10

Константы устойчивости комплексных ионов

Лиганд	Комплексный ион	β	Комплексный ион	β
Br^-	$[AgBr_2]^-$	$1{,}3\cdot10^{7}$	$[FeBr]^{2+}$	0,5
	$[AgBr_3]^{2-}$	$7{,}7\cdot10^{8}$	$[FeBr_2]^{+}$	0,87
	$[AgBr_4]^{3-}$	$1{,}6\cdot10^{9}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$1{,}0\cdot10^{21}$
	$[CuBr_2]$	$7{,}7\cdot10^{5}$	$[PdBr_4]^{2-}$	$7{,}9\cdot10^{14}$
CH_3COO^-	$[AgCH_3COO]$	5,46	$[Ag(CH_3COO)_2]^-$	4,35
	$[Al(C_2O_4)_2]^-$	$1{,}0\cdot10^{13}$	$[Fe(C_2O_4)_2]^-$	$1{,}6\cdot10^{16}$
$C_2O_4^{2-}$	$[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$	$6{,}3\cdot10^{16}$	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	$1{,}6\cdot10^{20}$
	$[Co(C_2O_4)_2]^{2-}$	$1{,}3\cdot10^{7}$	$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$	$2{,}6\cdot10^{19}$
	$[Co(C_2O_4)_3]^{4-}$	$9{,}1\cdot10^{7}$	$[Ni(C_2O_4)_2]^{2-}$	$4{,}3\cdot10^{7}$
	$[Mn(C_2O_4)_2]^-$	$3{,}7\cdot10^{16}$	$[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$	$4{,}0\cdot10^{7}$
Cl^-	$[AgCl_2]^-$	$5{,}7\cdot10^{4}$	$[FeCl_2]^{+}$	$1{,}35\cdot10^{2}$
	$[AgCl_4]^{3-}$	$8{,}3\cdot10^{5}$	$[FeCl_4]^-$	0,06
	$[AuCl_4]^-$	$2{,}0\cdot10^{21}$	$[HgCl]^{+}$	$5{,}8\cdot10^{6}$
	$[BiCl_4]^-$	$1{,}7\cdot10^{6}$	$[HgCl_2]$	$1{,}7\cdot10^{13}$
	$[CdCl_4]^{2-}$	$5{,}0\cdot10^{1}$	$[HgCl_3]^-$	$1{,}5\cdot10^{14}$
	$[CuCl_2]^-$	$2{,}24\cdot10^{5}$	$[HgCl_4]^{2-}$	$1{,}58\cdot10^{15}$
CN^-	$[Ag(CN)_2]^-$	$7{,}1\cdot10^{19}$	$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$2{,}0\cdot10^{27}$
	$[Ag(CN)_3]^{2-}$	$6{,}3\cdot10^{21}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1{,}0\cdot10^{37}$
	$[Au(CN)_2]^-$	$2{,}0\cdot10^{38}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1{,}0\cdot10^{44}$
	$[Au(CN)_4]^-$	$1{,}0\cdot10^{56}$	$[Hg(CN)]^{+}$	$1{,}8\cdot10^{16}$
	$[Cd(CN)]^{+}$	$4{,}2\cdot10^{5}$	$[Hg(CN)_2]$	$1{,}9\cdot10^{31}$
	$[Cd(CN)_2]$	$6{,}3\cdot10^{10}$	$[Hg(CN)_3]^-$	$4{,}5\cdot10^{34}$
	$[Cd(CN)_3]^-$	$5{,}0\cdot10^{15}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$1{,}2\cdot10^{37}$
	$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1{,}6\cdot10^{19}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$2{,}0\cdot10^{15}$
	$[Co(CN)_5]^{3-}$	$1{,}0\cdot10^{19}$	$[Zn(CN)]^{+}$	$2{,}0\cdot10^{5}$
	$[Co(CN)_6]^{3-}$	$1{,}0\cdot10^{64}$	$[Zn(CN)_2]$	$1{,}0\cdot10^{11}$
	$[Cu(CN)_2]^-$	$1{,}0\cdot10^{24}$	$[Zn(CN)_3]^-$	$4{,}8\cdot10^{16}$
	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$2{,}0\cdot10^{31}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$3{,}7\cdot10^{21}$
F^-	$[AlF_3]$	$2{,}8\cdot\cdot10^{15}$	$[CrF_3]$	$2{,}0\cdot10^{10}$

	$[AlF_4]^-$	$5{,}6\cdot\cdot10^{17}$	$[FeF_2]^+$	$2{,}0\cdot10^9$
	$[AlF_6]^{3-}$	$6{,}9\cdot10^{19}$	$[FeF_6]^{3-}$	$1{,}26\cdot10^{16}$
I^-	$[AgI_3]^{2-}$	$7{,}1\cdot10^{13}$	$[HgI_4]^{2-}$	$6{,}3\cdot10^{29}$
	$[AgI_4]^{3-}$	$1{,}25\cdot10^{13}$	$[PbI_4]^{2-}$	$7{,}0\cdot10^3$
	$[CdI_4]^{2-}$	$2{,}5\cdot10^5$	$[ZnI_4]^{2-}$	0,32
NH_3	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$1{,}1\cdot10^7$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$4{,}7\cdot10^{12}$
	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$3{,}48\cdot10^6$	$[Cu(NH_3)_2]^+$	$7{,}9\cdot10^{10}$
	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$3{,}98\cdot10^4$	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}9\cdot10^{19}$
	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}0\cdot10^4$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$5{,}4\cdot10^8$
	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$1{,}0\cdot10^{36}$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$9{,}01\cdot10^7$
	$[Cu(NH_3)]^{2+}$	$1{,}4\cdot10^4$	$[Pd(NH_3)_4]^{2+}$	$6{,}3\cdot10^{32}$
	$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$4{,}5\cdot10^7$	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$	$5{,}0\cdot10^8$
	$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$3{,}3\cdot10^{10}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$2{,}9\cdot10^9$
OH^-	$[Ag(OH)_2]^-$	$1{,}0\cdot10^4$	$[Cr(OH)_4]^-$	$4{,}0\cdot10^{28}$
	$[Al(OH)_4]^-$	$1{,}4\cdot10^{33}$	$[Fe(OH)_2]^+$	$4{,}9\cdot10^{21}$
	$[Be(OH)_3]^-$	$3{,}5\cdot10^{18}$	$[Ni(OH)_4]^{2-}$	$1{,}0\cdot10^{12}$
	$[Be(OH)_4]^{2-}$	$3{,}9\cdot10^{18}$	$[Zn(OH)]^+$	$1{,}1\cdot10^5$
	$[Cd(OH)_4]^{2-}$	$4{,}5\cdot10^8$	$[Zn(OH)_2]$	$1{,}25\cdot10^{11}$
	$[Cu(OH)_3]^{2-}$	$1{,}6\cdot10^{14}$	$[Zn(OH)_3]^-$	$4{,}0\cdot10^{13}$
	$[Cu(OH)_4]^{2-}$	$2{,}5\cdot10^{16}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$6{,}3\cdot10^{14}$
SCN^-	$[Ag(SCN)_2]^-$	$3{,}7\cdot10^7$	$[Cr(SCN)_2]^+$	$9{,}5\cdot10^2$
	$[Ag(SCN)_4]^{3-}$	$1{,}1\cdot10^{10}$	$[Cu(SCN)_2]^-$	$1{,}3\cdot10^{12}$
	$[Au(SCN)_2]^-$	$1{,}0\cdot10^{23}$	$[Fe(SCN)_6]^{4-}$	$1{,}0\cdot10^2$
	$[Au(SCN)_4]^-$	$1{,}0\cdot10^{42}$	$[Fe(SCN)]^{2+}$	$1{,}5\cdot10^2$
	$[Cd(SCN)_4]^{2-}$	$5{,}9\cdot\cdot10^1$	$[Fe(SCN)_2]^+$	$2{,}3\cdot10^3$
	$[Co(SCN)_4]^{2-}$	$1{,}0\cdot10^3$	$[Fe(SCN)_3]$	$2{,}0\cdot10^6$
	$[Co(SCN)_6]^{3-}$	$1{,}0\cdot10^{44}$	$[Fe(SCN)_6]^{3-}$	$1{,}58\cdot10^3$
SO_3^{2-}	$[Ag(SO_3)_2]^{3-}$	$2{,}2\cdot10^7$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$2{,}9\cdot10^{13}$
$S_2O_3^{2-}$	$[Cu(SO_3)_3]^{5-}$	$1{,}5\cdot10^9$	$[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$	$2{,}0\cdot10^{12}$

Приложение 11

Некоторые физические постоянные и соотношения между единицами их измерения

Атомная единица массы, (**а.е.м.**)	$1{,}6605 \cdot 10^{27}$ кг
Заряд электрона, e^-	$1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса покоя электрона, m_e	$9{,}10956 \cdot 10^{-31}$ кг $5{,}48580 \cdot 10^{-4}$ а.е.м.
Масса покоя протона, m_p	$1{,}67261 \cdot 10^{-27}$ кг 1,007276 а.е.м.
Масса покоя нейтрона, m_n	$1{,}67492 \cdot 10^{-27}$ кг 1,008665 а.е.м.
Постоянная Планка, h	$6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж · Гц$^{-1}$
Постоянная Авогадро, N_A	$6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
Постоянная Больцмана, k	$1{,}381 \cdot 10^{-23}$ Дж · К$^{-1}$
Скорость света в вакууме, c	$2{,}998 \cdot 10^{8}$ м · с$^{-1}$
Число Фарадея, F	96 484 Кл · моль$^{-1}$
Мольный объем идеального газа при нормальных условиях, V_o (T_o = 273,15 К; $p_o = 1{,}0133 \cdot 10^5$ Па)	22,414 л · моль$^{-1}$
Стандартное давление, p_o 1 атм	 $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па 760 мм рт. ст.
1 Дж	0,239 кал
1 эВ	$1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ Дж $3{,}829 \cdot 10^{-20}$ кал
1 Вт	1 Дж · с$^{-1}$
1 см	10^8 Å 10^7 нм
1 а.е.м.	$1{,}49 \cdot 10^{-10}$ Дж $3{,}55 \cdot 10^{-11}$ кал $9{,}31 \cdot 10^{8}$ эВ

Андрюшкова Ольга Владимировна
Буданова Анна Анатольевна

ХИМИЯ. ИЗБРАННЫЕ РАЗДЕЛЫ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Издание 2-е, переработанное и дополненное

Подписано в печать 26.11.2018. Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Тираж 300 экз.

Уч.-изд.л. 11,1. Усл.п.л. 15,5. Заказ №80868. Цена договорная.

Отпечатано в типографии «OneBook.ru»
ООО «Сам Полиграфист».
109316, г. Москва, Волгоградский проспект,
дом 42, корп. 5, «Технополис Москва».
www.onebook.ru