

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

А. Д. БРЫТКОВА

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1

Рекомендовано Ученым советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по техническим специальностям.

Оренбург 2005

УДК [544+546] (07)
Б 89
ББК 24.1 я7

Рецензент
доцент кафедры химии, кандидат химических наук Е.В. Кощей

Б 89 **Брыткова, А.Д.**
Общая и неорганическая химия [Текст]: учебное пособие. -
Ч.1./ А.Д. Брыткова - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005.- 119 с.

ISBN

Учебное пособие написано в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО – Государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников (введены в действие с 27.03.2000г. Министерства образования Российской Федерации) и предназначено для студентов технических специальностей высших учебных заведений.

Б 1703000000

ББК 24.1 я7

ISBN

© Брыткова А.Д., 2005
© ГОУ ОГУ, 2005

1 Общие правила работы и техника безопасности в химической лаборатории

Приступая к выполнению лабораторного практикума, студент должен быть подготовлен к лабораторному занятию. Подготовка проводится до занятия по учебникам, конспектам, лекциям и методическим пособиям.

Основным местом выполнения лабораторных работ по неорганической химии является рабочий стол. На рабочем месте студента не должно быть ничего лишнего, необходимо поддерживать на нем чистоту и порядок.

При выполнении лабораторной работы все наблюдения записывайте в лабораторный журнал.

При проведении опытов соблюдайте следующие правила:

- в работе используйте: незагрязненные реактивы; чистую посуду, промытую дистиллированной водой;
- не уносите реактивы общего пользования на свое рабочее место;
- не выливайте избыток реактива из пробирки в реактивную склянку;
- сухие вещества набирайте чистым шпателем или ложечкой, избыток реактива не высыпайте обратно в склянку;
- не путайте пробки от разных склянок;
- не берите вещества руками и не пробуйте их на вкус;
- при определении веществ по запаху склянку держите на расстоянии и направляйте легким движением кисти руки воздух от отверстия склянки к носу;
- опыты с ядовитыми веществами и пахучими веществами проводите в вытяжном шкафу;
- при сливании реактивов не наклоняйтесь над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду;
- при проведении опытов с концентрированными кислотами и щелочами помните правило смешивания концентрированной кислоты с водой. Особенно осторожно выливайте концентрированную серную кислоту в воду;
- при попадании кислоты или щелочи на кожу рук или лица смойте ее большим количеством воды, затем слабым раствором соды (в случае ожога кислотой); либо разбавленной уксусной кислотой (в случае ожога щелочью);
- во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду, до приезда которой воспользуйтесь подручными средствами пожаротушения (огнетушитель, песок, войлок и т.п.).

1.1 Лабораторное оборудование общего пользования

Химическая посуда

Различают посуду: общего назначения, мерную посуду, специального назначения.

Посуда общего назначения

К посуде общего назначения относятся: пробирки, воронки, химические стаканы, колбы, промывали.

Пробирки представляют собой узкие цилиндрической формы сосуды с закругленным дном. Применяются для проведения химических опытов макро-химическим и полумикро-химическим методами с небольшими количествами реактивов. Пробирки бывают простые и градуированные. Хранят пробирки в деревянных, пластмассовых или металлических штативах.

Воронки служат для переливания жидкости, фильтрования.

Химические стаканы представляют собой тонкостенные цилиндры различной емкости.

Колбы бывают разнообразных форм и размеров, со шлифом и без шлифа на горле.

Промывалки служат для хранения и применения в работе небольших объемов дистиллированной воды (приложение А, рисунок А.3).

М е р н а я п о с у д а

Мерной называют посуду, применяемую для измерения объема жидкости. В СИ объем выражают в кубических метрах или его кратных долях см^3 , дм^3 . Мерная посуда градуирована в миллилитрах (мл) или литрах (л) 1мл. соответствует 1см^3 ; 1л-1 дм^3 .

Мерные цилиндры и мензурки

Стеклянные толстостенные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в миллиметрах или долях миллиметра (приложение А, рисунок А.4).

Пипетки служат для точного отмеривания и переноса определенного объема жидкости. Простые пипетки (пипетки Мора) представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с расширением посередине и с оттянутым нижним концом. Нижний конец пипетки слегка оттянут, и имеет диаметр 1 мм. Градуированные пипетки с делениями (приложение А, рисунок А.4). Для наполнения пипетки нижний конец её опускают в жидкость до дна сосуда. С помощью груши набирают жидкость в пипетку так, чтобы она поднялась на 2-3 см. выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем, придерживая пипетку большим и средним пальцем. Ослабляя нажим указательного пальца, нижний мениск жидкости доводят до метки, палец снова зажимают. Введя пипетку в сосуд, в который нужно перенести жидкость, отнимают указательный палец и дают жидкости стечь по стенке сосуда (приложение А, рисунок А.5). После того как жидкость стечет, пипетку держат еще несколько секунд, поворачивая ее вокруг оси. Выдувать жидкость из пипетки не следует, т.к. она отградуирована с учетом оставшиеся в ней капли.

Бюретки применяются для измерения точных объемов растворов и для титрования. Объемные бюретки (приложение А, рисунок А.4) представляют собой стеклянные градуированные трубки, снабженные притертым краном или стеклянным капилляром, присоединенной к бюретке с помощью резиновой трубки. Внутри резиновой трубки заложена стеклянная бусина, закрывающая выход жидкости из бюретки. Для вытекания жидкости резиновую трубку

оттягивают от бусины. Бюретки укрепляют в лабораторный штатив и заполняют жидкостью через воронку, при этом должен быть заполнен и стеклянный капилляр. Если в капилляре остается пузырек воздуха, резиновую трубку изгибают так, чтобы кончик капилляра был направлен вверх, и вытесняют жидкостью весь воздух (приложение А, рисунок А.6).

Перед началом работы уровень жидкости в бюретке должен быть установлен на нулевом делении. Для этого наливают жидкость в бюретку на 2-3 см выше нулевого деления, а затем снимают воронку и сливают избыток жидкости.

Уровень прозрачных растворов устанавливают по нижнему краю мениска, непрозрачных - по верхнему. При отсчете по бюретке или пипетке глаз наблюдателя должен находиться в одной плоскости с уровнем жидкости (приложение А, рисунок А.5).

Мерные колбы применяются для приготовления растворов заданной концентрации. Они представляют собой плоскодонные сосуды различной емкости (приложение А, рисунок А.4). На горлышке колбы имеется метка, а на самой колбе указана ее вместимость в миллилитрах при определенной температуре.

Для приготовления раствора в колбу наливают немного воды, вносят навеску вещества, и общий объем в колбе доводят до метки водой, добавляя последние порции воды по каплям.

К посуде **специального назначения** относятся: двухколенные пробирки или пробирка Оствальда, делительные воронки, воронки Бюхнера, колбы Вюрца. Слянки Тищенко и слянки Дрекслея, применяемые для промывания газа и др.

1.2 Техника выполнения отдельных операций

Весы и взвешивание

Взвешиванием называют сравнение массы данного тела с массой гирь. В зависимости от точности взвешивания весы разделяют на следующие группы:

- Технические для грубого взвешивания (точность до 1 г.);
- Технические для точного взвешивания (технохимические), точность до 0,01 г;
- Аналитические (точность $10^{-4} - 10^{-6}$ г).

Технохимические весы (приложение А, рисунок А.1) состоят из коромысла 2, на которые укреплены три стальные или агатовые призмы: две на концах, обращенные ребром вверх, и одна посередине, обращенная ребром вниз. Коромысло своей средней призмой опирается на подушку, укрепленную на центральной колонке весов. Чашки весов 4 посредством серег подвешены на концевые призмы. Для определения состояния равновесия служит длинная стрелка 8 и шкала с делениями 6.

Весы имеют арретир 7. Арретир приподнимает коромысло и чашки весов и тем самым освобождает призмы от контакта с пластинами. Неработающие весы должны быть арретированы.

Для взвешивания на теххимических весах применяют стограммовый разновес, представляющий собой набор гирь, расположенных в определенном порядке. На каждой гирьке стоит число, обозначающее массу гири в граммах: 100, 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2, 1 и миллиграммах: 500, 200, 200, 100, 50, 20, 20, 10. (Приложение А, рисунок А.2).

Перед взвешиванием проверяют, правильно ли по отвесу 3 установлены весы; в противном случае с помощью ножек-винтов 5 добиваются правильности их установки. После этого опускают арретиром коромысло весов 2 и наблюдают колебание стрелки по нижней шкале 6. Если стрелка 8 при колебании отклоняется от нуля на одно и то же число делений вправо и влево, весами можно пользоваться. Арретирование весов производите в тот момент, когда стрелка проходит через нулевое деление шкалы.

Взвешиваемый предмет (сухой и чистый) ставят на левую чашку весов, а на правую - гири до установления весов на нуль. Снимать и класть на чашки весов взвешиваемое вещество и разновесы следует только при арретированных весах. При взвешивании используют специальную посуду: часовые стекла, тигли, бюксы.

Определение плотности. Под плотностью жидкости понимают массу единицы объема жидкости. Выражают плотность в кг/м^3 или г/см^3 (г/мл); обозначают:

$$\rho = m(x)/v, \quad (1)$$

где m - масса вещества (x), кг, г;
 v - объем раствора, м^3 , см^3 , или мл.

Для быстрого определения плотности жидкости применяют ареометры. Ареометр - это стеклянный поплавок, в верхней части которого имеется шкала с делениями, указывающими плотность. Чем меньше плотность раствора, тем глубже погружается в него ареометр. Каждый ареометр предназначен для жидкостей, плотность которых лежит в определенных пределах. Так как плотность раствора каждого вещества есть функция его концентрации, то, измерив ареометром плотность, можно по справочным таблицам определить концентрацию раствора (приложение А, рисунок А.7; приложение Б, таблица Б. 6).

Фильтрование - это процесс механического разделения твердых и жидких компонентов смеси. Жидкость с находящимися в ней частицами твердого вещества пропускают через фильтр, задерживающий твердую фазу. Наиболее распространенными являются бумажные фильтры простые (гладкие) и складчатые (приложение А, рисунок А.8, 9).

Титрование - один из методов определения концентрации, основанный на измерении объемов растворов, вступающих в реакцию веществ.

Зная концентрацию одного из растворов и их объемы, по закону эквивалентов, рассчитывают концентрацию другого раствора.

Для титрования в бюретку наливают раствор известной концентрации и устанавливают ее рабочее положение. Пипеткой отбирают точный объем раствора

вещества, концентрацию которого определяют, переносят раствор в коническую колбу, добавляют 2-3 капли индикатора и проводят титрование на фоне белого листа бумаги. Из бюретки приливают по каплям раствор с известной концентрацией в колбу с анализируемым раствором, непрерывно перемешивая содержимое колбы. Конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора.

1.3 Некоторые особенности в работе с полумикрометодом

Полумикрометод занимает промежуточное положение между макро- и микро- методом.

При выполнении опытов полумикрометодом используют очень малые количества веществ.

Хранение реактивов

Для выполнения лабораторных работ полумикрометодом каждый студент получает в индивидуальное пользование штатив с набором реактивов. Штатив имеет вид прямоугольного открытого шкафчика с пятью полочками. В отверстия полочек помещаются склянки с реактивами.

Сухие реактивы находятся в бьюксах в вытяжном шкафу. На все реактивные склянки наклеены этикетки, на которых указаны название и формула соответствующего реактива. Одновременно со штативом на рабочем месте студента находятся: штатив с набором пробирок, промывалка.

Отбор реактивов

Для выполнения опыта используют очень малые количества реактива- 2-10 капель раствора, кристаллического вещества - несколько кристаллов. Измельчение твердых веществ производят в фарфоровой ступке.

Получение газообразных веществ

При получении газов исходные вещества помещают в микроколбу или пробирку. Если газ исследуют непосредственно при его выделении, отмечают его цвет и запах, получение газа ведут в открытой пробирке. Цвет газа виден через стекло. Запах газа определяют, направляя легким движением ладони струю газа к носу.

2 Работа 1 Техника отдельных операций при выполнении лабораторных работ

Цель работы: ознакомление студентов с химической посудой, взвешиванием, измерением объемов жидкостей и плотностью растворов.

1 Зарисовать в лабораторный журнал основные виды химической посуды с кратким описанием назначения. Освоить правила пользования пипетками. Освоить правила пользования бюреткой.

2 Определить ареометром плотность данного раствора серной кислоты. По таблице зависимости плотности от концентрации найти процентную концентрацию исследуемого раствора серной кислоты используя таблицу (приложение Б, таблица Б. 6).

3 Взвесить тарированный тигель (или другой предмет по заданию). Узнать его истинную массу. Вычислить абсолютную ошибку взвешивания:

$$\Delta_{\text{абс}} = m_{\text{пр}} - m_{\text{ист}} \text{ (г)}$$

Вычислить относительную ошибку взвешивания:

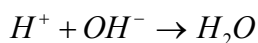
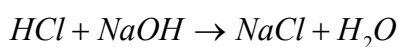
$$\Delta_{\text{отн}} = \Delta_{\text{абс}} / m_{\text{ист}} \cdot 100\%$$

3 Работа 2 Эквивалент, молярная масса и молярный объем эквивалента газообразных веществ

Цель работы: экспериментальным путем, с достаточной точностью, определить молярную массу эквивалента металла. Освоить применение закона эквивалентов в расчетных задачах.

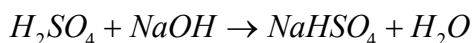
Эквивалентом вещества (X) называют реальную или условную частицу этого вещества, которая в кислотно-основной реакции равноценна по химическому действию одному иону водорода или в окислительно-восстановительной реакции одному электрону. $1H^+$ и $1e^-$ единицы эквивалентности различных веществ при их химическом взаимодействии.

Например:

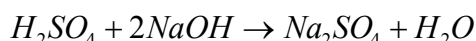


$1H^+$ представляет 1 молекулу, т.е. 1 реальную частицу (р.ч.) кислоты, 1 р.ч. кислоты прореагировала с 1 р.ч. щелочи. Следовательно, эти частицы эквивалентны.

Для 2^x и 3^x основанных кислот и многокислотных оснований эквивалент вещества будет зависеть от концентрационных соотношений реагирующих веществ, например:



$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$, т.е. H^+ представляет 1р.ч. H_2SO_4 , которая прореагировала с 1 р.ч. $NaOH$. Следовательно, эквивалент кислоты целая молекула. При полном замещении:



$2H^+$ входят в состав 1 молекулы H_2SO_4 ; один H^+ представляет $\frac{1}{2}$ молекулы. Следовательно 1 р.ч. H_2SO_4 составляет две условные частицы или 2 эквивалента. Таким образом, эквивалент вещества может быть равен целой молекуле или ее доле - $1/2$, $1/3$, и т.д. Для обозначения эквивалентной доли в каждом случае вводится понятие фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(x)$ - это число, показывающее какая доля р.ч. (атома, молекулы, иона) эквивалентна $1H^+$ в кислотно-основной реакции или $1e^-$ в окислительно-восстановительной реакции. z - число эквивалентности или число эквивалентных долей.

Например, в молекуле $HCl - z = 1$, в молекуле $H_2SO_4 - z = 2$, в молекуле $H_3PO_4 - z = 3$. Общая формула эквивалента вещества имеет вид: $f_{\text{экв}}(x)$.

Расчет эквивалентов простых веществ

Эквивалентом простого вещества называют реальную или условную частицу этого вещества, приходящуюся на единицу суммарной валентности атомов этого вещества.

Например:

$f_{\text{экв}}(H)$ - эквивалент водорода равен целому атому водорода (н.);

$f_{\text{экв}}(H_2)$ - эквивалент молекулы водорода равен 1/2 части молекулы водорода ($1/2 H_2$);

$f_{\text{экв}}(O) = (1/2 O)$ - эквивалент атома кислорода;

$f_{\text{экв}}(O_2) = (1/4 O_2)$ - эквивалент атома кислорода равен половине атома и 1/4 части молекулы кислорода;

$f_{\text{экв}}(Mg) = (1/2 Mg)$ эквивалент магния равен половине атома магния;

$f_{\text{экв}}(Na) = (Na)$ - эквивалент натрия равен атому натрия;

$f_{\text{экв}}(Al) = (1/3 Al)$ - эквивалент алюминия равен 1/3 части атома алюминия.

Расчет эквивалентов сложных веществ

Эквивалентом сложного вещества (оксида, основания, кислоты, соли) называют целую молекулу или ее долю, приходящуюся на единицу суммарной валентности функциональных групп. Для кислот функциональной группой являются ионы водорода, для основания - ионы гидроксила.

Например:

$f_{\text{экв}}(Al_2O_3) = (1/6 Al_2O_3)$ - эквивалент оксида алюминия, читается: эквивалент оксида алюминия равен 1/6 молекулы оксида алюминия.

Эквивалент фосфорной кислоты:

$f_{\text{экв}}(H_3PO_4) = (1/3 H_3PO_4)$ читается: эквивалент фосфорной кислоты равен 1/3 молекулы фосфорной кислоты.

Эквивалент гидроксида алюминия:

$f_{\text{экв}}(Al(OH)_3) = (1/3 Al(OH)_3)$ читается: эквивалент гидроксида алюминия равен 1/3 молекулы гидроксида алюминия.

Эквивалент сульфата алюминия:

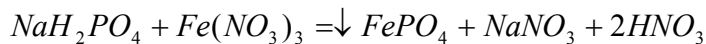
$f_{\text{экв}}(Al_2(SO_4)_3) = (1/6 Al_2(SO_4)_3)$ читается: эквивалент сульфата алюминия равен 1/6 части молекулы сульфата алюминия.

Расчет эквивалентов кислых и основных солей в уравнениях химических реакций

Эквивалент кислых солей

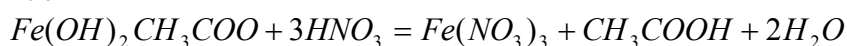
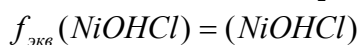
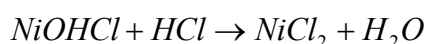


$f_{\text{экв}}(KHS) = \frac{1}{2} KHS$ - эквивалент гидросульфида калия равен единице суммарной валентности частиц замесившихся в данной реакции.



$f_{\text{экв}}(NaH_2PO_4) = (\frac{1}{3} NaH_2PO_4)$ - эквивалент дигидрофосфата натрия равен 1/3 части молекулы.

Эквивалент основных солей



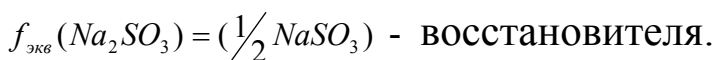
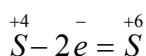
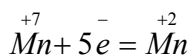
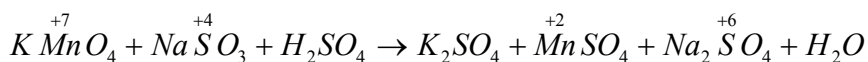
$f_{\text{экв}}(Fe(OH)_2CH_3COO) = (\frac{1}{3} Fe(OH)_2CH_3COO)$ - эквивалент основной соли равен единице суммарной валентности частиц замесившихся в молекуле основной соли.

Расчет эквивалентов окислителей и восстановителей в окислительно-восстановительных реакциях

Эквивалентом окислителя будет целая молекула или ее доля, приходящаяся на один электрон, принятый окислителем.

Эквивалентом восстановителя будет целая молекула или ее доля, приходящаяся на один электрон, отданный восстановителем.

Например:



Моль-единица измерения количества вещества эквивалента $\nu\left(\frac{1}{z}(x)\right)$

Один моль эквивалента вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ реальных или условных частиц вещества, соответствующих эквиваленту этого вещества. Тогда число структурных элементов составит:

1 моль	$6,02 \cdot 10^{23}$
1 ммоль (10^{-3} моль)	$6,02 \cdot 10^{20}$
1 мк моль (10^{-6} моль)	$6,02 \cdot 10^{17}$
1 к моль (10^3 моль)	$6,02 \cdot 10^{26}$

Молярная масса эквивалента вещества $M(f_{\text{экв.}}(x))$

Молярная масса эквивалента вещества x — это масса структурных элементов вещества равная количеству вещества эквивалента 1 моль.

Молярная масса эквивалента вещества x равна произведению молярной массы вещества $M(x)$ на фактор эквивалентности этого вещества $M(f_{\text{экв.}}(x))$ измеряется в г/моль, мг/моль.

Примеры определения молярной массы эквивалентов:

$$M(f_{\text{экв.}}(\text{O})) = M(\text{O}) \frac{1}{2} = 16 \cdot \frac{1}{2} = 8 \text{ г/моль}$$

$$M(f_{\text{экв.}}(\text{O}_2)) = M(\text{O}_2) \frac{1}{4} = 32 \cdot \frac{1}{4} = 8 \text{ г/моль}$$

$$M(f_{\text{экв.}}(\text{H})) = M(\text{H}) \cdot 1 = 1,008 \cdot 1 = 1,008 \text{ г/моль}$$

$$M(f_{\text{экв.}}(\text{HNO}_3)) = M(\text{HNO}_3) \cdot 1 = 63 \text{ г/моль}$$

$$M(f_{\text{экв.}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)) = 342 \cdot \frac{1}{6} = 57 \text{ г/моль}$$

Молярный объем эквивалента газообразного вещества $V_m(f_{\text{экв.}}(x))$

Молярный объем эквивалента газообразного вещества (x) - это объем структурных единиц газообразного вещества взятых количеством вещества эквивалента 1 моль. Примеры расчета молярных объемов эквивалентов газообразных веществ.

$$V_m(f_{\text{экв.}}(\text{H}_2)) = V_m \cdot f_{\text{экв.}}(\text{H}_2) = 22,4 \cdot \frac{1}{2} = 11,2 \text{ л/моль}$$

$$V_m(f_{\text{экв.}}(\text{O}_2)) = V_m \cdot f_{\text{экв.}}(\text{O}_2) = 22,4 \cdot \frac{1}{4} = 5,6 \text{ л/моль}$$

Закон эквивалентов

Массы реагирующих веществ, пропорциональны их молярным массам эквивалентов:

$$\frac{m(x_1)}{m(x_2)} = \frac{M(\frac{1}{z}(x_1))}{M(\frac{1}{z}(x_2))} \quad (2)$$

если вещества реагируют объемами, то:

$$\frac{V(x_1)}{V(x_2)} = \frac{V_m(\frac{1}{z}(x_1))}{V_m(\frac{1}{z}(x_2))} \quad (3)$$

если вещества реагируют массой и объемом, то:

$$\frac{m(x_1)}{v(x_2)} = \frac{M(\frac{1}{z}(x_1))}{V_m(\frac{1}{z}(x_2))} \quad (4)$$

Если переписать равенства:

$$\frac{m(x_1)}{m(x_2)} = \frac{M(\frac{1}{z}(x_1))}{M(\frac{1}{z}(x_2))} \quad \text{через отношения: } \frac{m(x_1)}{M(\frac{1}{z}(x_1))} = \frac{m(x_2)}{M(\frac{1}{z}(x_2))} \quad \text{получим:}$$

$$\nu(\frac{1}{z}(x_1)) = \nu(\frac{1}{z}(x_2))$$

Из чего следует, что количество эквивалентов участвующих в реакции веществ, равны между собой.

Опыт 1 Определение молярной массы эквивалента магния в реакции с серной кислотой

Метод основан на реакции взаимодействия металла с кислотой и измерении объема выделившегося водорода. Опыт проводят с помощью прибора закрепленного в штативе и состоящего из бюретки емкостью 50мл, соединенной посредством резиновых и стеклянных трубок и пробок с воронкой и сухой пробиркой. Бюретка заполняется водой, прибор работает по принципу сообщающихся сосудов (приложение А, рисунок А. 10).

До начала опыта проверяем прибор на герметичность.

Для этого надо переместить воронку вниз-вверх. Если прибор герметичен, то уровень воды в бюретке не изменяется. Небольшие колебания уровня воды в бюретке происходит за счет гибкости резиновых трубок. Если же уровень воды будет непрерывно повышаться или понижаться, герметичность не обеспечена. Для создания герметичности укрепите места соединений, вновь проверьте прибор.

Проведение опыта:

1) получите кусочек магния определенной массы, предварительно взвешенный на аналитических весах с точностью до 0,0001г. Массу магния запишите в журнал;

2) выньте пробку из пробирки и передвижением воронки установите уровень воды в бюретке на «0» делении;

3) отмерьте с помощью пипетки (пробирки) 5мл разбавленной серной кислоты и перенесите в пробирку через воронку, чтобы избежать смачивания внутренней стенки в верхней части пробирки. Держа пробирку рукой в наклонном положении, положите кусочек магния на сухую стенку пробирки так, чтобы магний не соприкасался с серной кислотой;

4) закройте плотно пробкой пробирку. Затем передвижением воронки уровень воды в бюретке сравняйте с уровнем воды в воронке (на высоте около «0» деления чтобы сравнять давление внутри прибора с атмосферным. Отметьте уровень воды в бюретке « V_1 » и результат запишите в журнале. Отсчет производите по нижнему мениску воды с точностью до десятых долей миллилитра;

5) стряхните кусочек магния в кислоту. Наблюдайте, выделение водорода и вытеснение воды из бюретки в воронку. По окончании реакции дайте пробирке остыть, после чего снова приведите воду в бюретке и воронке к одинаковому уровню (приложение А, рисунок А.10). Отметьте уровень воды по нижнему мениску « V_2 » в бюретке и результат запишите;

6) отметьте и запишите показания термометра и барометра в лаборатории во время проведения опыта;

7) так как водород был собран над водой, то следует знать давление водяных паров при комнатной температуре (приложение Б, таблица Б.4).

Результат проведения опыта запишите в журнал в виде таблицы 3.1:

Таблица 3.1

Масса металла, г	Положение уровня воды		Объем водорода, мл	Температура, °C	Давление, мм рт.ст.	
	до опыта	после опыта				
м	V ₁	V ₂	V=V ₂ -V ₁	t°	p	h

Расчет

Для приведения объема водорода к нормальным условиям используйте формулу, вытекающую из объединенного газового закона Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{V(p-h)273}{760 \cdot T} \text{ мл}, \quad T = (273 + t^{\circ}\text{C}) \quad (5)$$

Для упрощения расчетов можно из этой формулы выделить величину:

$$\frac{(p-h) \cdot 273}{760 \cdot T} = K$$

Ее находят по соответствующей номограмме как точку, в которой шкала «К» пересекается с прямой, соединяющей значение сегодняшней температуры в °C и величину (p-h).

Зная массу прореагировавшего металла и объем вытесненного им водорода при нормальных условиях рассчитайте молярную массу эквивалента магния по формуле:

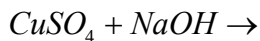
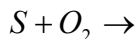
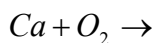
$$\frac{m(\text{Mg})}{V_0(\text{H}_2)} = \frac{M(\frac{1}{z}(\text{Mg}))}{V_0 m(\frac{1}{z}(\text{H}_2))},$$

отсюда находим $M(\frac{1}{2}(\text{Mg}))_{\text{г/моль}}$. Сравните практическую величину молярной массы эквивалента магния с теоретическим значением и найдите относительную ошибку опыта по формуле:

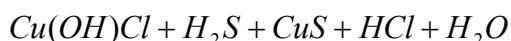
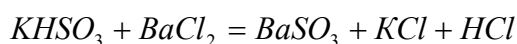
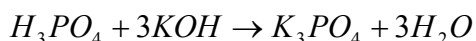
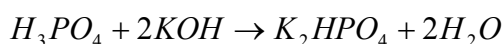
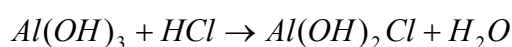
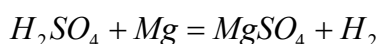
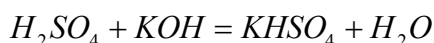
$$\frac{M(\frac{1}{2}(\text{Mg}))_{\text{практ}} - M(\frac{1}{2}(\text{Mg}))_{\text{теор}}}{M(\frac{1}{2}(\text{Mg}))_{\text{теор}}} \cdot 100, \%$$

Контрольные вопросы и задачи

1 Составьте уравнения реакций. Рассчитайте молярные массы эквивалентов веществ, вступающих в реакцию:



2 Вычислите молярные массы эквивалентов H_2SO_4 , $Al(OH)_3$, H_3PO_4 в реакциях:



3 Рассчитайте молярную массу эквивалента двухвалентного металла и его оксида, если на восстановление 7,09 г его требуется 2,24 л водорода, измеренного при н.у.

Ответ: 35,45 г/моль; 27,45 г/моль.

4 Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г сульфата этого же металла. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла.

Ответ: 9 г/моль.

5 Одна и та же масса металла соединяется с 1,591 г галогена и с 70,2 см³ кислорода, измеренного при н.у. Вычислите молярную массу эквивалента галогена.

Ответ: 126,9 г/моль.

6 Эквивалент трехвалентного металла равен 9. Вычислите молярную массу металла, молярную массу эквивалента его оксида и процентное содержание кислорода в его оксиде.

7 На восстановление 7,09г оксида двухвалентного металла требуется 2,24л водорода, измеренного при н.у. Вычислите молярную массу эквивалента оксида и молярную массу эквивалента металла.

8 Сколько металла, молярная масса эквивалента которого 12,16 г/моль, взаимодействует с 310 см³ кислорода, измеренного при н.у.

9 Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

При решении задачи следует иметь в виду, что:

а) молярная масса эквивалента гидроксида равна сумме молярных масс эквивалентов металла и молярных масс гидроксильных групп;

б) молярная масса эквивалента соли равна сумме молярных масс, эквивалентов металла и кислотных остатков.

Ответ: 15 г/моль.

4 Работа 3 Электронная структура атомов и одноатомных ионов металлов и неметаллов

Цель работы: освоить составление формул, выражающих электронную конфигурацию атомов одноатомных ионов металлов и неметаллов.

Согласно квантово-механическим представлениям состояние каждого электрона в атоме химического элемента определяется значениями четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s .

Главное квантовое число принимает значения ряда целых чисел и характеризует уровень энергии электрона в атоме. Если $n=1$, уровень энергии электрона минимальный.

Орбитальное квантовое число l принимает значения целых чисел в пределах от 0 до $(n-1)$ и характеризует подуровень энергии электрона на данном энергетическом уровне. Если $l=0$ подуровень энергии электрона минимальный. Для обозначения энергетических подуровней используют строчные буквы латинского алфавита:

l	0	1	2	3	4	5
обозначение	s	p	d	f	g	h

Используя цифровые значения n и буквенные обозначения l , можно составить формулу, отражающую электронную конфигурацию атома химического элемента.

Например, в атоме водорода один электрон. Если атом водорода находится в основном (невозбужденном) состоянии, то главное квантовое число, характеризующее уровень энергии электрона в атоме, равно 1, а орбитальное квантовое число l , характеризующее подуровень энергии электрона, равно 0 (s-подуровень).

Таким образом, электронная формула невозбужденного атома водорода имеет вид: $1s^1$.

Максимальное число электронов в атоме, имеющих одинаковый уровень энергии, определяется как $2n^2$. Максимальное число электронов, имеющих один подуровень энергии на данном энергетическом уровне, определяется как $2(2l+1)$.

Каждый энергетический подуровень условно делится на квантовые ячейки, количество которых связано с магнитным квантовым числом m_l принимающим значения от 0 до $\pm l$.

Например, на энергетическом подуровне p электроны могут быть в трех состояниях (в трех квантовых ячейках), так как при $l=1$, m_l имеет три значения: -1, 0, +1.

p-подуровень	↑	↑	↑	$l=1.$
	-1	0	+1	

Квантовая ячейка – графическое изображение атомной орбитали, т.е. состояние электрона в атоме, характеризующегося определенными значениями трех квантовых чисел n , l и m_l .

В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов, отличающихся друг от друга значением спинового квантового числа

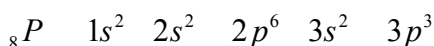
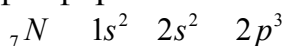
$$(m_s = -\frac{1}{2} \text{ и } +\frac{1}{2}).$$

Электроны в квантовых ячейках принято обозначать стрелками: $\uparrow$ и $\downarrow$ (спины антипараллельны).

Общее число электронов в атоме определяется порядковым номером химического элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

Например, в атоме азота семь электронов, а в атоме кислорода восемь. Восьмой электрон в атоме кислорода, отличающий электронную оболочку атома кислорода от атома азота, называют формирующим электроном атома кислорода.

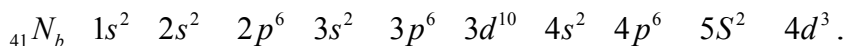
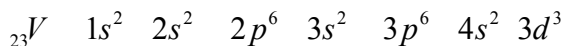
Элементы со сходной электронной конфигурацией атомов называют электронными аналогами. Так, например, электронными аналогами являются: азот, фосфор:



Электронные аналоги располагаются в периодической системе в одной группе. Элементы у которых формируется s-подуровень внешнего квантового слоя называются s-элементами, p-подуровень внешнего слоя – p-элементами.

Элементы, в атомах которых формируется d-подуровень предвнешнего квантового слоя называются d-элементами. Они составляют побочные подгруппы в каждой группе.

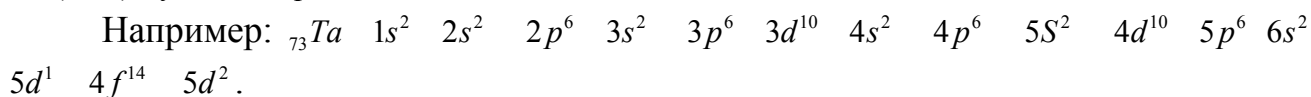
Так, например, электронными аналогами являются ванадий и ниобий. У них формируется d-подуровень предвнешнего квантового слоя. Эти элементы называются d-элементами:



Элементы, в атомах которых формируется f-подуровень предвнешнего квантового слоя называются f-элементами. Это происходит у элементов с $n=6$ и $n=7$.

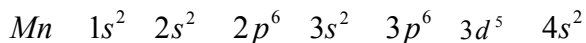
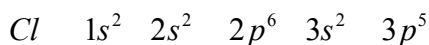
Электроны, формирующие f-подуровень называются f-электронами, а элементы f-элементами.

Общая формула электронной структуры внешнего, предвнешнего и предпредвнешнего квантовых слоев f-элементов шестого периода - $ns^2(n-1)d^1f^{1-14}d^{2-10}np^{1-6}$.



Общие формулы валентных электронов: у s-элементов ns^{1-2} , p-элементов $ns^2 np^{1-6}$; d-элементов $ns^2(n-1)d^{1-10}$.

Например, электронные конфигурации атомов:



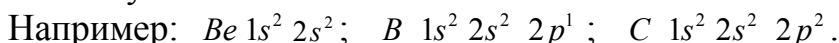
Валентные электроны хлора - $3s^2 3p^5$, а марганца $3d^5 4s^2$. Эти элементы не являются электронными аналогами и не должны размещаться в одной и той же подгруппе. Но на валентных орбиталях атомов этих элементов находится одинаковое число электронов -7. На этом основании оба элемента находятся в одной седьмой группе, но в разных подгруппах.

Для отрыва электронов от атома и перевода его в положительно заряженный ион необходимо затратить энергию, которая называется энергией ионизации. Энергию ионизации обычно выражают в электронвольтах (эВ). 1эВ соответствует энергии ионизации 96,48 кДж/моль.

При затрате достаточной энергии можно удалить из атома один, два, три и более электронов.

Первый потенциал ионизации соответствует энергии отрыва первого электрона, второй – энергии отрыва второго электрона и т.д. Для удаления каждого последующего электрона потенциалы ионизации возрастают. Особенно резко возрастает потенциал ионизации при отрыве электрона, находящегося на более близком расстоянии от ядра.

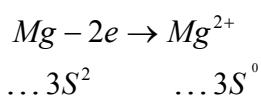
Потенциал ионизации зависит также и от электронной конфигурации атома или иона. Полностью или наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью.



Из сравнения электронных конфигураций следует, что у атома бериллия (полностью заполненный 2s- подуровень), поэтому на его ионизацию затрачивается повышенная энергия. У бора, несмотря на возрастание заряда ядра, отрыв p-электрона требует меньшей затраты энергии, чем отрыв 2s электрона от атома бериллия.

Опыт 1 Электронная структура атомов и одноатомных ионов металлов

Например:



В три пробирки налейте по 1 мл. раствора нитрата свинца. В первую пробирку опустите кусочек железа, во вторую – цинка, в третью-магний. Через

несколько минут осмотрите поверхность металлов, опущенных в раствор соли свинца. Составьте уравнения реакций, которые прошли между металлами и раствором нитрата свинца. Опишите свои наблюдения. Заполните таблицу 4.1 по образцу:

Таблица 4.1

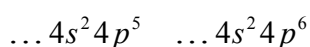
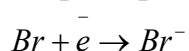
До реакции		После реакции	
Химический знак атома или иона металла	Электронная формула атома или иона	Химический знак атома или иона металла	Электронная формула атома или иона
Fe	$3d^6 4s^2$	Fe^{2+}	$3d^6$
Mg			
Zn			
Pb^{2+}			

Приведите схему распределения в квантовых ячейках электронов, отвечающих сокращенным электронным формулам атомов: а) магния; б) железа; в) цинка; г) свинца. Какими значениями квантовых чисел (n , l , m_l) характеризуется атомная орбиталь формирующего электрона в атомах: Mg , Fe , Zn , Pb ?

Найдите в периодической системе электронные аналоги свинца и запишите сокращенные формулы, выражающие электронную структуру атомов этих элементов.

Опыт 2 Электронная структура атомов и одноатомных ионов неметаллов

Например:



Опыт проводите под тягой. В две пробирки налейте по 0,5 мл раствора сульфида и иодида натрия. В каждую пробирку добавьте хлорной воды.

Составьте уравнения реакций и опишите свои наблюдения. Заполните таблицу 4.2 по образцу:

Таблица 4.2

До реакции		После реакции	
Химический знак атома или иона неметалла	Электронная формула атома или иона	Химический знак атома или иона неметалла	Электронная формула атома или иона
S^{2-}	$\dots 3s^2 3p^6$		
I			
Cl			

Приведите схему распределения в квантовых ячейках электронов, отвечающих сокращенным электронным формулам атомов: серы, хлора, иода.

Какими значениями квантовых чисел (n , l , m_l) характеризуется атомная орбиталь формирующего электрона в атомах: серы, хлора, иода?

Найдите в периодической таблице Д.И. Менделеева элемент, электронная формула которого $\dots 4s^2 4p^4$. Какими значениями квантовых чисел (n и l) характеризуются внешние р-электроны в атоме этого элемента?

Контрольные вопросы и задачи

1 Укажите значение главного квантового числа n , характеризующее уровень энергии электронов в атоме гелия (невозбужденное состояние).

2 Укажите значения главного, орбитального и магнитного квантовых чисел, характеризующие атомную орбиталь 11-го электрона в атоме натрия.

3 Укажите значения спинового квантового числа двух электронов внешнего энергетического уровня в атоме магния.

4 Какие значения магнитного квантового числа m характеризуют состояние р-электронов в атоме азота?

5 Какому химическому элементу отвечает электронная конфигурация атома $\dots 4s^2 4p^3$?

6 Определите, что это за элемент у которого $\dots 4d^2 5s^2$; $\dots 4s^1 3d^5$; $\dots 4s^2 3d^5$.

7 Определите валентные электроны у элементов с электронной структурой: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

8 Какую форму имеют s-, p- и d- электронные облака?

9 Сколько электронных слоев и какое число электронов содержит атом с внешним электронным слоем: а) $4s^2 4p^2$; б) $5s^2 5p^6$?

10 Почему, согласно правилу $n+l$, при заполнении АО очередной электрон идет:

а) на 4s, а не на 3d АО;

б) на 3d, а не на 4p АО;

в) на 4p, а не на 5s АО.

11 Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства атомов химических элементов.

12 Что называют энергией ионизации? Как зависит энергия ионизации от значения для электрона главного квантового числа?

13 Что называют сродством атома к электрону? Для каких элементов эта величина имеет наибольшее положительное значение и для каких отрицательное значение?

14 Какой вывод можно сделать о свойствах элемента по значению для него ионизационного потенциала и сродства к электрону?

15 Что называют абсолютной и относительной электроотрицательностью? Как по значению этой величины можно судить о направлении смещения электронной плотности при образовании связи.

16 Что называют степенью окисления элемента и чему равна их общая сумма в молекуле и ионе?

5 Работа 4 Энергетика химических процессов

Цель работы: Освоение термохимических расчетов, связанных с энергетикой химических реакций.

К важнейшим величинам, характеризующим химические системы относятся внутренняя энергия U , энтропия S и энергия Гиббса G .

При любом процессе соблюдается Закон сохранения энергии Теплоты (Q) поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A):

$$Q = \Delta U + A \quad (6)$$

Внутренняя энергия системы U – это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т.д.

Если в результате протекания химической реакции система поглотила количество теплоты Q и совершила работу A , то изменение внутренней энергии U определяется уравнением:

$$\Delta U = Q - A, \quad A = P \Delta V \quad (7)$$

Согласно закону сохранения энергии, ΔU зависит только от начального и конечного состояния реакции и не зависит от пути процесса. Так как большинство химических реакций проводят при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота будет равна:

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V;$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1); \quad Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Сумму $U + PV$ обозначим через H , тогда $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Величину (H) называют энтальпией. Таким образом, теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы ΔH .

$$Q_p = \Delta H$$

Энтальпия (H), как и внутренняя энергия (U), является функцией состояния системы. Изменение энтальпии определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода. Теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе (Q_v) ($V = \text{const}$; $T = \text{const}$), при котором $\Delta V = 0$ равна изменению внутренней энергии системы ΔU :

$$Q_v = \Delta U$$

Теплоты химических реакций, протекающих при $P, T = \text{const}$ и $V, T = \text{const}$, называют тепловым эффектом.

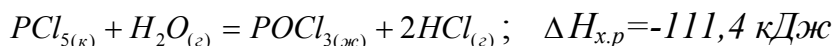
При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$; ($H_2 < H_1$), при эндотермических энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$).

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса: тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода. В термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции ($\Delta H_{x.p.}$) равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ, с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

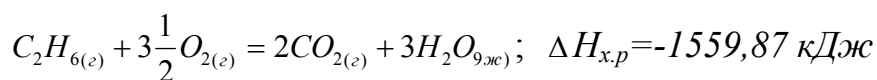
$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{\text{пр.реакц}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх.вв.}}^0 \quad (8)$$

Если в уравнении химической реакции указан ее тепловой эффект, уравнение называют термохимическим. При записи термохимических уравнений указывают: агрегатное состояние веществ и условия протекания процесса (ΔH_{298}^0 - стандартный тепловой эффект реакции при 298°K).

Пример 1 - При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора с парами воды образуется жидкий $POCl_3$ и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции:



Пример 2 - Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:



Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$

$$\Delta H_{298}^0(CO_{2(г)}) = -393,51 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{298}^0(H_2O_{(ж)}) = -285,84 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^0 - \text{простых веществ } (O_2) = 0$$

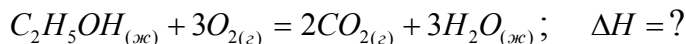
Для решения задачи применим следствие из закона Гесса:

$$\Delta H_{x.p.} = 2\Delta H(CO_2) + 3\Delta H(H_2O) - \Delta H(C_2H_6) - 3\frac{1}{2}\Delta H(O_2)$$

$$\Delta H(C_2H_6) = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 1559,87 = -84,67$$

$$\Delta H_{298}^0(C_2H_6) = -84,67 \text{ кДж}$$

Пример 3 - Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что мольная теплота парообразования $C_2H_5OH_{(ж)}$ равна 42,36 кДж и известны теплоты образования:

$$\Delta H_{обр}(C_2H_5OH_{(г)}) = -235,31 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{обр}(CO_{2(г)}) = -393,51 \text{ кДж/моль};$$

$$H_2O_{(ж)} = -285,84 \text{ кДж/моль}$$

Решение. Для определения ΔH реакции необходимо знать теплоту образования $C_2H_5OH_{(ж)}$. Ее находим из данных задачи:

$$C_2H_5OH_{(ж)} = C_2H_5OH_{(г)} \quad \Delta H_{х.р.} = +42,36 \text{ кДж}$$

$$+42,36 = -235,31 - \Delta H(C_2H_5OH_{(ж)})$$

$$\Delta H_{обр.} C_2H_5OH_{(ж)} = -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж}$$

Вычисляем $\Delta H_{х.р.}$ применяя следствия из закона Гесса:

$$\Delta H_{х.р.} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 277,67 = -1366,87 \text{ кДж}$$

Возможность и пределы самопроизвольного протекания реакции при P и $T = const$ определяют с учетом энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ где } H - \text{энтальпия, } S - \text{энтропия, } T - \text{температура.}$$

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ΔG называется энергией Гиббса химической реакции.

Мерой беспорядка системы в термодинамике принято считать энтропию. Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (9)$$

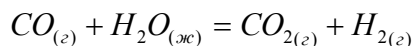
Величины $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ вычисляют на основании следствия из закона Гесса.

Если для реакции $\Delta H < 0$; экзотермическая реакция, а $\Delta S > 0$ и $\Delta G < 0$, реакция может самопроизвольно протекать при любых температурах.

Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ и $\Delta G \geq 0$ реакция возможна при достаточно низких температурах.

Если $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ и $\Delta G \geq 0$ реакция возможна при достаточно высоких температурах.

Пример 4 - На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий веществ (приложение Б, таблица Б.5) вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению:



Решение. $\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0$,

где ΔH и ΔS -функции состояния, поэтому $\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{прод.}^0 - \sum \Delta H_{исх.}^0$;

$$\Delta S_{x.p.}^0 = \sum \Delta S_{пр.}^0 - \sum \Delta S_{исх.}^0.$$

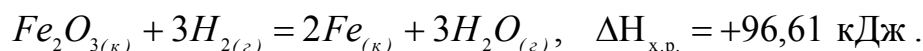
Из таблицы приложения находим стандартные ΔH и ΔS веществ.

$$\Delta H_{x.p.}^0 = (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{x.p.}^0 = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 + 0,07639 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta G_{x.p.}^0 = +2,85 - 298 \cdot 0,07639 = -19,91 \text{ кДж}$$

Пример 5 - Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычисляем ΔG реакции

$$\Delta G_{x.p.} = \Delta H_{x.p.} - T\Delta S_{x.p.} = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа.

Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$.

$$\Delta H = T\Delta S; \quad T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К}$$

При данной температуре начнется реакция восстановления Fe_2O_3 .

Опыт1 Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Соберите калориметрическую установку (приложение А, рисунок А.11). В наружный сосуд (стакан на 0,30 л) вставляется калориметрический стакан вместимостью 0,050 л. Для исключения потерь теплоты через стенки калориметрического стакана между сосудами помещают пробковые прокладки. Калориметрический сосуд закрывают деревянной крышкой с отверстиями для

термометра (цена деления 0,1 К), мешалки и воронки. Мешалку приводят в движение вручную или присоединяют к электромотору.

Получите у преподавателя задание и запишите его в тетрадь.

Через воронку 2 введите в калориметрический стакан 25 мл 1М раствора щелочи (KOH или $NaOH$), запишите температуру раствора щелочи $t_{щ}$ с точностью до 0,1 К.

Налейте в мерный цилиндр такой же объем 1М раствора кислоты (HCl) и измерьте температуру раствора t_k с той же точностью. Начальная температура смеси кислоты и щелочи Δt - среднее арифметическое от $t_{щ}$ и t_k .

Во внутренний стакан калориметра внесите через воронку 25 мл отмеренной кислоты и быстро перемешайте раствор. Отметьте самую высокую температуру.

Термохимическое уравнение реакции нейтрализации имеет вид:



Данные опыта сведите в таблицу 5.1.

Таблица 5.1

Масса калориметрического стакана m , г	Суммарный объем жидкости в стакане V , мл	Температура, К	
		t_1	t_2

По полученным данным определите:

- 1) разницу температур ($t_2 - t_1$);
- 2) массу жидкости (m_2) – в калориметрическом стакане (при расчете считать плотность жидкости равной единице);
- 3) сделайте расчет энтальпии процесса нейтрализации (ΔH_n) по формуле:

$$\Delta H_n = \frac{\Delta t \cdot \sum c}{n},$$

где n - число моль вещества, равное $n = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{1000}$;

t_2 и t_1 - конечная и начальная температура смеси в калориметре, К;

$\sum c$ - теплоемкость системы (сумма теплоемкостей калориметрического сосуда и раствора в нем) которая рассчитывается:

$$\sum c = c_1 m_1 + c_2 m_2$$

где c_1 и c_2 - удельная теплоемкость, соответственно стекла и раствора, Дж/(г · К) ;

m_1 и m_2 - масса калориметрического стакана и раствора в нем, г.

Для расчета используйте:

- удельную теплоемкость стекла $c_1 = 0,753$ Дж/(г · К);

- удельную теплоемкость раствора $c_2 = 4,185$ Дж/(г · К).

Масса раствора (m_2) в стакане рассчитывается:

$$m_2 = m_{\text{кисл}} + m_{\text{щел}} = \rho_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{кисл}} + \rho_{\text{щел}} \cdot V_{\text{щел}}$$

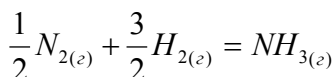
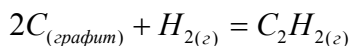
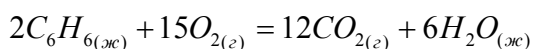
где ρ - плотность кислоты и щелочи, которую можно принять равной 1 г/см³.

Объемы растворов кислоты и щелочи указаны в задании;

4) рассчитайте среднее значение ΔH_n , используя результаты всей группы (подгруппы) и сравните с теоретическим значением, равным 56,9 кДж/моль, найдите ошибку определения, выразив ее в %.

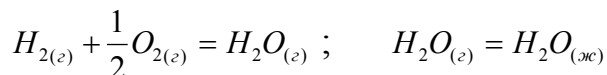
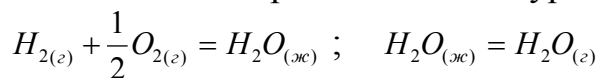
Контрольные вопросы и задачи

- 1 Что такое тепловой эффект реакции? В каких единицах его измеряют?
- 2 Какие реакции называются экзотермическими, а какие – эндотермическими? Какое значение имеет ΔH для этих процессов?
- 3 Как формулируется закон Гесса и какие следствия из него вытекают?
- 4 Что такое стандартная теплота образования химического соединения?
- 5 Что называется внутренней энергией системы?
- 6 Что такое энтропия? Как она зависит от агрегатного состояния вещества и температуры?
- 7 Что такое энергия Гиббса? Как связано изменение величины энергии Гиббса с термодинамической возможностью протекания процесса?
- 8 Каким уравнением связаны между собой величины ΔG , ΔH и ΔS .
- 9 Что такое энтальпийный и энтропийный факторы?
- 10 Какие реакции называются экзотермическими? Пользуясь приложением Б укажите экзотермические процессы:



$$\frac{1}{2}I_{2(\kappa)} + \frac{1}{2}H_{2(z)} = HI_{(z)}$$

11 Напишите термохимические уравнения следующих реакций:

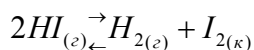
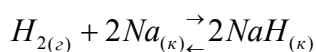
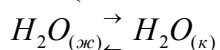


12 При нейтрализации 0,5 моль *KOH* соляной кислотой выделилось 28,5 кДж теплоты. Рассчитайте, сколько молей воды образовалось при этом и теплоту реакции нейтрализации. Ответ: минус 57 кДж.

13 Теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием при стандартных условиях равна минус 57 кДж/моль. Вычислите сколько теплоты выделится при смешивании 100 мл 0,5М раствора *HCl* с 100 мл 0,5М раствора *NaOH*. Ответ: 2,85 кДж.

14 Энергия Гиббса реакции $A+B=C$ равна минус 425 кДж/моль. Можно ли утверждать, что эта реакция протекает самопроизвольно?

15 Какие из приведенных ниже процессов характеризуются убылью энтропии (ответ поясните):



16 Вычислите изменение энтропии и энергии Гиббса (при 298 К) в системе, где протекает реакция: $Cu(OH)_{2(\kappa)} = CuO_{(\kappa)} + H_2O_{(z)}$.

Поясните увеличение энтропии ΔS_{298}^0 и объясните возможность (или невозможность) самопроизвольного течения реакции. Отв. $\Delta S = 151,94$ Дж/(моль · К); $\Delta G = 4,0$ кДж/моль..

6 Работа 5 Кинетика химических реакций. Химическое равновесие

Цель работы: изучить зависимость скорости химической реакции от различных факторов. Исследовать влияние концентрации реагирующих веществ и температуры на химическое равновесие.

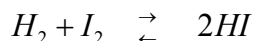
В химии различают гомогенные и гетерогенные системы. Системами принято называть отдельное вещество или группу веществ находящихся в химическом взаимодействии друг с другом и условно обособленных от окружающей среды.

Особенностью гетерогенных систем является наличие поверхностей раздела между отдельными составными частями системы.

Химические реакции, в которых исходные вещества и продукты реакции образуют более чем одну фазу называются гетерофазными. Реакции, в которых исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе называются гомофазными.

При взаимодействии друг с другом газов или растворов различных веществ, а также газов с растворами или растворов с твердыми веществами для определения скорости реакции достаточно знать изменение концентрации (моль/л) веществ, находящихся в газовой фазе или растворе и относить эти изменения к единице времени (в секундах или минутах).

Например, при взаимодействии водорода с парами йода:



концентрация паров йода в начале некоторого отрезка времени τ_1 равнялась C_1 моль/л, а в конце его τ_2 равнялась - C_2 моль/л. Так как йод в процессе реакции расходуется, следовательно $C_1 > C_2$. Скорость реакции ν , моль/(л·с), может быть найдена из равенства:

$$\nu = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (10)$$

таким образом, скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Скорость реакции может быть определена не только по убыли концентрации одного из реагирующих веществ, но и по увеличению концентрации продукта реакции - йодоводорода.

$$\nu = +\frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (11)$$

Скорость химической реакции - величина переменная во времени, так как концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции непрерывно изменяются. Поэтому истинную скорость можно выразить уравнением:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (12)$$

На скорость химической реакции оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, катализаторы и степень дисперсности.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации определяется законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов. В нашем примере скорость реакции взаимодействия водорода с парами йода:

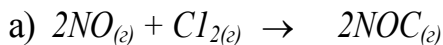
$$v = k[H_2][I_2] \quad \text{или} \quad v = k \cdot c(H_2) \cdot c(I_2) \quad (13)$$

где $[H_2]$ и $[I_2]$ или $c(H_2)$ и $c(I_2)$ - молярные концентрации водорода и йода;

k - коэффициент пропорциональности, константа скорости реакции, которая не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени, а зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализатора.

При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому не включаются в уравнение закона действия масс.

Пример 1 - Напишите выражения закона действия масс для реакций:

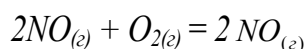


Решение. $v = k[NO]^2 [Cl_2]$



Поскольку карбонат кальция твердое вещество, концентрация которого не изменяется в ходе реакции, искомое выражение будет $v = k$, т.е. в данном случае скорость реакции при определенной температуре постоянна.

Пример 2 - Как изменится скорость реакции:



если уменьшить объем реакционного сосуда в 3 раза.

Решение. До изменения объема скорость реакции выражалась уравнением:

$$v = k[NO]^2 [O_2]$$

Вследствие уменьшения объема концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет в 3 раза. Следовательно,

$$v' = k(3[NO])^2 \cdot 3[O_2] = 27 \text{ раз}$$

Следовательно, скорость реакции возрастет в 27 раз.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа, согласно которому повышение температуры на каждые десять градусов

увеличивает скорость реакции примерно в 2-4 раза. Математически эта зависимость определяется соотношением:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (14)$$

где v_{t_2} и v_{t_1} - скорости реакции при начальной t_1 и при конечной t_2 температурах.

Число, показывающее во сколько раз увеличивается скорость химической реакции, а следовательно и константа скорости ее при повышении температуры на десять градусов, называется температурным коэффициентом скорости реакции (γ).

$$\gamma = \frac{v_1 + 10^0}{v_1} = \frac{k_1 + 10^0}{k_1}$$

Пример 3 - Вычислить, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70 °С, если температурный коэффициент реакции равен 2.

Согласно правилу Вант-Гоффа:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{t_1} \cdot 2^4 = 16v_{t_1}$$

Следовательно, скорость реакции v_{t_2} при температуре 70 °С больше скорости реакции v_{t_1} при температуре 30 °С в 16 раз.

Пример 4 - Чему равен температурный коэффициент, если при повышении температуры от 50 до 100 °С скорость увеличилась в 1200 раз.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \text{ отсюда } 1200 = \gamma^{\frac{100 - 50}{10}} = \gamma^5, \text{ следовательно } \gamma = \sqrt[5]{1200} = 4,13$$

Пример 5 - При 393К реакция заканчивается за 10 минут. Сколько времени будет продолжаться реакция при 363К, если температурный коэффициент этой реакции равен 3?

Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается соотношением:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Между скоростью протекания химических реакций и их продолжительностью существует обратная зависимость $\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$, где τ_1 и τ_2 время протекания реакции при температурах t_1 и t_2 , следовательно, соотношения можно составить:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \text{ откуда } \tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 10 \cdot 3^{\frac{393 - 363}{10}} = 10 \cdot 3^3 = 10 \cdot 27 = 270 \text{ минут}$$

На скорость химических реакций оказывают влияние катализаторы это вещества, которые ускоряют процесс химической реакции, а сами остаются без изменения. Так при производстве аммиака, серной кислоты, полимерных материалов и др. применяют катализаторы.

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, то катализ называют гомогенным, если в разных фазах - гетерогенным.

Большое влияние на скорость химических реакций оказывает среда, в которой протекает процесс. Она может оказывать как катализирующее (ускоряющее), так и ингибирующее (замедляющее) процесс действие.

На скорость реакции оказывает влияние природа и степень дисперсности реагирующих веществ, т.к. здесь играют роль внутримолекулярные и межмолекулярные вандервальсовы силы. Вещества с полярным типом связи хорошо реагируют между собой и слабее с неполярным.

Реакции, протекающие в одном направлении называются необратимыми. Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением подвижного химического равновесия между исходными реагентами и продуктами реакции.

Химическое равновесие - это такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости противоположных реакций равны. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными концентрациями. Обычно их обозначают при помощи квадратных скобок, например $[H_2]$, $[I_2]$, $[HI]$ в отличие от неравновесных концентраций $C(H_2)$, $C(I_2)$, $C(HI)$.

В обратимой химической реакции при данной температуре отношение произведений равновесных концентраций веществ правой и левой частей уравнения, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, является величиной постоянной, называемой константой равновесия. Так для обратимой реакции:



$$v_1 = k_1[N_2][H_2]^3;$$

$$v_2 = k_2[NH_3]^2;$$

$$v_1 = v_2, \text{ тогда } k_1[N_2][H_2]^3 = k_2[NH_3]^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = k = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3},$$

где k – константа равновесия.

Константа равновесия зависит от природы реагентов, температуры и не зависит от исходной концентрации веществ в системе.

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса данной реакции (ΔG^0) следующим соотношением:

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

где R - универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/ (моль · К);

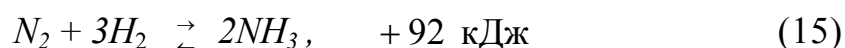
T - абсолютная температура, К;

K - константа равновесия.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока остаются постоянными параметры, при которых оно установилось. На состояние химического равновесия оказывает влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ давление. При изменении этих условий скорости прямого и обратного процессов изменяются неодинаково и химическое равновесие нарушается. Направление этого смещения подчиняется принципу Ле-Шателье:

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону процессов уменьшающих это воздействие.

Для приведенного примера:



смещение химического равновесия вправо будет вызвано увеличением концентрации азота или водорода, увеличением давления и уменьшением температуры.

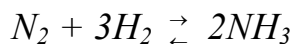
Выводы:

1) понижение температуры в системе благоприятствует экзотермическому процессу, повышение – эндотермическому;

2) увеличение концентрации реагирующих веществ вызывает смещение химического равновесия в сторону прямой реакции и наоборот;

3) при увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул газа (меньшего объема), при уменьшении давления в сторону образования большего числа молекул (в сторону больших объемов).

Пример 6 - При синтезе аммиака:



равновесие установилось при следующих концентрациях: $c(N_2) = 4$ моль/л ; $c(H_2) = 2$ моль/л ; $c(NH_3) = 6$ моль/л . Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение.
$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{6^2}{4 \cdot 2^3} = \frac{36}{32} = 1,1$$

Исходя из уравнения: на образование 2 молей NH_3 расходуется 1 моль азота, а на образование 6 молей NH_3 будет расходоваться $6 : 2 = 3$ моля.

Учитывая равновесную концентрацию азота, находим его исходную, т.е. первоначальную:

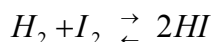
$$C_{исх}(N_2) = 4 + 3 = 7 \text{ моль/л}$$

На образование двух молей NH_3 необходимо израсходовать 3 моля водорода, а для получения 6 молей NH_3 требуется водорода: $3 \cdot 6 / 2 = 9$ молей.

$$C_{исх}(N_2) = 2 + 9 = 11 \text{ моль/л}$$

Пример 7 - Вычислить равновесные концентрации водорода и йода, если известно, что их начальные концентрации составляли по 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI - 0,03 моль/л. Вычислить константу равновесия.

Решение. Из уравнения реакции:



Видно, что на образование 0,03 моля HI расходуется 0,015 моля водорода и столько же йода, следовательно, их равновесные концентрации равны и составляют $0,02 - 0,015 = 0,005$ моль/л, а

$$K = \frac{(0,03)^2}{0,005 \cdot 0,005} = 36$$

Опыт 1 Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции в гомогенной системе

Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой

Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:



Выполнение работы. Шесть пробирок расставить по 3 в ряд. В первые три налить раствор серной кислоты по 3 мл. В другие три налить раствор тиосульфата натрия 4 мл - в первую, 2 мл - во вторую, 1 мл - в третью. Довести общий объём раствора в пробирках до 4 мл, добавив воды (во вторую – 2 мл, в третью – 3 мл). Вылить поочерёдно содержимое второго комплекта пробирок в пробирки первого ряда с раствором серной кислоты и перемешать. Определить секундомером время начала появления опалесцирующей муты.

Основываясь на законе действующих масс, сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Опыт 2 Влияние величины поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе

Растворение карбоната кальция в хлороводородной кислоте

Выполнение работы. Взять два небольших по возможности одинаковых кусочка мела. Один из них положить на кусочек фильтровальной бумаги и стеклянной палочкой измельчить его в порошок. Полученный порошок поместить в пробирку. Второй кусочек мела целиком опустить в другую пробирку. В обе пробирки одновременно добавить одинаковое количество (3-5мл) хлороводородной кислоты. Отметить время полного растворения мела в каждом случае.

Написать уравнение соответствующей реакции. Почему скорость растворения мела в этих случаях различна?

Взаимодействие йодида калия с нитратом свинца

Выполнение работы. Поместить в фарфоровую чашку несколько кристалликов йодида калия. Добавить такое же количество нитрата свинца. Наблюдать происходящее. Осторожно встряхнуть чашку. Произошли ли какие-нибудь изменения? Перемешать содержимое стеклянной палочкой. Изменилась ли интенсивность окраски? Добавить несколько капель воды.

Написать уравнение соответствующей реакции. Как можно объяснить происходящее?

Опыт 3 Влияние катализатора на скорость реакции

Каталитическое восстановление железа (III)

Выполнение работы. В две пробирки внести по 10 капель 0,5н. раствора роданида аммония и по 1 капле 0,5 н. раствора хлорида железа (III). Что наблюдается? В одну из пробирок добавить 1 каплю 0,5н. раствора сульфата меди. В обе пробирки внести по 10 капель тиосульфата натрия. Наблюдать различную скорость обесцвечивания растворов, которое происходит вследствие восстановления железа (III) до железа (II) тиосульфатом натрия. Отметить все наблюдаемое. Написать уравнение реакции взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом аммония, в результате которого образуется $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ красного цвета. Восстановления железа (III) в железо (II) тиосульфатом натрия протекает по уравнению:



Какую окраску имеет $Fe(SCN)_3$? Что является катализатором в данном опыте?

Опыт 4 Влияние ингибиторов на скорость реакции

Выполнение работы. В пробирку налить около 5 мл соляной кислоты и добавить 1 шпатель железной стружки. Наблюдать за интенсивностью выделения газа. Затем добавить несколько крупинок гексаметилентетраамина. Объяснить происходящее.

Опыт 5 Смещение химического равновесия обратимых реакций

Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия

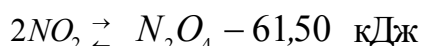
Выполнение работы. В четыре конические пробирки внести по 5-7 капель 0,0025 н. растворов хлорида железа (III) и роданида аммония. Одну пробирку с полученным раствором сохранить для сравнения результатов опытов. В остальные пробирки добавить следующие реактивы: в первую - 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую - 1 каплю насыщенного раствора роданида аммония, в третью - несколько кристалликов хлорида аммония. Сравнить интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

Записать свои наблюдения. Составить уравнение соответствующем обратимой реакции и написать выражение константы равновесия. Ответьте на вопросы:

- 1) какие вещества находятся в исследуемом растворе при равновесии?
- 2) какое вещество придает раствору красную окраску?
- 3) как изменяется интенсивность окраски раствора и в каком направлении смещается равновесие данной системы при добавлении: а) хлорида железа (III); б) роданида аммония; в) хлорида аммония?
- 4) как изменяются при этом в каждом случае концентрации компонентов равновесной системы?

Влияние температуры на смещение равновесия

При проведении опыта используется прибор (приложение А, рисунок А.12). Отметить бурый цвет диоксида азота находящегося в закрытом сосуде. Приготовить два стакана: один - с горячей, другой - с холодной водой со льдом. Одновременно осторожно опустить в них обе колбочки. Наблюдать усиление окраски газа в горячей воде и обесцвечивание в холодной. В данном случае имеет место обратимая реакция полимеризации диоксида азота NO_2 бурого цвета, протекающая с образованием бесцветного димера N_2O_4 :



На основании принципа Ле-Шателье и данных опыта решить вопрос о тепловом эффекте прямой и обратной реакций.

Контрольные вопросы и задачи

1 Во сколько раз изменится скорость реакции $2A + B \rightarrow A_2B$, если концентрацию вещества A увеличить в два раза, а концентрацию вещества B уменьшить в два раза?'

2 Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества B_2 в системе $2A_{2(z)} + B_{2(z)} \rightarrow 2A_2B_{(z)}$, чтобы при уменьшении концентрации вещества A в 4 раза скорость прямой реакции не изменилась?

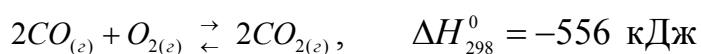
3 Через некоторое время после начала реакции $3A + B \rightarrow 2C + D$ концентрации веществ составляли: $[A]=0,03$ моль/л; $[B]=0,01$ моль/л; $[C]=0,008$ моль/л. Каковы исходные концентрации веществ A и B ?

4 Как изменится скорость реакции $2NO_{(z)} + O_{2(z)} \rightarrow 2NO_{2(z)}$, если а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) уменьшить объем системы в 3 раза; в) повысить концентрацию NO в 3 раза?

5 Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

6 Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3, во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на 25 градусов?

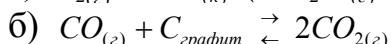
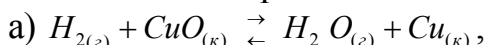
7 В каком направлении сместятся равновесия:



а) при повышении температуры?

б) при повышении давления?

8 Как сместится равновесие в каждом указанном случае:



при увеличении давления.

9 В системе $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ равновесные концентрации веществ $[Cl_2]=0,3$ моль/л, $[CO]=0,2$ моль/л и $[COCl_2]=1,2$ моль/л.

Выпишите константу равновесия и начальные концентрации хлора и окиси углерода.

Ответ: $[Cl_2]=1,4$ моль/л, $K=20$.

10 При некоторой температуре равновесные концентрации в системе $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ составляли соответственно $[SO_2]=0,04$ моль/л, $[O_2]=0,06$ моль/л, $[SO_3]=0,02$ моль/л.

Вычислите константу равновесия и исходные концентрации двуокиси серы и кислорода.

Ответ: 4,17; 0,06 моль/л; 0,07 моль/л.

11 Начальные концентрации исходных веществ при реакции, протекающей по уравнению $2NO + O_2 = 2NO_2$ были: $[NO]=0,06$ моль/л, $[O_2]=0,10$ моль/л.

Вычислить $[O_2]$ и $[NO_2]$ в момент, когда $[NO]$ станет 0,04 моль/л.
Ответ: 0,04; 0,09 моль/л.

7 Работа 6 Растворы. Концентрация растворов. Способы выражения содержания растворенного вещества в растворе

Цель работы: ознакомиться с основными способами выражения концентрации растворов, научиться рассчитывать и готовить растворы заданной концентрации.

Растворами называются однородные системы переменного состава, в которых частицы одного вещества (молекулы, атомы, ионы) равномерно распределены в другом веществе (веществах). Растворы могут быть в любых агрегатных состояниях - газообразном (смесь газов), жидком и твердом. Чаще всего приходится работать с жидкими растворами. Компоненты жидкого раствора подразделяются на растворитель и растворенное вещество. Это деление условно. Растворителем принято считать вещество, агрегатное состояние которого в процессе образования раствора не меняется. Если твердое вещество распределено в жидкости, то растворителем считают жидкость. При образовании раствора из двух жидкостей растворителем считают ту из них, которой взято больше.

Например, в системе «спирт-вода» обе составные части неограниченно растворяются друг в друге, поэтому в зависимости от концентрации компонентов эту систему можно рассматривать как раствор спирта в воде или как раствор воды в спирте.

Воздух можно рассматривать как раствор кислорода, паров воды, диоксида углерода и благородных газов в азоте, содержание которого в воздухе составляет 78 процентов (по объему).

Свойства растворов зависят от их концентрации, т. е. количества растворенного вещества, содержащегося в единице массы или объема раствора, или растворителя. Используются следующие способы выражения концентрации раствора:

Массовая доля

Массовая доля компонента раствора (процентная концентрация) - это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора.

$$\varpi(m_{x1}) = \frac{m_{x1}}{m_{x1} + m_{x2}} \quad ; \quad \varpi(m_{x1})\% = \frac{m_{x1}}{m_{x1} + m_{x2}} \cdot 100 \quad ,$$

где m_{x1} - масса растворенного вещества, г;

m_{x2} - масса растворителя, г;

$m_{x1} + m_{x2}$ - масса раствора, г.

Если известна плотность раствора ($\rho = \text{кг} / \text{м}^3$, $\rho = \text{г} / \text{см}^3$, $\rho = \text{г} / \text{мл}$), то массу раствора находят по уравнению:

$$m_{(p-pa)} = V \cdot \rho, \quad (16)$$

тогда

$$\varpi(m_{x1})\% = \frac{m_{x1}}{\rho \cdot V} \cdot 100 \quad (17)$$

Плотность воды при стандартных условиях принимают равной $\rho_{H_2O} = 1 \text{ г/см}^3$, 1 г/мл, 1 кг/м³.

Пример 1 - Определите массу (K_3PO_4) и воды, необходимых для приготовления 250 г раствора с $\omega(K_3PO_4) = 8\%$.

Решение. Из формулы находим:

$$m(K_3PO_4) = \frac{(m_{x1} + m_{x2}) \cdot \varpi(K_3PO_4)}{100} = \frac{250 \text{ г} \cdot 8}{100} = 20 \text{ г}$$

$$m(H_2O) = 250 \text{ г} - 20 \text{ г} = 230 \text{ г}$$

Пример2 - В 200 мл воды растворили 40 г соли. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

Решение.

$$m_{H_2O} = V \cdot \rho = 200 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 200 \text{ г}$$

$$m_{p-pa} = m_{com} + m_{H_2O} = 40 \text{ г} + 200 \text{ г} = 240 \text{ г}$$

$$\varpi(соли) = \frac{m_{соли}}{m_{соли} + m_{H_2O}} \cdot 100 = \frac{40}{240} \cdot 100 = 16,7\%$$

Молярная концентрация

Обозначается С или С(Х) моль/л, показывает содержание количества вещества (Х) в 1 л (1000 мл) раствора. Молярная концентрация выражается числом молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора (или числом ммоль в 1 мл). Растворы с молярной концентрацией растворенного вещества называются молярными. Формы записи: $C(H_2SO_4) = 2 \text{ моль/л}$ или 2М раствор серной кислоты, $C(H_2SO_4) = 0,1 \text{ моль/л}$, или 0,1 М H_2SO_4 . Здесь буквой М обозначают «молярный». Молярную концентрацию можно выразить формулами:

$$C(X) = \frac{\nu(x)}{V_{p-pa}} \text{ моль/л} ; \quad C(X) = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V(л)} \text{ моль/л} ;$$

$$C(X) = \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot V(мл)} \text{ моль/л} \quad (18)$$

где $C(X)$ - молярная концентрация раствора;

$\nu(x)$ - количество вещества (х), моль;

$m(x)$ - масса вещества (х), г;

$V(p-pa)$ – объем раствора, л;

$M(x)$ - молярная масса вещества (х), г/моль.

Пример1 - Рассчитайте массу H_2SO_4 необходимую для приготовления 200 мл раствора с $C(H_2SO_4) = 2 \text{ моль/л}$.

Решение.

$$m(H_2SO_4) = \frac{C(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) \cdot V_{p-pa}(H_2SO_4)}{1000} = \frac{0,2 \text{ моль/л} \cdot 98 \text{ г/моль} \cdot 200 \text{ мл}}{1000} = 3,92 \text{ г}$$

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация)

Молярная концентрация эквивалента $C(\frac{1}{z}x)$ вещества выражается числом молярных масс эквивалента растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Иными словами, $C(\frac{1}{z}x)$ это отношение количества вещества эквивалента к объему раствора:

$$C(\frac{1}{z}x) = \frac{\nu(\frac{1}{z}x)}{V_{p-pa}} \text{ моль/л}; \quad C(\frac{1}{z}x) = \frac{m(x)}{M(\frac{1}{z}X) \cdot V(l)} \text{ моль/л}; \quad C(\frac{1}{z}x) = \frac{m(x) \cdot 1000}{M(\frac{1}{z}X) \cdot V(l)} \text{ моль/л}$$

Растворы с молярной концентрацией эквивалента называются нормальными. При этом используются формы записи следующие: 1н раствор серной кислоты $C(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1 \text{ моль/л}$; 0,1н раствор серной кислоты - $C(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 0,1 \text{ моль/л}$; 0,1н раствор серной кислоты - $C(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 0,1 \text{ моль/л}$. Если $z = 1$, то используют выражение молярной концентрации – $C(X) \text{ моль/л}$.

Пример1 - В 250 мл раствора содержится 4,9 г серной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента серной кислоты в растворе.

$$C(\frac{1}{2}H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(\frac{1}{2}H_2SO_4) \cdot V(p-pa)} = \frac{4,9 \text{ г}}{49 \text{ г/моль} \cdot 0,25 \text{ моль}} = 0,4 \text{ моль}$$

или раствор 0,4н.

Выражать концентрацию раствора через $C(\frac{1}{z}x)$ удобно при титровании.

Титрование - это один из методов определения концентрации растворов, который сводится к измерению объемов растворов реагирующих веществ, концентрация одного из которых известна. Титрование производится постепенным

прибавлением одного раствора к другому до окончания реакции, т.е. до точки эквивалентности. Окончание реакции определяется с помощью индикатора. Равные объемы растворов одинаковой нормальности содержат одинаковое количество эквивалентов $\nu(\frac{1}{z})$, поэтому, при одинаковой нормальности, объемы растворов реагирующих веществ равны. Если же нормальности растворов реагирующих веществ неодинаковы, то объемы этих растворов обратно пропорциональны их нормальностям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C(\frac{1}{z}x_2)}{C(\frac{1}{z}x_1)} ; \quad V_1 \cdot C(\frac{1}{z}x_1) = V_2 \cdot C(\frac{1}{z}x_2) \quad (19)$$

Расчет концентрации производят исходя из соотношения между объемами растворов.

Пример 2 - На нейтрализацию 25 мл раствора кислоты израсходовано 10 мл 0,2н раствора щелочи. Определите нормальную концентрацию кислоты.

Решение. В соответствии с уравнением $V_1 \cdot C(\frac{1}{z} \text{кислоты}) = V_2 \cdot C(\text{NaOH})$

$$C(\frac{1}{z} \text{кислоты}) = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH})}{V(\text{кислоты})} = \frac{10 \text{ мл} \cdot 0,2 \text{ моль / л}}{25 \text{ мл}} = 0,008 \text{ моль / л} \quad \text{или} \quad 0,008 \text{ н}$$

раствор кислоты.

Титр раствора (Т)

Этот способ выражения концентрации часто используется в количественном анализе. Титр раствора Т, г/мл, соответствует числу граммов вещества в одном миллилитре раствора:

$$T = \frac{C(\frac{1}{z}x) \cdot M(\frac{1}{z}x)}{1000}$$

Мольная доля (N)

$$N\% = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot 100\% \quad (20)$$

где n_1 - число молей растворенного вещества,
 n_2 - число молей растворителя.

Моляльная концентрация

Определяется числом молей $\nu(X)$ растворенного вещества в 1000г растворителя.

Диагональная схема расчетов (правило креста)

Применяется для приготовления растворов приближенной концентрации.

Пример 1 - Приготовить 30 % раствор серной кислоты, смешивая 82 и 17 % -ные растворы серной кислоты. В каких отношениях нужно смешать массы растворов?

Решение. Расчет можно производить по диагональной схеме. В верхнем левом углу квадрата ставим наибольшую концентрацию - 82, в левом нижнем углу - наименьшую концентрацию — 17. Вычтем по диагоналям из больших чисел меньшие и получим:

$$\begin{array}{ccc} 82 & & 13(\text{частей}) \\ & \searrow \quad \nearrow & \\ & 30 & \\ & \nearrow \quad \searrow & \\ 17 & & 52(\text{частей}) \end{array}$$

Следовательно, чтобы получить 30 % раствор серной кислоты надо смешать 13 единиц массы 82 % раствора серной кислоты с 52 единицами массы 17 % раствора.

Пример 2 - Сколько воды надо влить в 100 мл 40 % раствора азотной кислоты ($\rho = 1,247 \text{ г/см}^3$) чтобы получить 15 % раствор.

Решение.

$$\begin{array}{ccc} 40 & & 15 \\ & \searrow \quad \nearrow & \\ & 15 & \\ & \nearrow \quad \searrow & \\ 0 & & 25 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} 124,7 \\ x \end{array} \right.$$

Масса 100 мл исходной кислоты: $m = V \cdot \rho = 1,247 \cdot 100 = 124,7 \text{ г}$. Составим пропорцию: 15 частей соответствуют - 124,7 г.,
25 частей соответствуют - x г.

$$x = \frac{25 \cdot 124,7}{15} = 207,8 \text{ г}$$

207,8 г воды необходимо добавить к 100 мл 40 % раствора азотной кислоты с $\rho = 1,247 \text{ г/см}^3$, чтобы получить 15 % раствор.

Определение концентрации раствора по его относительной плотности (приложение Б, таблица Б. 6)

Плотность растворов определяется в кг/м^3 , г/см^3 , она зависит от их концентрации и от температуры. Для растворов многих веществ составлены таблицы

относительной плотности, т.е. плотности раствора при 20 °С, отнесенной к плотности воды при 4 °С (1,000 см³). Зная относительную плотность раствора можно по справочным данным рассчитать его концентрацию.

Для технических целей относительную плотность определяют ареометром.

Ареометр представляет собой пустотелый стеклянный поплавок. В верхней части его находится шкала, в нижней - груз, благодаря которому ареометр, погруженный в жидкость, поддерживается в вертикальном положении.

В сухой узкий цилиндр емкостью 100 - 250 мл наливают испытуемый раствор и погружают сухой, чистый ареометр так, чтобы он не касался стенок сосуда. По нижнему мениску отмечают деление шкалы, совпадающее с уровнем жидкости в цилиндре, с точностью до ± 3. Допустим, что показание ареометра соответствует относительной плотности 1,124, но в таблице данная величина отсутствует; Тогда выбирают близкие ей величины, а процентную концентрацию раствора находят методом интерполяции (определение промежуточной величины по крайним). Для этого проводят следующие расчеты:

1) пользуясь таблицей определяют процентное содержание кислоты, соответствующее найденной плотности. Из таблицы Б.6 выписывают два близких значения:

Относительная плотность	Концентрация
1,120	17,01
1,130	18,31

2) находят разность величин относительных плотностей и концентраций по табличным данным: 1,130-1,120=0,010; 18,31 % -17,01 % =1,30 %.

3) находят разность между величиной, определенной ареометром и меньшей табличной: 1,124-1,120=0,004. Составляют пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 0,10 & - & 1,30 \% \\ 0,004 & - & x \\ x = \frac{1,30 \cdot 0,004}{0,010} & = & 0,52 \% \end{array}$$

4) Найденное число прибавляют к меньшей величине концентрации, взятой из таблицы: 17,01 + 0,52 =17,53. Следовательно, концентрация раствора, определенная по относительной плотности, составит 17,53 %.

Опыт 1 Приготовление раствора серной кислоты с заданной концентрацией

Приготовьте раствор серной кислоты объемом 200 мл с $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 0,1 \text{ моль / л}$ из раствора серной кислоты с $\omega(H_2SO_4) = 28 \%$ и $\rho = 1,200 \text{ г / см}^3$. Установите молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора серной кислоты по титрованному раствору гидроксида натрия.

Реактивы и оборудование

Раствор серной кислоты с $\rho = 1,200 \text{ г/см}^3$, дистиллированная вода, фенолфталеин, титрованный раствор щелочи, мерная колба на 200 мл, мерный стакан, бюретка, пипетка на 10 мл, колбочки для титрования.

Расчеты:

а) рассчитайте массу серной кислоты, необходимую для приготовления раствора;

б) рассчитайте массу 28 %-ного раствора серной кислоты, в которой будет содержаться необходимое количество серной кислоты;

в) найдите объем рассчитанной массы 28 %-ной серной кислоты.

Ход работы. Приготовление раствора:

а) в мерную колбу налейте $\frac{2}{3}$ объема дистиллированной воды, поместите туда рассчитанный объем 28 %-ного раствора серной кислоты и доведите объем раствора дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор кислоты перелейте из мерной колбы в стакан;

б) бюретку заполните титрованным раствором гидроксида натрия, заполните кончик бюретки, долейте раствор до нуля по нижнему мениску;

в) в колбу для титрования отмерьте пипеткой 10 мл приготовленный раствор серной кислоты, добавьте туда 2-3 капли фенолфталеина и оттитруйте раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски. Проведите три титрования и для расчета возьмите средний объем.

Из формулы:

$V(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH}) = V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right)$ находим :

$$V_{\text{ср}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}, \quad C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{V(\text{NaOH})}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot C(\text{NaOH})$$

Контрольные вопросы и задачи

1 Что называется концентрацией раствора? Какие способы выражения концентрации раствора существуют?

2 Что такое нормальность и молярность раствора?

3 Вычислите процентную, молярную, нормальную, моляльную концентрацию раствора кислоты, полученного при растворении 10 г кислоты в 240 см³ воды, если плотность его 1,025 г/см³. Чему равен титр этого раствора?

4 Какой объем 96 %- раствора серной кислоты, плотность которого 1,84 г/см³, потребуется для приготовления 3 л 0,4 н раствора?

Ответ: 33,32 см³

5 На нейтрализацию 50 см³ раствора кислоты израсходовано 25 см³ 0,5н раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

Ответ: 0,25 н.

6 К 1 л 10 %- раствора КОН (плотность 1,45 г/см³) прибавили 0,5 л 5 %- раствора КОН (плотность 1,045 г/см³). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Ответ: 1,2М.

7 Вычислите молярную и нормальную концентрацию 20 % раствора хлорида кальция (плотность 1,178 г/см³).

Ответ: 2,1 М, 4,2 н.

8 Вычислите титр, нормальность и молярность раствора в 200 мл которого содержится 4,44г.

Ответ: $2,22 \cdot 10^{-2}$ г/мл; 0,2 моль/л; 0,4 моль/л.

9 Плотность 20% раствора сульфата магния составляет 1,122 г/мл. Вычислите титр раствора, массовую долю, молярность раствора.

Ответ: 2,07 моль/л; 1,864 моль/л; 3,73 моль/л; 0,2244 г/мл.

10 Плотность 1,4М раствора серной кислоты 1,085 г/мл. Вычислите титр раствора, массовую долю, молярность раствора.

Ответ: 0,1373 г/мл; 12,65 %; 1,47 моль/л.

11 На титрование навески 0,1590 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ растворенной в произвольном объеме воды израсходовано 24,6 см³ раствора щелочи. Чему равна $C(NaOH)$ и $T(NaOH)$ раствора щелочи?

Ответ: 0,1; 0,0040.

8 Работа 7 Свойства водных растворов электролитов

Цель работы: ознакомление с электропроводностью электролитов и влияние разбавления на электролитическую проводимость.

Электролитами называются вещества диссоциирующие в воде или других полярных жидкостях или расплавах на ионы. Положительно заряженные ионы - катионы и отрицательно заряженные ионы - анионы. Распад вещества на ионы называется электролитической диссоциацией. Перенос тока в растворах и расплавах осуществляется ионами, поэтому их называют проводниками тока второго рода. К электролитам относят соли, кислоты, основания.

Для количественной характеристике электролитической диссоциации вводится понятие - степени диссоциации

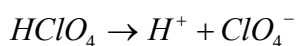
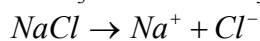
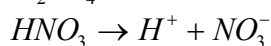
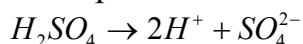
$$\alpha = C_1 / C_2 \quad (21)$$

где C_1 - концентрация продиссоциировавших молекул;

C_2 - исходная концентрация раствора, моль/л.

По величине α все электролиты делят на сильные и слабые. К сильным относят те, степень диссоциации которых равна единице. К сильным электролитам относят практически все средние соли, растворимые в воде и других полярных растворителях (ацетон, муравьиная кислота), гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов и некоторые кислоты ($HCl, HNO_3, H_2SO_4, HClO_4, HBr$).

Электролитическая диссоциация сильных электролитов протекает необратимо:



Слабые электролиты

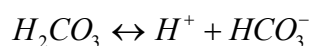
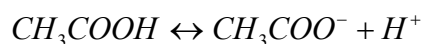
Слабые электролиты диссоциируют на ионы частично. К слабым электролитам относятся:

- гидроксиды всех не щелочных металлов
($NH_4OH, Zn(OH)_2, Cu(OH)_2, Cr(OH)_3$);

- кислоты - $H_2CO_3, H_2S, HCN, H_2SO_3, CH_3COOH$;

- вода - H_2O .

Степень диссоциации слабых электролитов меньше единицы. Их диссоциация протекает обратимо:



Применяя закон действующих масс к обратимому процессу диссоциации слабого электролита уксусной кислоты получим:

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K \text{ (константа диссоциации)} \quad (22)$$

Константа диссоциации не зависит от концентрации электролита, поэтому является более общей характеристикой электролита, чем степень диссоциации (α). Константа зависит от природы растворителя (разные диэлектрические постоянные) и от температуры.

Степень (α) и константа диссоциации (K) слабого электролита связаны зависимостью (закон разбавления Оствальда), откуда следует: степень диссоциации слабого электролита пропорционально корню квадратному из разбавления. Если, например, разбавление увеличить в 4 раза, то степень диссоциации возрастет в 2 раза.

В случае слабых электролитов ($\alpha < 1$)

$$K = \alpha^2 \cdot C, \text{ тогда } \alpha = \sqrt{K/C} \quad (23)$$

Пример 1 - Рассчитайте константу диссоциации 0,1М сероводородной кислоты, если степень диссоциации ее по первой ступени $\alpha_1 = 1,05 \cdot 10^{-3}$

Решение. Константа диссоциации и степень диссоциации слабого электролита связаны между собой соотношением:

$$K = \alpha^2 \cdot C, \text{ следовательно: } K = (1,05 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

Пример 2 - Константа диссоциации циановодородной кислоты равна $7,9 \cdot 10^{-10}$. Найдите степень диссоциации циановодородной кислоты в 0,001 М растворе.

Решение. Поскольку константа диссоциации циановодородной кислоты очень мала, то для расчета воспользуемся формулой:

$$\alpha = \sqrt{K/C} = \sqrt{7,9 \cdot 10^{-10} / 10^{-3}} = 8,9 \cdot 10^{-4}$$

Можно рассчитать концентрацию ионов водорода в растворах слабых кислот. Учитывая, что концентрации одинаковы и составляют:

$$[A^+] = [X^-] = \alpha \cdot C \quad (24)$$

Подставим в это выражение значение α и получили:

$$[A^+] = [X^-] = C \cdot \sqrt{K/C} = \sqrt{K \cdot C} \quad (25)$$

Пример 3 - Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,1 М растворе хлорноватистой кислоты $HOCl$ ($K_a = 5 \cdot 10^{-8}$).

Решение. Найдём степень диссоциации $HOCl$.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 7 \cdot 10^{-4}, \text{ отсюда: } [H^+] = \alpha \cdot C = 7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Задачу можно решить:

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C}, \text{ тогда } [H^+] = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

Введение в раствор слабого электролита одноименных ионов уменьшает диссоциацию электролита, а значит и степень диссоциации.

Наоборот, введение разноименных ионов усиливает диссоциацию электролита и увеличивает степень диссоциации (введенные ионы усиливают разрыв недиссоциированных молекул на ионы). К смещению ионного равновесия применимо правило Ле-Шателье.

Сильные электролиты

В растворах сильных электролитов концентрации ионов велика и силы межионного взаимодействия заметно проявляется даже при малой концентрации электролита.

В результате ионы не свободны в своем движении и все свойства электролита, зависящие от числа ионов, проявляются слабее, чем следовало бы ожидать при их полной диссоциации на не взаимодействующие между собой ионы.

Для описания состояния ионов в растворе сильного электролита наряду с концентрацией ионов используют их активность. Активностью иона или молекулы называется их концентрация, соответственно которой они действуют в химических реакциях. Активность обозначается буквой a .

Активность иона a (моль/л) связана с его молярной концентрацией в растворе C соотношением:

$$a = f \cdot C$$

где f - коэффициент активности иона, зависящий от состава и концентрации раствора, от заряда и природы иона и других условий. Приближенно можно считать, что в разбавленных растворах коэффициент активности иона в растворе зависит только от заряда иона и ионной силы раствора (I), которая равна полусумме произведений концентрации C каждого иона на квадрат его заряда (Z):

$$I = 0,5(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 \dots + C_n Z_n^2) = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (26)$$

В приложении Б, таблица Б.8, приведены коэффициенты активности ионов в разбавленных растворах в зависимости от их разряда и ионной силы раствора.

Пример 1 - Вычислите ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л $MgSO_4$ и 0,01 моль $MgCl_2$.

Решение. Ионная сила раствора равна:

$$I = 0,5(C_{Mg^{2+}} \cdot 2^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2) = 0,5(0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02) = 0,7$$

В таблице Б.8 находим коэффициенты активности:

$$f(Mg^{2+}) = 0,30$$

$$f(SO_4^{2-}) = 0,30$$

$$f(Cl^-) = 0,74$$

Используя соотношение: $a = f \cdot C$, находим активность каждого иона:

$$a_{Mg^{2+}} = 0,02 \cdot 0,30 = 0,006 \text{ моль/л}; \quad a_{SO_4^{2-}} = 0,01 \cdot 0,30 = 0,003 \text{ моль/л}; \quad a_{Cl^-} = 0,02 \cdot 0,74 = 0,0148 \text{ моль/л}.$$

Опыт 1 Сравнение электропроводности растворов некоторых электролитов (демонстрационный)

Для изучения электропроводности растворов используем прибор (приложение А, рисунок А. 13).

В стакан емкостью 50 мл налейте дистиллированную воду, опустите в нее угольные электроды и включите прибор в сеть переменного тока. Загорается ли лампочка? Проводит ли вода электрический ток?

В стакан с водой внесите 4-5 микрошпателей измельченного сахара. Является ли раствор сахара проводником электрического тока? Перенесите электроды в стакан с чистой водой и промойте их.

В сухой стакан насыпьте поваренную соль, так, чтобы она покрыла дно стакана. Опустите в соль электроды. Проводит ли ток сухая соль? Прилейте из промывалки 20-30 мл дистиллированной воды. Что наблюдается? Промойте электроды в стакане с дистиллированной водой.

Объясните, почему раствор соли является проводником тока, хотя чистая вода и сухая соль, взятая в отдельности, тока не проводит.

В четыре стакана емкостью 50 мл налиты по 20 мл растворы с $C(x)=0,1$ моль/л:

- в первый - соляной кислоты;
- во второй – гидроксида натрия;
- в третий - уксусной кислоты;
- в четвертую - раствор аммиака.

Испытайте их электропроводность. После каждого испытания промывайте электроды в стакане с дистиллированной водой. Во время опыта следите за накалом лампочки, и по степени ее накала сделайте качественный вывод о силе исследуемых кислот и оснований.

Последние два раствора (уксусной кислоты и аммиака) слейте вместе и испытайте электропроводность полученного раствора.

Объясните разницу в степени накала лампочки в этом случае. Опишите наблюдаемые явления и объясните их.

Опыт 2 Влияние разбавления на степень диссоциации (групповой)

В стакан налейте 10 мл концентрированной уксусной кислоты. Испытайте электропроводность кислоты. Затем прилейте в стакан с уксусной кислотой сначала 5 мл дистиллированной воды, а затем еще 5 мл. Как будет меняться накал лампочки и электрическая проводимость раствора с разбавлением? Как будет зависеть степень диссоциации слабого электролита от разбавления.

Опыт 3 Характер диссоциации гидроксидов

В пять пробирок влейте соответственно растворов с $C(x)$ равной 0,5 моль/л:

- в первую – $MgCl_2$;
- во вторую - $AlCl_3$;
- в третью - Na_2SiO_3 ;
- в четвертую - $NiSO_4$;
- в пятую - $ZnSO_4$.

В каждую пробирку внесите раствор щелочи той же концентрации. Определите характер выпавших в осадок гидроксидов. Для этого суспензии каждой пробирки разлейте на две пробирки. Затем к одной половине прибавьте соляной кислоты, а к другой - раствора щелочи.

В обоих ли случаях растворился осадок? Какими свойствами обладают гидроксиды?

Запишите в виде таблицы 7.1 данные, относящихся к характеру диссоциации гидроксидов магния, алюминия и кремния:

Таблица 7.1

Название гидроксидов	Химические свойства	Формула	Схема диссоциации без ступеней
Гидроксид магния			
Гидроксид алюминия			
Гидроксид кремния			

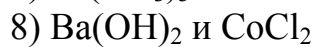
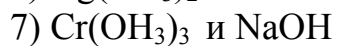
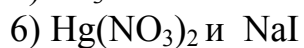
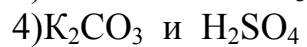
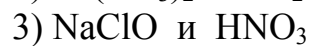
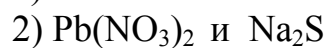
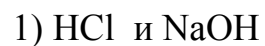
Сколько электронов содержится на внешнем электронном уровне ионов Mg^{2+} , Al^{3+} и атома кремния в степени окисления (+IV)? В какой зависимости находится усиление кислотных свойств гидроксидов от увеличения заряда ионов (степени окисления атомов), гидроксиды которых рассматриваются?

Радиусы ионов Mg^{2+} , Al^{3+} и кремния в степени окисления (+IV) соответственно равны 0,065; 0,050; 0,041 нм.

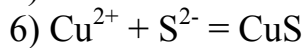
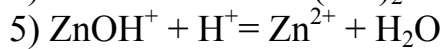
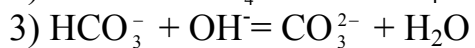
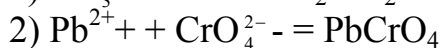
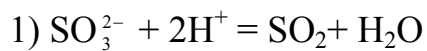
Составьте схемы равновесия в растворах уксусной кислоты и аммиака. Как смещается состояние равновесия в растворах уксусной кислоты и раствора аммиака при добавлении к ним соответственно ацетата натрия и хлорида аммония. Как при этом меняется окраска индикаторов?

Контрольные вопросы

- 1 Какие вещества называют электролитами?
- 2 Что называют степенью диссоциации электролита? От каких факторов зависит степень диссоциации? Как ее увеличить? Как уменьшить?
- 3 Как уменьшить концентрацию ионов водорода в растворе соляной кислоты?
- 4 Напишите уравнения ступенчатой диссоциации сероводородной кислоты. В каком направлении будут смещаться эти равновесия при добавлении соляной кислоты и при добавлении гидроксида натрия?
- 5 Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакций:
 $\text{Al(OH)}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\text{Al(OH)}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow$
 $\text{MnS} + \text{HCl} \rightarrow$
 $\text{CaCO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$
 $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$
Составьте ниже следующие ионные уравнения в молекулярной форме:
 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2$
 $\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{HgCl}_2$
- 6 Вычислите константу диссоциации уксусной кислоты, если ее степень диссоциации в 0,1 н растворе равна 1,32 %. Ответ: $1,8 \cdot 10^{-5}$
- 7 Вычислите концентрацию гидроксид - ионов и степень диссоциации гидроксида аммония в 1 н растворе. Ответ: $4,24 \cdot 10^{-3}$; $\alpha = 0,42 \%$
- 8 В каком растворе и во сколько больше содержится ионов водорода в 1 л 0,1 н раствора уксусной кислоты или в 2 л 0,1 н раствора циановодородной кислоты? Ответ: В растворе уксусной кислоты в 80 раз.
- 9 Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе муравьиной кислоты, если она диссоциирована в нем на 10 %. Константа диссоциации равна $2 \cdot 10^{-4}$. Ответ: $108 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 10 Определите концентрацию ионов водорода и степень диссоциации уксусной кислоты в 0,2 н растворе. Ответ: $1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\alpha = 0,95 \%$.
- 11 Найдите активность ионов K^+ и Cl^- в 0,01 М растворе хлорида калия. Ответ: $a_{\text{K}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 9,2 \cdot 10^{-3}$.
- 12 Составьте ионно - молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ:



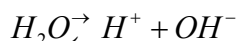
13 Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно - молекулярные уравнения:



9 Работа 8 Ионное произведение воды. Водородный показатель. Буферные растворы

Цель работы: уяснить понятие водородный показатель pH и гидроксильный показатель pOH , уметь их рассчитывать; научиться определять pH в водных растворах при помощи индикаторов. Убедиться в регулирующих свойствах ацетатного и аммонийного буферных растворов.

Вода является типичным амфолитом. При ее диссоциации образуются ионы водорода – носители кислотных свойств и гидроксид-ионы – носители щелочных свойств:



Применяя к обратимому процессу закон действующих масс установим, что $[H^+] \cdot [OH^-]$ равно 10^{-14} . Эта постоянная величина называется ионным произведением воды.

В жидкой воде $[H^+]$ приблизительно равна концентрации ионов гидроксида $[OH^-]$.

В водных растворах кислот, оснований, солей всегда имеются как ионы водорода, так и гидроксид-ионы, но концентрация их изменяется:

- а) в нейтральных растворах $[H^+] = [OH^-]$;
- б) кислых $[H^+] > [OH^-]$;
- в) щелочных $[H^+] < [OH^-]$

Кислотные и щелочные свойства водных растворов электролитов характеризуются с количественной стороны концентрацией ионов водорода или гидроксид-иона.

Так как ионное произведение для воды $[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$ при данной температуре неизменно, а $[H^+]$ и $[OH^-]$ - величины переменные, то по значению H^+ и OH^- можно судить о кислотности или щелочности водного раствора электролита. K_{H_2O} при комнатной температуре равна 10^{-14} , следовательно $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л; $[OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, что соответствует нейтральной среде. Для кислых растворов $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л и $[H^+] > [OH^-]$; $[OH^-] < [H^+]$. Для щелочных растворов $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л и $[OH^-] > [H^+]$; $[H^+] < [OH^-]$.

Обычно вместо значения $[H^+]$ применяется отрицательный $\lg$ этой величины, называя его показателем водородных ионов и обозначая (pH) или водородным показателем:

$$pH = - \lg [H^+]$$

Для чистой воды $pH=7$, в кислом растворе $pH<7$, в щелочном $pH>7$. Аналогично можно концентрацию OH^- выразить через показатель гидроксид-ионов pOH :

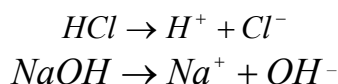
$$pOH = -\lg[OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

Качественное определение реакции среды (кислая, нейтральная или щелочная) определяется при помощи индикаторов (лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый). Они изменяют свою окраску в зависимости от pH среды, в которой они растворены. Так лакмус $pH=5$ имеет красную окраску, при $pH=8$ – синюю. Интервал pH от 5 до 8 называется областью перехода или интервалом индикатора. Он определяется для каждого индикатора. Для фенолфталеина от 8,2 до 10; метилового-оранжевого от 3,1 до 4,4. Из этих данных видно, что фенолфталеин изменяет свою окраску в щелочной среде, метиловый оранжевый-кислой и они не могут показывать нейтральную среду. Лакмус изменяет свою окраску в слабокислой и слабощелочной среде. Поэтому его применяют для приблизительного определения реакции среды. Если лакмус синее, то $pH \geq 8$, если краснеет, то $pH \leq 5$, если цвет не меняется, то pH приблизительно равен 7 (приложение Б, таблица Б. 7).

На практике для регулирования pH исследуемых растворов в процессе анализа часто применяют буферные смеси, или буферные растворы, которые рассматривают как смеси электролитов, имеющих одноименные ионы. Чаще всего это слабые кислоты или слабые основания в смеси с их солями. Например, $CH_3COOH + CH_3COONa$ - ацетатная буферная смесь и водный раствор аммиака, $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$ – аммонийная буферная смесь. Способность буферных смесей поддерживать постоянный pH основана на связывании их катионов с ионами H^+ кислот или OH^- оснований, вводимых в раствор, или образующихся в результате реакции. В результате pH среды остается практически неизменным. Буферные смеси применяют при проведении реакций окисления-восстановления, осаждении нерастворимых солей, требующих соблюдения определенных значений pH . Проводят эти операции в присутствии соответствующих реактивов, индикаторов, меняющих свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

При расчете водородного показателя среды водных растворов сильных электролитов следует учитывать необратимость процесса их электролитической диссоциации ($\alpha = 1$):



Концентрация ионов H^+ в растворах сильных кислот и концентрация ионов OH^- в растворах щелочей численно равны молярности растворов. Например, C_{H^+} в 0,001 М растворе соляной кислоты равна 0,001 моль/л, а C_{OH^-} в 0,01 М растворе КОН равна 0,01 моль/л.

Чтобы вычислить значение pH или pOH (водородного или гидроксильного показателя) нужно знать активность ионов H^+ или OH^- :

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot C_{H^+} \quad \text{или} \quad a_{OH^-} = \gamma_{OH^-} \cdot C_{OH^-}$$

Коэффициенты активности ионов находят по справочным таблицам как функцию ионной силы раствора (приложение Б, таблица Б. 8).

Ионную силу раствора вычисляют по формуле:

$$I = 0,5 \sum C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 \dots C_n Z_n^2$$

Пример 1 - Вычислите pH 0,01 М раствора HNO_3

Решение. Активность иона водорода - функция концентрации иона водорода:

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot C_{H^+}$$

Для определения коэффициента активности ионов водорода вычисляем ионную силу раствора:

$$I = 0,5 \sum C_1 Z_1^2 = 0,5(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

где $C_1 = 0,01$ моль/л;

$Z_1 = 1$ (заряд иона);

По справочной таблице (приложение Б, таблица Б.8) найдем величину коэффициента активности, соответствующую ионной силе раствора:

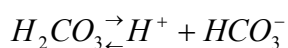
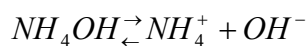
$$I = 0,01; \gamma_{H^+} = 0,92$$

Рассчитываем активность иона водорода (активная концентрация иона водорода):

$$a_{H^+} = f \cdot C_{H^+} = 0,92 \cdot 0,01 = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$pH = -\lg 9,2 \cdot 10^{-3} = 2,04$$

При расчете водородного показателя среды водных растворов слабых электролитов необходимо учитывать обратимость процесса их электролитической диссоциации ($\alpha < 1$)



Концентрация ионов H^+ или OH^- в растворах слабых электролитов численно равна концентрации продиссоциировавших молекул электролита, а не исходной концентрации раствора.

Степень диссоциации рассчитывают на основании уравнения Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Концентрацию продиссоциировавших на ионы молекул электролита определяют как $C = \alpha \cdot C_0$, где C_0 - исходная концентрация молекул, моль/л.

Считая $C = C_{H^+}$ или $C = C_{OH^-}$ вычисляют рН или рОН.

Пример 2 - Вычислите рН 0,01 М раствора аммиака.

Решение. определяем степень диссоциации NH_4OH в 0,01М растворе.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = 4,2 \cdot 10^{-2}$$

Находим концентрацию молекул NH_4OH , распавшихся на ионы и равную ей концентрацию ионов OH^- :

$$C = \alpha \cdot C_0 = 4,2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Следовательно, $C_{OH^-} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Определяем рОН и рН в 0,01М растворе гидроксида аммония:

$$pOH = -\lg C_{OH^-} = -\lg 4,2 \cdot 10^{-4} = 3,33$$

$$pH = 14 - 3,33 = 10,67$$

Опыт 1 Окраска некоторых кислотно-основных индикаторов в кислой, нейтральной и щелочной средах

Налить в три пробирки по 2 мл дистиллированной воды, расположив их в один ряд в штативе. Добавить в первую пробирку - 10 капель 2н раствора соляной кислоты, в третью пробирку - 10 капель 2н раствора $NaOH$, после чего внести в каждую пробирку по одной капле лакмуса. Отметить окраску индикатора в каждой из пробирок.

Проделать тот же опыт с метиловым оранжевым, фенолфталеином, метиловым красным. Можно вести опыт одновременно со всеми индикаторами, разместив пробирки в штативе в несколько рядов.

Результаты опыта оформите в виде таблицы 9.1:

Таблица 9.1

Индикатор	Интервал перехода индикатора	Окраска индикатора		
		В кислой среде	В области перехода	В щелочной среде
Лакмус	5,0-8,0		Фиолетовая	
Метиловый оранжевый	3,1-4,4		Оранжевая	
Фенолфталеин	8,0-9,4		Розовая	
Метиловый красный	4,4-6,2		Оранжевая	
Ализариновый желтый	10,0-12,0		Желтый	

В каком интервале шкалы метиловый оранжевый имеет розовую окраску, фенолфталеин бесцветен, а ализариновый желтый сохраняет свой цвет? Можно ли с помощью метилового оранжевого отличить умеренно-кислую среду $pH \approx 3$ от слабо-кислой $pH \approx 5$, слабо-кислую от нейтральной, нейтральную от щелочной?

Возможно ли с помощью фенолфталеина отличить кислую среду от нейтральной, нейтральную от слабощелочной $pH \approx 8$, слабощелочную от умеренно щелочной $pH \approx 11$?

Опыт 2 Приближенное определение pH растворов с помощью различных индикаторов

Метод заключается в том, что pH раствора устанавливается с помощью нескольких индикаторов, имеющих различные интервалы перехода в сравнительно узкой области шкалы pH. Точность метода зависит от числа и подбора индикаторов.

Испытуемый раствор налить в 3-4 пробирки по 1-2 мл. Чтобы уменьшить число пробирок и круг индикаторов, рекомендуется предварительным опытом определить, в какой области – кислой или щелочной лежит значение pH испытуемого раствора. Для этого в одну из пробирок достаточно добавить 1-2 капли лакмуса. Если среда окажется кислой, то дальнейшие пробы с индикаторами, интервалы перехода которых лежат в щелочной среде, исключаются и, наоборот, при синем цвете лакмуса, исключаются опыты с индикаторами, интервал перехода которых принадлежит кислой области.

Предположим, что после определения с помощью лакмуса кислого характера раствора дальнейшие испытания проводились метиловым оранжевым и метиловым красным. При этом окраска первого раствора оказалась желтой ($pH \geq 4,4$), а второго-оранжево-красный ($pH \leq 6,2$). Следовательно, pH исследуемого раствора лежит в интервале 4,4-6,2. В другом опыте после

добавления лакмуса раствор окрасился в розово-красный цвет ($\text{pH} > 9$), а желтая окраска ализаринового желтого показала, что $\text{pH} < 10$, следовательно pH испытуемого раствора лежит в пределах 9-10.

Опыт 3 Приближенное определение pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги

Полоску индикаторной универсальной бумаги (приблизительно 1/3) погрузить на несколько секунд в испытуемый раствор, затем, сравнивая окраску мокрой полоски с цветной шкалой, имеющейся на каждом рабочем столе, найти приближенное значение pH раствора.

При растворении pH суспензии или слабо окрашенных растворов рекомендуется нанести с помощью стеклянной палочки каплю испытуемого раствора на индикаторную полоску и сравнить ее с цветовой шкалой, и выбрать на ней оттенок, наиболее близкий полученного пятна. Сделать вывод о pH исследуемого раствора и указать реакцию среды.

Опыт 4 Получение ацетатного и аммонийного буферных растворов. Испытание их буферных свойств

Налить в одну пробирку 1 мл 1н раствора ацетата натрия и такой же объем 1н раствора уксусной кислоты, а в другую, которая будет служить для сравнения, около 2 мл воды. В обе пробирки добавить по одной капле фенолфталеина, затем по 1 мл 0,5-1,0н раствора щелочи. Как меняется окраска индикатора? В обе пробирки прилить еще по 1-3 мл раствора щелочи, вновь отметить наблюдения.

В чистую пробирку приготовить такой же объем ацетатной буферной смеси, добавить в нее, а также в контрольную пробирку с водой по 1 капле индикатора метилового оранжевого, а затем по 1 мл 0,5-1н раствора соляной кислоты. Влить в обе пробирки еще по 1-3 мл соляной кислоты. Отметить наблюдения.

Приготовить аммонийный буферный раствор из 1 мл раствора хлорида аммония и такого же объема 1н раствора аммиака и испытать его отношение к 0,5-1,0 н раствора щелочи в присутствии метилового оранжевого. Добавить такое же количество раствора щелочи или кислоты в контрольные пробирки с водой и теми же индикаторами. Что наблюдается?

Написать молекулярные и ионные уравнения реакций, лежащих в основе регулирующего действия ацетатного и аммонийного буферных растворов.

Полученные данные запишем в таблицу 9.2:

Таблица 9.2

Исходный раствор	Измеренные значения pH		
	В исходном растворе	После добавления HCl	После добавления $NaOH$
Дистиллированная вода			
Ацетатная буферная смесь			
Аммонийная буферная смесь			

Контрольные вопросы и задачи

1 Что называется ионным произведением воды? Что такое водородный показатель pH?

2 Можно ли утверждать, что раствор является нейтральным, если pH его, измеренный при $5^{\circ}C$, равен 7?

3 Вычислить pH $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора HCl с учетом ионной силы раствора.

4 При какой концентрации бромоватистой кислоты ($K=2,5 \cdot 10^{-9}$) pH ее раствора равен 5?

5 Что произойдет с ионным равновесием воды и степенью ее диссоциации при добавлении сильной кислоты или сильного основания? Как это отразится на концентрациях H^+ и OH^- ионов?

6 Рассчитать концентрацию ионов H^+ и OH^- в растворах, если концентрация OH^- ионов (в моль/л) равна 10^{-9} ; 10^{-1} ; 10^{-3} ; $4 \cdot 10^{-3}$.

7 Рассчитать pH следующих растворов, пользуясь константами диссоциации соответствующих кислот и оснований: 0,1н CH_3COOH ; 0,05н $HSCN$; 0,001н $HClO$.

8 Вычислить степень и константу диссоциации одноатомного основания $MeOH$ в растворе, если:

а) pH=8, $C=0,001$ моль/л;

б) pH=10, $C=0,01$ моль/л;

в) pH=11,6, $C=0,2$ моль/л.

Ответ: а) $\alpha = 0,1\%$, $K = 10^{-9}$; б) $\alpha = 1\%$, $K = 10^{-6}$; в) $\alpha = 2\%$, $K = 8 \cdot 10^{-5}$

9 Какие химические соединения могут быть использованы в качестве кислотно-основных индикаторов?

10 Что называется интервалом перехода индикатора?

11 Как меняется степень диссоциации индикатора – слабой кислоты – при изменении pH раствора?

12 Какие растворы называются буферными? Объясните механизм действия такого раствора на примере аммонийного или ацетатного буфера.

13 Вычислить pH буферных растворов приготовленных сливанием равных объемов растворов:

- а) 0,1 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa ;
- б) 0,1 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COONa ;
- в) 0,001 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa .

Ответ: а) 4,76; б) 3,76; в) 6,76.

14 На сколько единиц увеличится или уменьшится рН буферной смеси ($HCOOH + HCOONa$):

- а) при увеличении концентрации соли в 100 раз;
- б) при уменьшении концентрации соли в 10 раз.

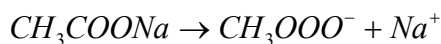
Ответ: а) увеличится на 2 единицы; б) уменьшается на 1 единицу.

10 Работа 9 Гидролиз солей

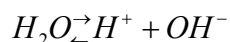
Цель работы: изучить некоторые свойства водных растворов солей, связанных с реакцией гидролиза.

Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями. В результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , сообщающее раствору кислотные или щелочные свойства. Таким образом, процесс гидролиза соли во многом обратен процессу нейтрализации, т. е. процессу взаимодействия кислот с основаниями. Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и основаниями, например KCl .

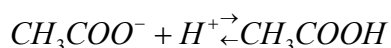
Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, например CH_3COONa : соль в растворе полностью диссоциирует на ионы:



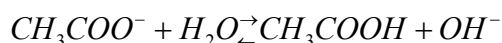
Вода, как уже указывалось, является слабым электролитом:



Ионы водорода воды взаимодействуют с ацетат-ионами с образованием слабой уксусной кислоты:



Таким образом, гидролиз в ионной форме можно представить уравнением:



Как видно, в результате гидролиза появилось некоторое избыточное количество гидроксид-ионов, а реакция среды стала щелочной. Следовательно, при гидролизе соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, происходит увеличение рН системы, т. е. среда становится щелочной.

Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза β , представляющая собой отношение концентрации гидролизованых молекул $C_{гидр}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита:

$$\beta = C_{гидр} / C \quad (27)$$

Степень гидролиза, как правило, невелика. Так в 0,1 М CH_3COONa при 298 К она составляет примерно 10^{-4} , т.е. в этих растворах гидролизована лишь одна из 10 000 молекул. Причина столь низкой степени гидролиза кроется в том, что один из участников реакции - вода является очень слабым, электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону

исходных веществ. Степень гидролиза возрастает с увеличением температуры, поскольку гидролиз – процесс эндотермический.

Принимая для упрощения, что в разбавленных растворах активность ионов мало отличается от их концентрации $C_{\text{иона}} = a_{\text{иона}}$, запишем константу равновесия реакции гидролиза:

$$K_c = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

или в общем виде для реакции гидролиза аниона слабой кислоты:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_c = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

Так как концентрация воды при гидролизе изменяется очень мало, то принимаем ее постоянной и умножая на константу равновесия получим константу гидролиза K_z :

$$K_c[H_2O] = K_z = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

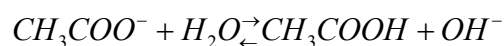
Умножая числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов водорода, получаем:

$$K_z = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]}$$

Как указывалось ранее $[OH^-][H^+] = K_w$, а отношение $\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ является константой диссоциации K слабой кислоты HA . Таким образом, константа гидролиза равна отношению ионного произведения воды и константы диссоциации слабого электролита:

$$K_z K_w / K$$

Если выразить концентрацию ионов и молекул при установлении равновесия:



через степень гидролиза β и исходную концентрацию иона c , то получаем, что:

$$[CH_3COOH] = [OH^-] = \beta c, \text{ а } [CH_3COO^-] = (1 - \beta)c$$

Подставив эти значения в уравнение, получим:

$$K_z = K_6 / K_0 = \beta^2 C / (1 - \beta)$$

Если $\beta \ll 1$, то $K_z = \beta^2 C$

Отсюда следует, что:

$$\beta = \sqrt{K_z / C} \quad (28)$$

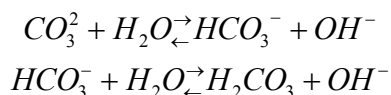
Как видно, степень гидролиза возрастает с уменьшением концентрации гидролизующегося иона. По уравнению можно найти равновесную концентрацию гидроксид-иона:

$$[OH^-] = \beta c = \sqrt{K_z \cdot C}$$

Отсюда легко вычисляется pH раствора соли:

$$pH = pK_6 - pOH = pK_6 - \lg \sqrt{K_z \cdot C}$$

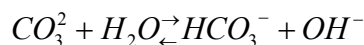
Если гидролизу подвергается многоосновной анион, то гидролиз протекает по стадиям:



Константа гидролиза по первой ступени значительно выше, чем константа гидролиза по последней ступени. Например, для гидролиза CO_3^{2-} , при 298 К,

$$K_{z.1} = 2 \cdot 10^{-4}; \quad K_{z.2} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

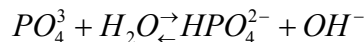
Поэтому, при расчете концентраций ионов $[OH^-]$ или $[H^+]$, второй и третьей ступенью гидролиза обычно пренебрегают. Анализ уравнений гидролиза показывает, что в уравнении для расчета константы гидролиза по первой ступени входит константа диссоциации слабого электролита по последней ступени. Например, константа гидролиза иона CO_3^{2-} по первой ступени:



равна:

$$K_z = \frac{K_6}{K_{\partial.2}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4}.$$

А константа гидролиза иона PO_4^{3-} по первой ступени:

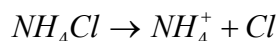


равна:

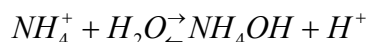
$$K_{cr} = \frac{K_6}{K_{\partial.3}} = \frac{10^{-14}}{7,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^{-3}.$$

Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием; например NH_4Cl :

В растворе соль NH_4Cl диссоциирована:



Гидролизу подвергается ион слабого основания, NH_4^+ :



Как видно, в результате гидролиза соли появляется некоторое избыточное количество ионов водорода, т. е. среда подкисляется. Таким образом, гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, приводит к подкислению раствора.

Степень гидролиза и константа гидролиза в данном случае описываются теми же уравнениями, но лишь с тем исключением, что в уравнения входит константа диссоциации слабого основания.

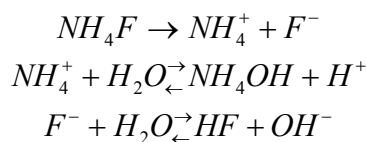
Равновесную концентрацию ионов водорода можно вычислить из уравнения:

$$[H^+] = \beta = \sqrt{K_z C}$$

Соответственно водородный показатель среды рассчитывается по уравнению:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\sqrt{K_z C} = -\lg\sqrt{K_6/(K_0 C)}$$

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, например NH_4F :



Как видно, в результате гидролиза образуются как ионы водорода, так и ионы гидроксида. Константа гидролиза зависит от константы диссоциации как слабого основания $K_{\partial.o.}$, так и слабой кислоты $K_{\partial.к}$

$$K_r = \frac{K_{\partial}}{K_{\partial.к} \cdot K_{\partial.o}} \quad (29)$$

Степень гидролиза и концентрация ионов, водорода в этом, случае не зависят от исходной концентрации соли:

$$\beta = \sqrt{K_r} = \sqrt{K_{\partial} / (K_{\partial.к} \cdot K_{\partial.o})}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{\partial} K_{\partial.к} / K_{\partial.o}}$$

$$pH = 0,5(pK + pK_{\partial.к} - pK_{\partial.o.})$$

Как видно, в зависимости от соотношения $pK_{\partial.к}$ и $pK_{\partial.o.}$ среда может иметь как кислую, так и основную реакцию.

Гидролиз играет важную роль в природных и технологических процессах. Например, расщепление пищи в желудочно-кишечном тракте идет по реакции гидролиза ее компонентов. Энергия в организмах в основном переносится с помощью аденозинтрифосфата (АТФ), гидролиз которого характеризуется отрицательным значением энергии Гиббса (-30,5 кДж/моль).

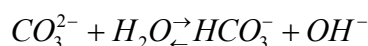
Гидролиз используется в технике при получении ценных продуктов из древесины, жиров и других веществ.

Итак, при гидролизе солей, образованных слабыми кислотами или (и) основаниями, происходит подщелачивание или подкисление раствора. Степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора и при увеличении температуры.

Пример 1 - Рассчитайте константу и степень гидролиза соли Na_2CO_3 в 0,001М растворе при 298 К, учитывая только первую ступень гидролиза.

Решение. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, поэтому гидролизуется по аниону CO_3^{2-} .

Уравнение реакции гидролиза:



Константа гидролиза определяется значением константы диссоциации образующейся при гидролизе кислоты (HCO_3^-).

Таким образом:

$$K_{\partial} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\partial.кисл.}}$$

$$K_z = \frac{10^{-14}}{(4,8 \cdot 10^{-11})} = 2 \cdot 10^{-4}$$

По закону Оствальда:

$$K_z = \frac{h^2 c}{1 - h},$$

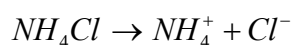
где C – концентрация соли.

$$\frac{10^{-14}}{(4,8 \cdot 10^{-11})} = \frac{h^2 c}{1 - h},$$

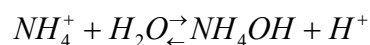
Откуда $h = 0,36$

Пример 2 - Рассчитайте pH 0,1 М раствора NH_4Cl .

В растворе NH_4Cl диссоциирована:



В результате гидролиза соли в растворе образуется избыток ионов H^+ .



Из уравнения следует, что $C_{H^+} = C_{NH_4^+}$. Концентрация прореагировавших ионов NH_4^+ равна:

$$C_{NH_4^+} = h \cdot C_o = h \cdot 0,1$$

Степень гидролиза соли определяем по формуле:

$$h = \sqrt{\frac{K_z}{C_o}} = \sqrt{\frac{K_z}{K_{\text{до}} \cdot C_o}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 0,75 \cdot 10^{-4}$$

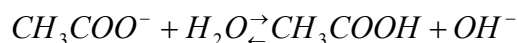
Зная h гидролиза, находим pH:

$$C_{H^+} = C_{NH_4^+} = h \cdot 0,1 = 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 0,75 \cdot 10^{-5} = 5,125$$

Пример 3 - Вычислите концентрацию раствора CH_3COONa , pH которого равно 9,5.

Решение. Составляем уравнение гидролиза соли:



Согласно закону действия масс запишем константу гидролиза:

$$K_z = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot C_{OH^-}}{C_{CH_3COO^-}}$$

Из уравнения гидролиза следует, что $C_{H_2O} = C_{OH^-}$, так как каждый ион OH^- образуется из одной молекулы H_2O , а одна молекула H_2O взаимодействует с одним ионом CH_3COO^- .

Из ионного произведения воды находим C_{H^+} :

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_w \quad C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}$$

Следовательно: $C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}}$;

Поскольку рН раствора CH_3COONa равен 9,5, находим C_{H^+} :
 $pH = -\lg C_{H^+}$ $9,5 = -\lg C_{H^+}$, откуда $C_{H^+} = 10^{-9,5}$ моль/л, тогда:

$$C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,5}} = 10^{-4,5} \text{ моль / л}$$

Находим K_z :

$$K_z = \frac{K_w}{K_a \cdot C_{CH_3COOH}} = \frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5}} = 0,57 \cdot 10^{-8}$$

Подставим найденные значения концентраций и константы гидролиза в выражение для константы гидролиза, определим C_o - исходную концентрацию раствора:

$$K_z = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{(C_o - 10^{-4,5})}, \text{ или } 0,57 \cdot 10^{-8} = \frac{10^{-4,5} \cdot 10^{-4,5}}{C_o - 10^{-4,5}}, \text{ откуда } C_o = 1,75 \text{ моль/л,}$$

где C_o -исходная концентрация раствора.

Опыт 1 Реакция среды, в растворах различных солей

В семь пробирок до 1/3 их объема налить нейтральный раствор лакмуса. Одну пробирку оставить в качестве контрольной, а в остальные добавить по одному микрошпателью кристаллов следующих солей: в первую - ацетата натрия;

во вторую - хлорида алюминия; в третью - карбоната натрия в четвертую - карбоната аммония; в пятую - хлорида калия; в шестую - ацетата аммония.

Растворы размещать (стеклянные палочки не переносить из одного раствора в другой).

По изменению окраски лакмуса сделать вывод о реакции среды в растворе каждой соли.

Полученные результаты свести в таблицу 10.1:

Таблица 10.1

№ пробирки	Формула соли	Окраска лакмуса	Реакция среды	рН раствора (рН<7, рН=7 или рН>7)

Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? Написать ионные и молекулярные уравнения реакций их гидролиза и указать вид гидролиза каждой соли (простой или ступенчатый).

Опыт 2 Образование основных и кислых солей при гидролизе

а) Гидролиз ацетата алюминия

В пробирку внести 7-8 капель раствора хлорида алюминия и такой же объем раствора ацетата натрия. Укрепить пробирку в штативе и опустить в водяную баню, нагретую до кипения. Отметить образование осадка основной соли алюминия $Al(OH)_2CH_3COO$.

Запись данных опыта. Написать молекулярное уравнение реакции образования ацетата алюминия и ионное уравнение его гидролиза. Продуктом какой ступени гидролиза является образовавшийся осадок основной соли? При гидролизе каких солей могут получаться основные соли?

б) Гидролиз сульфита натрия

Налить в пробирку до 1/3 ее объема воды, внести туда 1-2 микрошпателя кристаллов сульфита натрия и размешать стеклянной палочкой. Две капли полученного раствора нанести на индикаторную бумагу и определить рН.

На присутствие каких ионов в растворе указывает найденное значение рН? В результате какого процесса эти ионы появились?

По отсутствию запаха сернистого газа убедиться в том, что сульфит натрия подвергается, неполному гидролизу. Какая соль является продуктом гидролиза по первой ступени?

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза сульфита натрия. При гидролизе каких солей получают кислые соли?

Опыт 3 Случаи полного (необратимого) гидролиза солей

В две пробирки внести по 6-8 капель раствора хлорида алюминия. В одну пробирку добавить такой же объем раствора сульфида аммония, в другую - раствора карбоната натрия. Отметить выделение сероводорода в первой пробирке (по запаху) и пузырьков диоксида углерода во второй. В обоих случаях в осадок выпадает гидроксид алюминия.

Запись данных опыта. Написать уравнения реакций, которые привели к образованию гидроксида алюминия. Почему не получилось сульфида и карбоната алюминия?

Опыт 4 Факторы, влияющие на степень гидролиза солей

а) Влияние силы кислоты и основания, образующих соль на степень ее гидролиза

В две пробирки до 2/3 в их объема налить дистиллированной воды. В одну пробирку внести один микрошпатель кристаллов сульфита натрия, в другую - столько же кристаллов карбоната натрия. В каждую пробирку добавить по одной капле фенолфталеина.

Написать ионные уравнения гидролиза сульфита натрия и карбоната натрия (по первой ступени). В растворе, какой соли окраска фенолфталеина более интенсивна? В каком растворе концентрация ионов OH^- более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему?

Степень гидролиза какой соли при одинаковых концентрациях и температуре должна быть больше: AlCl_3 или MgCl_2 ? В растворе какой соли концентрация ионов H^+ выше? Проверить свой ответ опытом, определив ориентировочно при помощи индикаторной бумаги pH растворов этих солей.

Сделать общий вывод о влиянии силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза.

б) Влияние температуры на степень гидролиза соли

Налить в пробирку 1/2 ее объема дистиллированной воды и внести в нее 2—3 микрошпателя ацетата натрия. Написать ионное уравнение гидролиза этой соли. Какое значение должен иметь pH раствора ацетата натрия: меньше 7 или больше?

Добавить в пробирку с раствором соли одну каплю фенолфталеина. Опустить пробирку в водяную баню, нагретую до кипения.

Запись данных опыта. Какой, вывод об изменении концентрации ионов OH^- в растворе можно сделать на основании изменения окраски фенолфталеина при нагревании? В каком направлении смещается равновесие гидролиза? Охладить пробирку в холодной воде. Происходит ли снова смещение равновесия гидролиза?

Сделать вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Указать причины этого влияния.

в) Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли

В пробирку внести 2-3 капли раствора хлорида висмута (III) и постепенно по каплям, прибавлять воду до выпадения белого осадка хлорида оксовисмута BiOCl . Этот осадок образуется на второй ступени гидролиза из $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ вследствие отщепления воды.

Запись данных опыта. Написать ионные уравнения первой и второй ступеней гидролиза хлорида висмута (III) и общее уравнение ее гидролиза до образования $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Написать формулу для вычисления константы гидролиза хлорида висмута (III) для первой ступени. Показать при помощи этой константы, как влияет разбавление на степень гидролиза этой соли. Добавлением какого реактива можно уменьшить степень гидролиза хлорида висмута? Проверить свое заключение опытом.

Сделать общий вывод о влиянии разведения на степень гидролиза солей. Степень гидролиза, каких солей не меняется при разбавлении раствора?

г) Влияние изменения концентрации водородных ионов на гидролиз соли

Внести в пробирку 8-10 капель дистиллированной воды и один микрошпатель кристаллов хлорида олова (II). Раствор перемешать стеклянной, палочкой. Образующийся белый осадок представляет собой основную соль олова $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$. В результате какого процесса получилась эта соль?

Написать ионное уравнение соответствующей реакции. Концентрацию каких ионов в растворе следует увеличить, чтобы подавить гидролиз? Увеличить концентрацию этих ионов. Растворился ли осадок?

Контрольные вопросы и задачи

1 Что называется реакцией гидролиза соли? Какие соли подвергаются гидролизу? Какой тип уравнений реакций гидролиза отражает механизм процесса?

2 Дать определение понятий «константа гидролиза», «степень гидролиза». Каковы математические выражения для K_z и h ? Как влияют температура и разбавление на степень гидролиза?

3 Какую реакцию должны показывать водные растворы нитрата аммония, нитрата калия, цианида калия, цианида аммония, ацетата аммония? Указать причину наблюдаемого явления и написать соответствующие уравнения реакций.

4 Какие из указанных ниже солей подвергаются гидролизу и какая форма гидролиза (простой, ступенчатый, полный) будет иметь место в каждом отдельном случае:

а) NaClO ; б) NaCl ; в) K_3PO_4 ; г) Al_2S_3 ; д) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$?

Ответить на вопрос, не составляя уравнения реакций.

5 Усиление или подавление гидролиза цианида натрия вызовет прибавление к раствору: а) кислоты; б) щелочи; в) хлорида аммония?

6 Объяснить разницу в степени гидролиза солей:

а) NaCN ; б) NaCH_3COO ; в) $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

7 Написать ионные уравнения первой степени гидролиза карбоната калия, фосфата натрия и сульфата аммония. В каком случае степень гидролиза наибольшая, в каком - наименьшая? Ответ мотивировать.

8 Написать ионные и молекулярные уравнения всех ступеней гидролиза солей: а) сульфида натрия; б) ацетата алюминия; в) сульфата железа (II). Как можно усилить гидролиз каждой из этих солей и как ослабить его? Почему степень гидролиза уменьшается на каждой последующей ступени?

9 Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза h и pH при комнатной температуре в растворах солей, гидролизующихся по аниону слабой одноосновной кислоты: а) 0,1 М NaCH_3COO ; б) 0,1 М KCN ; в) 0,01 М KCN .

Ответ: а) $K_z = 5,7 \cdot 10^{-10}$; $h = 7,6 \cdot 10^{-5}$ или 0,0076 %; $pH = 8,88$;

б) $K_z = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $h = 0,013$ или 1,3 %; $pH = 11,1$;

в) $K_z = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $h = 0,04$ или 4 %; $pH = 10,6$.

10 Вычислить K_z степень гидролиза h и pH при комнатной температуре в растворах солей, подвергающихся гидролизу по катиону одноосновного основания: а) в 0,1 М растворе хлорида аммония; б) в 0,01 М растворе хлорида аммония; в) 0,1 М растворе нитрата аммония.

Ответ: а) $K_z = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $h = 7,4 \cdot 10^{-5}$ или 0,0074 %; $pH = 5,12$;

б) $K_z = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $h = 2,38 \cdot 10^{-4}$ или 0,0238 %; $pH = 5,62$;

в) $K_z = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $h = 7,4$ или 0,0074 %; $pH = 5,12$.

11 Вычислить K_z степень гидролиза h и pH при комнатной температуре в растворах солей, образованных одноосновной слабой кислотой и одноосновным слабым основанием: а) в 0,1 М растворе $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$; б) в 0,1 М растворе NH_4CN

Ответ: а) $K_{\text{гидр}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$; $h = 5,7 \cdot 10^{-3}$ или 0,57 %; $pH = 7$;

б) $K_z = 0,912$; $h = 0,488$ или 48,8 %; $pH = 9,22$.

12 Вычислить K_z степень гидролиза h и pH при комнатной температуре в растворах солей слабых многоосновных кислот или слабых многоатомных оснований, считая, что гидролиз идет практически лишь по первой ступени: а) в 0,1 М растворе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; б) в 1 М растворе AlCl_3 в) в 1 М растворе Na_2CO_3 .

Ответ: а) $K_z = 2 \cdot 10^{-12}$; $h = 4,6 \cdot 10^{-6}$ или 0,0005 %; $pH = 6,45$;

б) $K_z = 7,1 \cdot 10^{-4}$; $h = 2,8 \cdot 10^{-2}$ или 2,8 %; $pH = 1,57$;

в) $K_z = 1,8 \cdot 10^{-4}$; $h = 0,13$ или 13 %; $pH = 11,2$.

13) По значению pH вычислить молярную концентрацию, константу и степень гидролиза соли в следующих растворах: а) NH_4Cl , $pH=5,62$; б) NH_4NO_3 , $pH=6,12$; в) NaCH_3COO , $pH=8,36$; г) KCN , $pH=11,57$.

Ответ: а) $c = 0,01$ моль / л; $K_z = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $h = 2,38$ или 0,024 %;

б) $c = 0,001$ моль / л; $K_z = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $h = 7,5 \cdot 10^{-4}$ или 0,075 %;

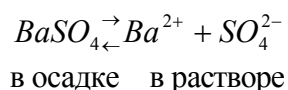
в) $c = 0,01$ моль / л; $K_z = 5,7 \cdot 10^{-10}$; $h = 2,8 \cdot 10^{-4}$ или 0,028 %;

г) $c = 1$ моль / л; $K_z = 1,4 \cdot 10^{-5}$; $h = 3,75 \cdot 10^{-3}$ или 0,0375 %.

11 Работа 10 Растворимость. Произведение растворимости

Цель работы: Изучить условия образования и растворения осадков малорастворимых электролитов

Растворимостью называется масса вещества, образующая насыщенный раствор в 100 г растворителя при данной температуре. Абсолютно нерастворимых веществ нет, поэтому при растворении малорастворимого сильного электролита растворение его прекращается, когда устанавливается равновесие между осадком (твердой фазой) электролита и ионами, например:



Такой раствор называется насыщенным.

К уравнению можно применить закон действующих масс и вывести константу равновесия:

$$K = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$$

Поскольку в растворах сильных электролитов состояние ионов определяется их активностями, то константа равновесия процесса выразится:

$$K = \frac{a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})}{a(BaSO_4)}$$

Активность твердой фазы сульфата бария есть величина постоянная при данной температуре, поэтому $K/[BaSO_4]$ или $K \cdot a(BaSO_4)$, тоже является при данной температуре константой. Отсюда следует, что произведение $[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ или $a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})$ - также представляет постоянную величину, называемую произведением растворимости:

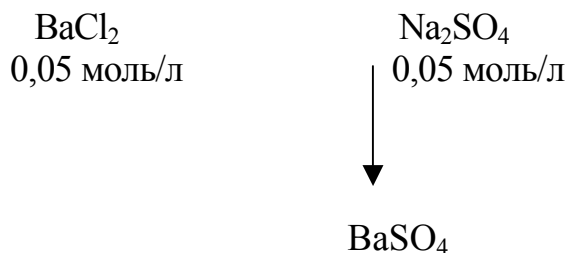
$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = \underbrace{K[BaSO_4]}_{\text{Пр.}} \quad \text{или} \quad a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-}) = \text{Пр}(BaSO_4)$$

Произведение активностей ионов малорастворимого электролита, содержащихся в его насыщенном растворе есть величина постоянная (при данной температуре) называемая произведением растворимости. Она определяется природой самого электролита и характеризует растворимость данного малорастворимого сильного электролита.

Изменение концентрации одного из ионов повлечет за собой изменение концентрации другого иона, однако величина Пр остается постоянной. Это

постоянство Pr дает возможность прогнозировать образование и растворение осадков.

Например, возьмем растворы:



$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= 0,05 \text{ моль/л} & [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,05 \text{ моль/л} \\ [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] &= 0,05 \cdot 0,05 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^2/\text{л}^2 \end{aligned}$$

сравнивая эту практическую величину Pr с теоретической $\text{Pr}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ видим, что ионов в растворе больше, чем требуется для образования осадка, следовательно осадок образуется и раствор находится в состоянии пересыщенности. Над осадком содержится ионов больше, чем требуется для насыщенного раствора.

Растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, когда произведение концентраций его ионов меньше величины Pr - раствор ненасыщенный.

Если произведение концентраций ионов равно величине его Pr - раствор насыщенный.

Зная растворимость малорастворимого электролита, можно вычислить его произведение растворимости. Зная величину произведения растворимости малорастворимого электролита, можно вычислить его растворимость.

Пример1 -Растворимость карбоната кальция равна 0,013 г/л. Рассчитайте Pr . Находим молярную растворимость:

$$C(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{0,013 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

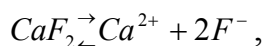
$$\text{Следовательно: } \text{Pr}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1,3 \cdot 10^{-4} = 1,7 \cdot 10^{-8}$$

Зная Pr найдем растворимость (S) :

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{\text{Pr}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Для 3^x ионного малорастворимого сильного электролита, например CaF_2 соотношение между молярной растворимостью (S) и Pr имеет более сложный вид:

Так при диссоциации 1 моль CaF_2 образуется 1 моль ионов Ca^{2+} и 2 моль ионов F^-



тогда концентрация этих ионов составит:
 $[\text{Ca}^{2+}] = S$ моль ионов, а $[\text{F}^-] = 2S$ моль ионов.

Подставляя эти выражения в уравнение $\text{Пр } \text{CaF}_2 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2$ получим $\text{Пр } \text{CaF}_2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$

Пример2 - Вычислите $\text{Пр } \text{PbI}_2$, если в 1 л его насыщенного раствора содержится $1,2 \cdot 10^{-6}$ г соли.

$$\begin{aligned} \text{PbI}_2 &\leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^{-} \\ \text{Пр } \text{PbI}_2 &= S \cdot 2S^2 = 4S^3 \\ S &= \frac{m(\text{PbI}_2)}{M(\text{PbI}_2)} = \frac{1,2 \cdot 10^{-6} \text{ г}}{461 \text{ г/моль}} = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

$$\text{Тогда: } \text{Пр } \text{PbI}_2 = 4S^3 = 4(3,0 \cdot 10^{-9})^3 = 1,08 \cdot 10^{-25}$$

Зная произведение растворимости можно рассчитать растворимость PbI_2 .

$\text{Пр. } \text{PbI}_2 = 1,08 \cdot 10^{-25}$. Тогда растворимость PbI_2 будет равна:

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,08 \cdot 10^{-25}}{4}} = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Растворимость малорастворимого электролита уменьшается при введении электролитов с одноименным ионом.

Например, если в растворе AgCl увеличить концентрацию хлорид-ионов Cl^{-} в 10 раз, то в 10 раз уменьшится концентрация ионов серебра Ag^{+} , а значит в 10 раз уменьшится и растворимость AgCl . Произведение растворимости сульфидов железа, цинка, марганца больше, чем сульфидов йода, свинца, ртути (см. приложение Б, таблица Б.10) поэтому для осаждения первых трех ионов нужна более высокая концентрация $[\text{S}^{2-}]$. Это достигается применением, например, вместо H_2S реагента $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Для растворения малорастворимого электролита необходимо, чтобы произведение концентраций ионов было меньше произведения растворимости.

Растворение малорастворимого осадка происходит в тех случаях, когда связывается один из ионов, посылаемых осадком в раствор. В результате образуется:

- 1) малодиссоциированное соединение;
- 2) комплексный ион;
- 3) менее растворимое соединение.

Опыт 1 Условия образования осадков

а) в пробирки внести по 2 капли растворов Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , и K_2CrO_4 , в каждую пробирку добавить по две капли хлорида бария. Составьте ионные уравнения реакций. Объясните, при каких условиях выпадает осадок?

б) В две пробирки внести по 2-3 капли раствора сульфата железа (II). В одну из них добавить такой же объем сероводородной воды, а в другую раствора сульфида аммония или сульфида натрия.

Напишите ионные уравнения. При каких условиях выпадает осадок? Пользуясь правилом произведения растворимости (приложение Б, таблица Б. 10), объясните выпадение осадка сульфида железа в одном случае и его отсутствие в другом.

Опыт 2 Условия растворимости осадков

а) **Влияние величины P_r на растворение осадков.** В трех пробирках получите осадки хлорида, бромиды и иодида серебра взаимодействием растворов соответствующих солей с нитратом серебра по 3-4 капли каждого реактива. Отметьте цвет осадков, добавьте к ним по 3-4 капли раствора аммиака в каждую пробирку. Содержимое пробирок встряхните. В каком случае осадок растворяется быстрее? Осадок какого вещества практически не растворяется?

Напишите уравнение реакций растворения осадков соответствующих галогенидов серебра в водном растворе аммиака, протекающего с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$. Напишите выражение произведения растворимости для хлорида, бромиды и иодида серебра, укажите их числовые значения. Объясните причину растворения галогенидов серебра в растворе аммиака. Почему бромид серебра растворяется в аммиаке медленнее, чем хлорид, а иодид серебра практически нерастворим в аммиаке?

б) **Влияние концентрации ионов растворителя на растворение осадков**

В двух пробирках получите осадок оксалата кальция взаимодействием растворов соли кальция и оксалата аммония (3-4 капли). В одну из них добавить несколько капель 2Н раствора соляной кислоты, а в другую столько же 2Н раствора уксусной кислоты.

Объясните, фактическую нерастворимость оксалата кальция в уксусной кислоте. Напишите ионные уравнения протекающих реакций и выражение произведения растворимости. Объясните, почему осадок оксалата кальция растворяется в соляной кислоте и практически не растворим в уксусной. Концентрация какого иона влияет на растворение оксалата кальция в кислотах?

Контрольные вопросы и задачи

- 1 Что называется произведением растворимости?
- 2 Что надо сделать для достижения более полного осаждения Zn^{2+} в виде ZnS ?
- 3 Что нужно сделать, чтобы растворить осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$?
- 4 В каком случае образуется осадок при смешивании растворов электролитов?
- 5 Растворимость CaCO_3 при 35 °С равна $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости.

6 В 1 мл раствора сульфата бария содержится 0,001 мг Ba^{2+} ионов. Является ли раствор насыщенным?

$$\text{Пр BaSO} = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

7 В 100 мл насыщенного раствора сульфата бария при комнатной температуре содержится $2,45 \cdot 10^{-4}$ г BaSO_4 . Вычислите Пр BaSO_4 ?

Ответ: $1,1 \cdot 10^{-10}$.

8 Вычислите растворимость в молях и граммах на 1л растворов следующих соединений:

а) хромата бария, $\text{Пр BaCrO}_4 = 1,6 \cdot 10^{-10}$;

б) карбоната кальция, $\text{Пр CaCO}_3 = 5 \cdot 10^{-9}$;

в) сульфата свинца, $\text{Пр PbS} = 10^{-27}$.

Ответы: а) $1,27 \cdot 10^{-5}$; $3,2 \cdot 10^{-3}$;

б) $6,9 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-2}$;

в) $3,17 \cdot 10^{-14}$; $7,57 \cdot 10^{-12}$.

9 Вычислите объем воды, необходимый для растворения при 25 °С 1г BaSO_4 .
 $\text{Пр BaSO}_4 = 1,08 \cdot 10^{-10}$

10 Образуется ли осадок сульфата серебра, если к 0,02М раствору AgNO_3 добавить равный объем 1н раствора H_2SO_4 . $\text{Пр Ag}_2\text{SO}_4 = 7,7 \cdot 10^{-5}$

11 Образуется ли осадок, если смешать равные объемы 0,001н растворов Na_2SO_4 и CaCl_2 ? $\text{Пр CaSO}_4 = 6,1 \cdot 10^{-5}$

12 Образуется ли осадок хлорида свинца, если к 0,1н раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавить равный объем 0,4н раствора NaCl ?

13 Объясните, почему при действии на растворы солей железа (II) и марганца (II) сероводородом осадки сульфида не выпадают, а при действии сульфидов аммония выпадают?

14 Объясните пользуясь произведением растворимости, растворение карбоната бария и сульфида цинка в хлороводородной кислоте. Почему сульфид цинка не растворяется в уксусной кислоте?

15 Почему при действии сероводорода на раствор соли меди, осаждается CuS , а сульфид железа при тех же условиях не осаждается?

12 Работа 11 Комплексные соединения. Константа нестойкости

Цель работы: изучение явления комплексообразования и свойств некоторых комплексов

Комплексными соединениями называются химические соединения, образованные сочетанием сложных ионов или молекул, способных к существованию как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии.

Комплексные соединения состоят из внутренней (координационной сферы) и внешней сферы. Внутренняя сфера получила название комплекса. Положительно заряженный ион занимает центральное место в комплексе и называется комплексообразователем или центральным атомом (чаще всего это атом металла).

Вокруг комплексообразователя расположены или координированы лиганды, ионы противоположного знака или нейтральные молекулы.

Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу комплексного соединения.

При написании внутренняя сфера отделяется от внешней скобками.

Так комплексное соединение $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{CN}$ может быть изображено: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ может быть изображено в виде - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Число, показывающее количество лигандов называется координационным. В наших примерах оно равно 6.

Для написания формулы комплексного соединения надо знать степень окисления (заряд) комплексообразователя, заряд лигандов, координационное число, ионы внешней сферы.

Типичными комплексообразователями являются катионы d-элементов. Это: Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{4+} и др. Однако и катионы других элементов в определенных условиях способны к комплексообразованию.

Важнейшими лигандами являются:

а) нейтральные молекулы: H_2O , NH_3 , NO , CO и др.;

б) ионы: CN^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.

Химическая связь между комплексообразователем (акцептором) и лигандами (донором) осуществляется по донорно-акцепторному механизму.

Комплексы могут быть катионные $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, анионные $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и нейтральные $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. По типу лигандов комплексы называют аквакомплексы (лиганд H_2O), аминокомплексы (лиганд NH_3), ацидокомплексы (лиганды - анионы кислот).

Название комплексных соединений. Сначала называют анион в именительном падеже, а затем катион в родительном падеже. Название комплексного катиона составляется следующим образом:

- сначала указывают числа (используя греческие ди-, три -, тетра -, пента - и т.д.) и название отрицательно заряженных лигандов с окончанием «о»;

- затем указывают числа и названия нейтральных лигандов;
- последним называют комплексообразователь, указывая степень его окисления в скобках римскими цифрами после комплексообразователя, например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]$ С1-хлорид хлоротриамминплатины (II),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ -сульфат бромопентаамминкобальта (III).

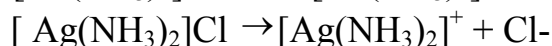
Название комплексного аниона составляют аналогично названию катиона и заканчивают суффиксом «ат», например:

$\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ -тетрароданоdiamминхромат (III) бария,
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ -тетрахлородигидроксоплатинат (IV) аммония.

Название нейтральных комплексных частиц образуют так же, как и катионов, только комплексообразователь называют в именительном падеже, а степень его окисления не указывают, так как она определяется электронейтральностью комплекса, например:

$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$ -дихлордиакваплатина.

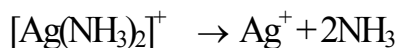
Комплексные соединения в растворе диссоциируют на комплексный ион и внешнюю сферу: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$



Эта диссоциация называется первичной.

Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения называют вторичной диссоциацией.

Например, ион диамминсеребра диссоциирует по схеме:



В результате вторичной диссоциации устанавливается равновесие между комплексным ионом, центральным ионом и лигандами. Диссоциация комплексного иона характеризуется константой равновесия, называемой константой нестойкости комплексного:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости. Например, для $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ соответствующие константы нестойкости:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6 \cdot 10^{-8}, \quad \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 8 \cdot 10^{-22}$$

Следовательно, второй комплекс более устойчив, так как у него меньше величина константы.

Опыт 1 Получение и исследование сульфата тетраамминмеди (II)

Выполнение работы. Поместить в 2 пробирки по 10 капель 1н раствора сульфата меди и добавить в одну из них 2 капли хлорида бария. На присутствие какого иона указывает выпавший осадок? Во вторую пробирку внести кусочек гранулированного олова и наблюдать выпадение на его поверхности красноватого налёта меди.

Получить комплексное соединение меди, для чего поместить в пробирку 15-16 капель раствора сульфата меди и по каплям добавлять 25%-ный раствор аммиака. Наблюдать растворение выпавшего вначале осадка основного сульфата меди и изменение цвета раствора при образовании комплексного сульфата тетраамминмеди (II). Полученный раствор разделить в 2 пробирки и провести те же два опыта, которые были проделаны с раствором медного купороса. Выпадает ли осадок при добавлении хлорида бария? Выделяется ли медь на грануле олова?

Написать уравнения всех приведённых реакций. Есть ли различие в поведении сульфата меди и комплексной соли по отношению к каждому добавленному реактиву? Учитывая, что данные по мольной электропроводности раствора комплексного соединения указывают на диссоциацию его на 2 иона, написать его координационную формулу и уравнение электролитической диссоциации.

Опыт 2 Анионные комплексы

Тетраиодомеркурат (II) калия

Выполнение работы. В две пробирки внести 2-3 капли раствора нитрата ртути (II). Одну пробирку оставить в качестве контрольной, в другую добавить раствор иодида калия до полного растворения образующегося вначале оранжевого осадка иодида ртути (II). Испытать растворы в обеих пробирках на присутствие ионов Hg^{2+} , добавив в каждую пробирку по 2 капли раствора гидроксида натрия. Из какого раствора выпадает желтый осадок оксида ртути (II). Почему во второй пробирке при действии щелочи осадок не выпадает?

Написать уравнения проведенных реакций: образования иодида ртути (II), взаимодействия иодида ртути с избытком иодида калия (КЧ иона Hg^{2+} равно 4). Написать уравнения электролитической диссоциации нитрата ртути (II) и полученной комплексной соли – тетраиодомеркурата (II) калия $K_2[HgI_4]$.

Гидроксокомплексы

Выполнение работы. В 3 пробирки поместить отдельно растворы солей цинка, хрома (III) и алюминия и в каждую из них добавлять по каплям раствор щёлочи. Наблюдать вначале выпадение осадков, а затем их растворение в избытке щёлочи.

Написать уравнения проделанных реакций, учитывая, что образуются растворимые гидроксокомплексы, содержащие ионы $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$ и $[Al(OH)_6]^{3-}$. Зная, что гидроксиды цинка, хрома и алюминия растворяются также в кислотах, укажите, к какому типу они относятся.

Опыт 3 Катионные комплексы

Комплексное основание никеля

Выполнение работы. Получить осадок гидроксида никеля (II), внеся в пробирку 3-4 капли раствора сульфата никеля и такой же объём раствора гидроксида натрия. Полоской фильтровальной бумаги удалить жидкую фазу. К осадку добавить 5-6 капель 25%-ного раствора аммиака. Что происходит? Сравнить окраску ионов Ni^{2+} в растворе сульфата никеля с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

Написать уравнения реакций: образования гидроксида никеля (II), взаимодействия гидроксида никеля: аммиаком и уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания (КЧ никеля принять равным шести). Какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ обосновать.

Опыт 4 Комплексные соединения в реакциях обмена

Взаимодействие тетрароданомеркурата (II) аммония с солью кобальта

Выполнение работы. Приготовить раствор тетрароданомеркурата (II) аммония. Для этого в пробирку внести 3-4 капли раствора нитрата ртути (II) и добавить насыщенный раствор роданида аммония до полного растворения выпадающего вначале осадка роданида ртути.

В другую пробирку внести 4-5 капель раствора нитрата кобальта и добавить такой же объём полученного раствора тетрароданомеркурата (II) аммония. Для ускорения образования осадка слегка встряхивать пробирку. Отметить цвет образующегося осадка тетрароданомеркурата (II) кобальта.

Написать уравнения реакций:

- а) образования роданида ртути;
- б) взаимодействия роданида ртути с избытком роданида аммония, учитывая, что при этом получается комплексная соль, в которой КЧ ртути равно 4;
- в) молекулярное и ионное уравнения реакции образования тетрароданомеркурата (II) кобальта.

Взаимодействие гексацианоферрата (II) калия с сульфатом меди

Выполнение работы. В пробирку к 4-5 каплям раствора сульфата меди добавить такой же объём раствора комплексной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметить цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата меди. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции.

Опыт 5 Комплексные соединения в ОВР

Восстановление гексацианоферрата (III) калия

Выполнение работы. В пробирку внести 8-10 капель 0,1н раствора иодида калия, 6-8 капель 2н раствора хлороводородной кислоты и 5-6 капель

бензола. Отметить, что бензол остаётся бесцветным. Добавить один микрошпатель кристаллов комплексной соли железа (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ и перемешать раствор стеклянной палочкой. По изменению окраски бензола убедиться в выделении свободного иода.

Написать уравнение реакции взаимодействия гексацианоферрата (III) калия с иодидом калия, учитывая, что $K_3[Fe(CN)_6]$ переходит при этом в $K_4[Fe(CN)_6]$ (кислоту в уравнение реакции не вводить). Указать окислитель и восстановитель.

Окисление гексацианоферрата (II) калия

Выполнение работы. Поместить в пробирку 4—5 капель раствора перманганата калия, подкислить 2н серной кислотой и добавлять по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до обесцвечивания раствора.

Написать уравнение реакции, учитывая, что комплекс железа (II) переходит в комплекс железа (III) с тем же КЧ, а перманганат калия в кислой среде восстанавливается до сульфата марганца (II).

Опыт 6 Прочность комплексных ионов. Разрушение комплексов

Сравнительная устойчивость роданидного комплекса кобальта в воде и в спирте

Выполнение работы. Получить в пробирке тетрароданокобальтат (II) аммония, добавляя к 2-3 каплям насыщенного раствора хлорида кобальта (II) 8-10 капель насыщенного раствора роданида аммония. Наблюдать появление лиловой окраски комплексного соединения. Разделить раствор на 2 пробирки; в одну из них добавить амиловый спирт, в другую - 10 капель воды. Как изменяется окраска в каждой пробирке?

Написать уравнения реакций: образования комплексного соединения, его диссоциации и диссоциации комплексного иона. В воде или в спирте диссоциация комплексного иона протекает полнее? Чем это объясняется?

Сравнительная характеристика устойчивости комплексных ионов

Выполнение работы. Налейте в 2 пробирки по 2мл раствора сульфата меди, добавьте в первую пробирку несколько капель концентрированной соляной кислоты, во вторую — концентрированный раствор аммиака. Отметьте изменение цвета растворов. Запишите уравнения реакций образования комплексных ионов $[CuCl_4]^{2-}$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Добавьте к полученным растворам воды. В какой пробирке происходит изменение цвета? Почему разбавленная водой способствует появлению голубой окраски только в растворе хлоридных комплексов меди? Сделайте вывод на основании значений констант нестойкости.

Разрушение комплекса при осаждении комплексообразователя

Выполнение работы. В 2 пробирки с раствором сульфата меди добавить: в одну раствор оксалата аммония, в другую - сульфида аммония. Написать уравнения реакций и отметить цвета выпавших осадков. В двух

других пробирках получить комплексное соединение меди, добавив к 4-5 каплям 1н раствора сульфата меди раствор аммиака до растворения выпадающего вначале осадка основной соли меди. Отметить цвет полученного комплексного соединения. Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата меди с аммиаком, учитывая, что КЧ меди равно четырём. Испытать действие растворов оксалата аммония и сульфида аммония на полученный раствор комплексной соли меди. От действия какого реактива выпадает осадок? На присутствие каких ионов в растворе комплексной соли указывает появление этого осадка? Добавить в пробирку, где выпал осадок, ещё 6-7 капель того же реактива и для ускорения коагуляции поместить пробирку в водяную баню, нагретую до кипения. Сохранилась ли в растворе окраска комплекса меди?

Описать наблюдаемые явления. Ответить на поставленные по ходу работы вопросы. Написать уравнения проделанных реакций, уравнение электролитической диссоциации комплексной соли меди и её комплексного иона. Как влияет добавление сульфида аммония на диссоциацию комплексного иона? Сравнить по таблице произведения растворимости соответствующих солей меди и объяснить, почему одна из них не выпадает в осадок из комплексного соединения.

Опыт 7 Двойные соли

Выполнение работы. В трёх пробирках приготовить раствор двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соли Мора), внеся в каждую по 6-8 капель воды и по одному микрошпателью соли. В одну пробирку к раствору соли Мора добавить 5-6 капель раствора сульфида аммония, в другую - столько же раствора хлорида бария. Выпавший чёрный осадок представляет собой сульфид железа (II). Отметить цвет осадков и написать ионные уравнения реакций их образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции?

В третью пробирку добавить 7-8 капель 2н раствора гидроксида натрия и, укрепив в штативе, опустить её в водяную баню, нагретую почти до кипения. Поддержать над пробиркой красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски лакмуса и по запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Написать ионное уравнение протекающей реакции его образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывает эта реакция?

Учитывая результаты опыта, написать уравнение электролитической диссоциации соли Мора.

Проверить действием раствора сульфида аммония, обнаруживаются ли ионы Fe^{2+} в растворе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдается ли выпадение чёрного осадка FeS ? Почему?

Описать наблюдаемые явления. Ответить на вопросы, поставленные по ходу работы, и написать уравнения соответствующих реакций. Написать уравнение электролитической диссоциации $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Чем отличается

электролитическая диссоциация двойной соли от диссоциации соли, содержащей устойчивый комплексный ион?

Контрольные вопросы и задачи

- 1 Что называют комплексом? Какие виды комплексов вы знаете?
- 2 Что такое комплексообразователь?
- 3 Что такое лиганды? Какие виды лигандов вы знаете?
- 4 По какому механизму осуществляется химическая связь между комплексообразователем и лигандами?

5 Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях и привести их названия:

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| а) $K[AuBr_4]$ | е) $K[PtNH_3Cl_5]$ |
| б) $K_2[Cd(CN)_4]$ | ж) $H[Co(H_2O)_2(CN)_4]$ |
| в) $Ca[ZrF_6]$ | з) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ |
| г) $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ | и) $Na_2[FeNO(CN)_5]$ |
| д) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ | к) $K[Cr(SO_4)_2]$ |

6 Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений с приведенным катионом или анионом:

- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| а) $[Bi^{+3}I_4]$ | е) $[Co^{+3}(NH_3)_2(NO_2)_4]$ |
| б) $[Cr^{+3}(NH_3)_5Cl]$ | ж) $[Cr^{+3}(H_2O)_4Cl_2]$ |
| в) $[Zr^{+4}(OH)_6]$ | з) $[Ag^+(CN)_2]$ |
| г) $[Fe^{+3}F_6]$ | и) $[Hg^{+2}(SCN)_4]$ |
| д) $[Pd^{+2}(NH_3)_2(CN)_2]$ | к) $[Fe^{+3}(H_2O)_5Br]$ |

7 Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений:

- а) дицианоаргенат калия;
- б) гексанитрокобальтат (III) калия;
- в) хлорид гексаамминникеля (II);
- г) гексацианохромат (III) натрия;
- д) бромид гексаамминнобальта (III);
- е) сульфат тетраамминкарбонатохрома (III).

8 Какие соединения называют амминокомплексами, аквакомплексами, ацидокомплексами?

9 Что называют первичной и вторичной диссоциацией комплексного соединения?

10 Как называется величина определяющая устойчивость комплексного иона?

11 Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,1M растворе $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, содержащем в избытке 1 моль/л NH_3 .

Ответ: $9,3 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

13 Работа 12 Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы: Ознакомление с окислительно-восстановительными свойствами металлов, неметаллов и их соединений. Освоение методики составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительные реакции принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций. Так, получение чистых металлов, серной кислоты, производство пластмасс, медикаментов и других веществ было бы невозможно без использования окислительно-восстановительных реакций.

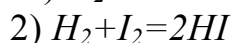
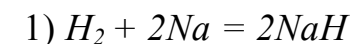
На процессах окисления-восстановления в аналитической химии основаны методы объемного анализа: перманганатометрия, иодометрия, бромометрия и др.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) - это реакции, протекающие с переходом электронов от одних частиц (атомов, ионов, молекул) к другим.

Частицы, к которым переходят электроны, называются окислителем.

Частицы, от которых переходят электроны, называются восстановителем.

Например, в реакциях:



В первой реакции окислителем является водород, восстановителем - натрий. Во втором случае окислителем является йод, а восстановителем - водород.

Для определения числа электронов, теряемых или приобретаемых реагентами, участвующими в реакции введено понятие окислительного числа (ОЧ) или степень окисления (СО) атома элемента в данной молекуле.

ОЧ - условный электрический заряд атома элемента, который он может приобрести в том случае, если все его связи считать ионными.

У атомов элементов, находящихся в свободном состоянии, степени окисления равны «0».

Не следует отождествлять СО элемента с его валентностью.

Валентность - это число, показывающее, сколько связей образовано элементом в данной молекуле.

Например, в молекуле азота N_2 $N \equiv N$ валентность равна 3, а степень окисления = 0.

Для определения (СО) элементов в разных соединениях следует знать:

1) СО кислорода почти во всех соединениях (кроме пероксидов, например, H_2O_2) равна минус двум, в H_2O_2 СО кислорода равна минус единице;

2) степень окисления водорода почти во всех соединениях равна + 1 (кроме гидридов металлов, например, NaH , где она равна минус единица);

3) в простых неполярных молекулах, например, Cl_2 , I_2 , H_2 , CO равна нулю;

4) у элементов в свободном состоянии, например, всех металлов, серы, фосфора, O_2 равно нулю;

5) алгебраическая сумма CO элементов всякой молекулы с учетом числа атомов равно нулю.

Учитывая это положение легко найти CO одного элемента, если известны CO остальных элементов, входящих в состав данной молекулы. Для этого нужно решить простое уравнение. Например: Найти CO серы в молекуле $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Составляем для этой молекулы следующее уравнение:

$$x \cdot 2 + 1 \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = 0,$$

где x - CO серы в данной молекуле;

2 - число атомов серы в данной молекуле;

1 - CO водорода;

2 - число атомов водорода;

(-2) - CO кислорода;

7 - число атомов кислорода.

Решая уравнение с одним неизвестным, получим $x=6$. Следовательно, CO серы в данной молекуле равна +6.

Чтобы составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо определить вещество-окислитель и вещество-восстановитель.

Положение элемента в периодической системе Д.И. Менделеева помогает ответить на этот вопрос.

1) К типичным элементам восстановителям могут быть отнесены:

- нейтральные атомы, на внешнем энергетическом уровне которых имеется от 1 до 3 электронов (s , d и f элементы);

- отрицательно заряженные ионы неметаллов;

- положительно заряженные ионы металлов в низших степенях окисления (As^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Cr^3 , Cu^+ , Mn^{2+});

- сложные ионы и молекулы, содержащиеся в состоянии промежуточной степени окисления (SO_3^{2-} , NO_2^- , AsO_3^{3-} и др.)

2) К типичным окислителям относят:

- нейтральные атомы и молекулы неметаллов (F_2 , Cl_2 , O_2 и др.), которые характеризуются большим значением электроотрицательности.

- положительно заряженные ионы металлов. Наибольшие окислительные свойства проявляют ионы в высшей степени окисления (Fe^{3+} , Sn^{4+} , Si^{2+} и др.)

- сложные ионы и молекулы, содержащие атомы металла в состоянии высшей степени окисления (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BiO_3^- и т.д.), которые в процессе ОВР стремятся понизить свою CO .

3) Вещества, проявляющие окислительные и восстановительные свойства

- это соединения, в состав которых входят атомы в промежуточных CO .

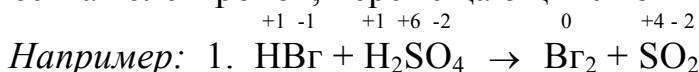
(H₂SO₃, HNO₂, H₂O₂ и др., из простых веществ - все неметаллы, кроме фтора и кислорода).

Окислительно-восстановительные реакции могут протекать в различных средах: в кислой (избыток H⁺), в нейтральной (H₂O) и щелочной (избыток OH⁻).

В зависимости от среды изменяется характер реакции между одними и теми же веществами. Для создания кислой среды в систему вводят серную кислоту (азотную и соляную применяют редко, так как первая - сама сильный окислитель, вторая - способна окисляться). Для создания щелочной среды обычно используют KOH или NaOH. Нейтральная среда создается молекулами воды.

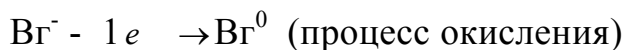
При составлении окислительно-восстановительных реакций применяют два метода: метод электронного баланса и ионно-электронный метод.

Метод электронного баланса основан на определении общего количества электронов, перемещающихся от восстановителя к окислителю.



а) определяем СО всех элементов до и после реакции;

б) записываем схему перемещения электронов в виде электронного уравнения:

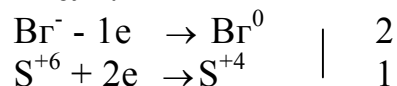


Процесс отдачи электронов атомом, молекулой, ионом называется процессом окисления. Частица, отдающая электроны, называется восстановителем. Восстановитель в ходе реакции повышает свою степень окисления.

Процесс принятия электронов атомом, молекулой, ионом называется восстановлением. Частица, принимающая электроны, называется окислителем. Окислитель в процессе реакции понижает степень окисления.

Следовательно, в нашем примере Br⁻ - восстановитель, S⁺⁶ – окислитель;

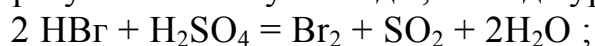
в) так как количество отданных электронов восстановителем и принятых окислителем должно быть одинаково, то подбираем множители для окислителя и восстановителя:



Из баланса вытекает, что на каждый атом серы приходится два иона брома. Следовательно с одной молекулой H₂SO₄ реагирует две молекулы HBr. Эти цифры проставляем перед соответствующими молекулами как коэффициенты:

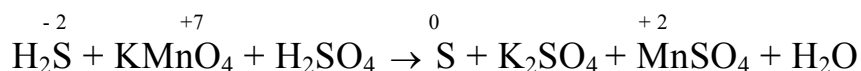


г) затем сравниваем левую и правую части схемы реакции и видим, что в левой части имеется 4 атома водорода и 4 атомов кислорода, которые в результате реакции образуют 2 молекулы воды, и тогда уравнение примет вид:

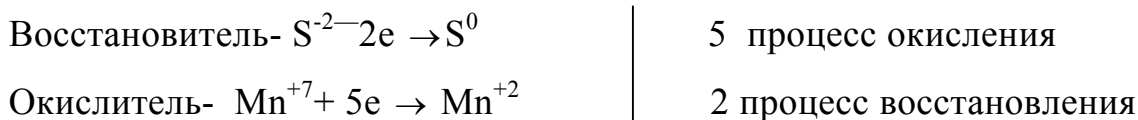


д) правильность составленной ОВР проверяем путем подсчета атомов кислорода в обеих частях уравнения, затем стрелку заменяем на знак равенства.

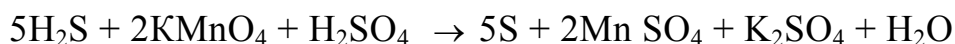
Пример 2 - Реакция идет в кислой среде:



Находим восстановитель и окислитель.



Далее расставляем коэффициенты:



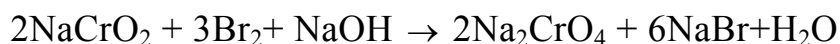
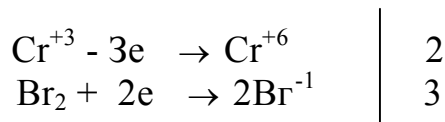
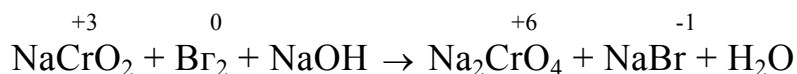
Затем уравниваются числа атомов тех элементов, которые имеют постоянное окислительное число. Это касается щелочных и щелочно-земельных металлов, т.е. ионов калия. Далее определяется коэффициент перед кислотой. Для этого подсчитывается число кислотных остатков в правой части уравнения и из него вычитается число кислотных остатков в левой части не учитывая молекулу среды, т.е. это $3 - 0 = 3$. Это и будет коэффициент для молекул в левой части.

Затем определяют число молекул воды. Для этого подсчитывается число атомов водорода в левой части уравнения. Их равно 16, отсюда следует, что после реакции образуется 8 молекул воды.



Пример 3 - Реакция ОВР в щелочной среде.

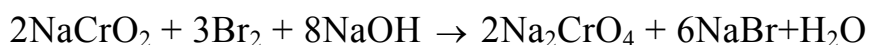
В щелочной среде подбор коэффициентов осуществляется также:



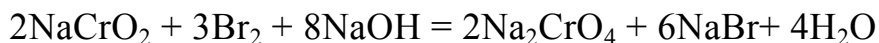
Коэффициент перед молекулой основания находят как разницу между числом ионов металла Na, входящих в состав молекулы щелочи и числом тех

же ионов (если они имеются), входящих в состав молекул окислителя и восстановителя. В нашем примере это $10 - 2 = 8$.

Следовательно, перед молекулой щелочи ставится коэффициент 8.



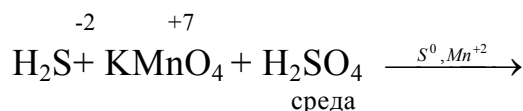
По числу атомов водорода в левой части находят коэффициент перед водой.



Правильность составленного уравнения проверяем путем подсчета атомов кислорода в обеих частях уравнения.

Ионно-электронный метод составления ОВР основан на составлении ионных уравнений для процесса окисления восстановителя и процесса восстановления окислителя с последующим суммированием их в общее ионное уравнение.

Пример 1 -



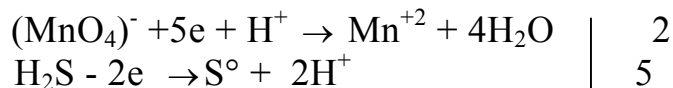
Чтобы правильно составить полуреакции окислителя и восстановителя, необходимо определить влияние среды окислительно-восстановительные свойства перманганата калия:

- в кислой среде $(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4)^-$ перейдет в Mn^{2+} , т.е. образует ион типичного металла;

- в щелочной среде образуется ион $(\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$;

- в нейтральной среде образуется Mn^{+4}O_2 .

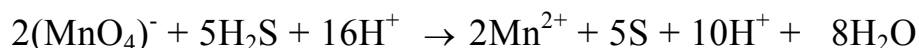
а) Составляем ионное уравнение в кислой среде:



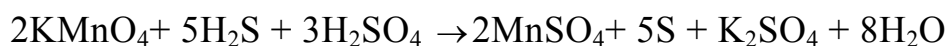
При составлении ионного уравнения восстановления окислителя ионы водорода берем из среды (H_2SO_4).

В кислой среде ионы кислорода с ионами водорода среды образуют воду. На четыре иона кислорода потребуется восемь ионов водорода.

Затем суммируем ионные уравнения в общее и сокращаем число ионов водорода до и после реакции на 10 и получим:

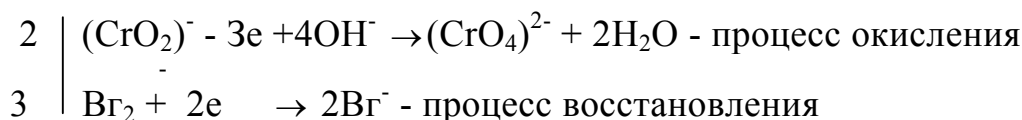
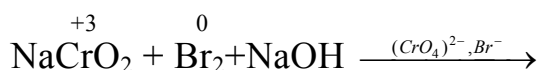


Из ионного уравнения составляем молекулярное:



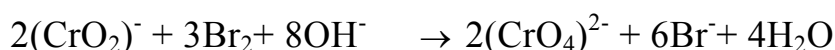
Правило: в кислой среде все ионы типичных металлов (K^+ , Mn^{2+}) приобретают кислотные остатки среды, образуя средние соли;

б) в щелочной среде образуется вода:

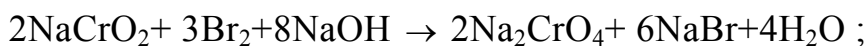


При образовании кислотного остатка $(\text{CrO}_4)^{2-}$ потребуется еще 2 атома кислорода. Их возьмем из удвоенного количества гидроксогрупп. Два атома кислорода пойдут на образование кислотного остатка $(\text{CrO}_4)^{2-}$, а два на образование 2^x молекул воды.

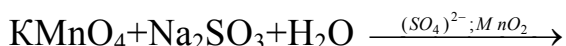
Суммируем ионные уравнения в общее ионное уравнение:



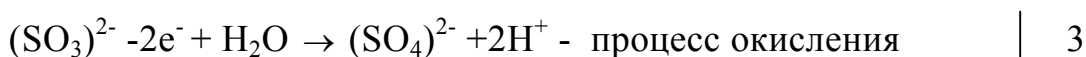
из ионного составляем молекулярное:



в) в нейтральной среде ОВР протекают в присутствии молекул воды. В результате реакции образуется основание:

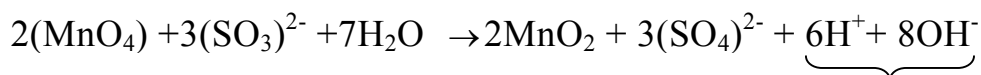


из кислотного остатка образуется нейтральная молекула MnO_2 и освобождается 2 иона кислорода, которые с молекулами воды образуют гидроксогруппы:



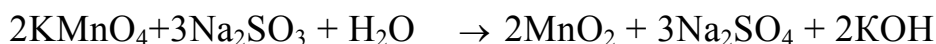
при недостатке атомов кислорода в нейтральной среде их берут из молекул воды H_2O .

Составляем полное ионное уравнение:





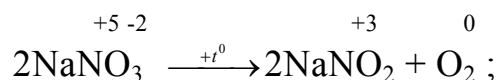
сокращаем молекулы воды до и после ОВР и из ионного уравнения составляем полное молекулярное:



Все окислительно-восстановительные реакции можно классифицировать на:

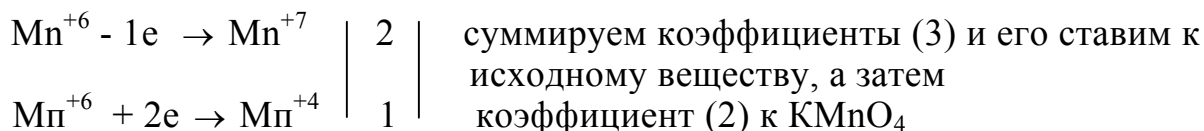
1) реакции межмолекулярного окисления-восстановления, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных молекулах. К таким относятся все рассмотренные выше реакции;

2) реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. В таких реакциях окислитель и восстановитель входят в состав одной молекулы вещества.



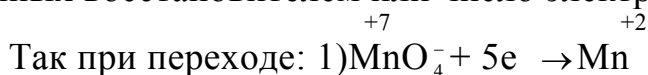
3) реакции диспропорционирования.

В таких процессах происходит одновременное уменьшения и увеличение степени окисления атомов одного и того же элемента:

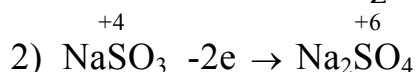


Эквивалентом окислителя (восстановителя) называется такое его количество, которое, восстанавливаясь (окисляясь), присоединяет (высвобождает) 1 моль электронов.

В соответствии с этим молярная масса эквивалента окислителя (восстановителя) равна его молярной массе деленной на число электронов, отданных восстановителем или число электронов принятых окислителем.



$$M(1/z \text{ KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{z} = \frac{158,4 \text{ г/моль}}{5} = 31,61 \text{ г/моль}$$



$$M(1/z \text{ Na}_2\text{SO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{2} = \frac{125,8 \text{ г/моль}}{2} = 62,9 \text{ г/моль}$$

Вероятность протекания ОВР определяется по окислительно-восстановительному потенциалу любого восстановителя и его окисленной формы и любого окислителя и его восстановленной формы.

Для каждой пары ОВ-потенциалы определяются относительно постоянной величины потенциала сравнения водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю. ОВ-потенциал для любой пары определяют при стандартных условиях, т.е. $t\text{ }^{\circ}\text{C} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (соли) = 1 моль/л. Чем меньше потенциал пары, тем больше его восстановительные свойства. Чем больше потенциал пары, тем больше его окислительные свойства.

Окислительно-восстановительная реакция возможна при условии, когда потенциал окислителя больше потенциала восстановителя, так $E^{\circ}(\text{MnO}_4)^{-} / \text{Mn}^{2+} = +1,52\text{ В}$; $E^{\circ}(\text{SO}_4)^{2-} / (\text{SO}_3)^{2-} = +0,22\text{ В}$.

Опыт 1 Восстановительные свойства металлов

В стакан с водой внести 1-2 капли фенолфталеина и прикрывая стакан стеклянной пластинкой (в целях безопасности) бросить в него кусочек металлического натрия (опыт демонстрационный).

В две пробирки внесите 14-15 капель растворов: в первую - сульфата меди (II), во вторую - сульфата цинка. В обе пробирки опустите по кусочку железа. Почему в растворе сульфата меди через 2-3 минуты на поверхности железа появился красный налет? Добавьте в эту пробирку 2-3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Интенсивное посинение раствора указывает на появление в растворе Fe^{2+} - ионов. Во вторую пробирку добавить $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Происходит ли взаимодействие железа с сульфатом цинка?

Напишите уравнения происходящих реакций.

Окислительные или восстановительные свойства проявляют натрий и железо при взаимодействии натрия с водой и железа с сульфатом меди? Почему железо не вытесняет цинк из раствора сульфата цинка?

Объясните, почему в свободном состоянии металлы не могут быть окислителями?

Опыт 2 Окислительные и восстановительные свойства молекулярных галогенов

Внести в две пробирки по 3-4 капли йодной воды. В первую пробирку добавить несколько капель хлорной воды, во вторую - сероводородной воды.

Что происходит с окраской растворов в обеих пробирках?

Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что в первом случае образуются хлороводородная и йодоводородная (HIO_3) кислоты; во втором случае помутнение раствора вызвано выделением коллоидной серы.

Определите окислительно-восстановительные свойства галогенов в этих реакциях. Составьте ОВ-реакции.

Опыт 3 Окислительно-восстановительные свойства атомов элементов в промежуточных степенях окисления

В первую пробирку с раствором дихрома калия $K_2Cr_2O_7$ и во вторую с раствором сульфида натрия Na_2S внесите по две капли 2н раствора серной кислоты и по микрошпателю сульфита натрия Na_2SO_3 .

Как изменилась окраска в первой пробирке? Какие свойства в ОВР проявляют $K_2Cr_2O_7$, Na_2S и Na_2SO_3 ? Напишите уравнения проведенных реакций.

Опыт 4 Влияние pH среды на характер восстановления перманганата калия

В три пробирки внесите по 3-4 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавьте 2-3 капли 2н серной кислоты, во вторую - 2-3 капли раствора щелочи, в третью 2-3 капли воды. Во все три пробирки внесите немного кристаллического сульфита натрия и перемешайте содержимое пробирок, слегка встряхнув их.

Отметьте изменение окраски раствора во всех трех пробирках. Составьте уравнения ОВР. До какой степени окисления восстанавливается перманганат калия в растворах с разным pH ?

Опыт 5 Разложение дихромата аммония, (демонстрационный) (реакция внутримолекулярного окисления-восстановления)

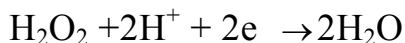
На асбестовую сетку поместить горкой несколько микрошпателей кристаллического дихромата аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$. В вершину горки вставить зажженную спичку. Через несколько секунд наблюдать бурное разложение соли. Составьте уравнение ОВР.

Опыт 6 Окислительные и восстановительные свойства пероксидов

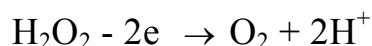
а) диспропорционирование пероксида водорода.

В пробирку с несколькими каплями пероксида водорода прибавить 2н раствор серной кислоты. Какой газ выделяется?

Составьте схему реакции диспропорционирования пероксида водорода с образованием кислорода и воды. Для реакции восстановления пероксида водорода (H_2O_2 - окислитель):



Для реакции окисления пероксида водорода (H_2O_2 - восстановитель):

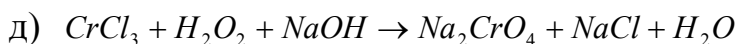
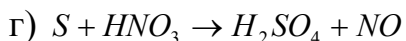
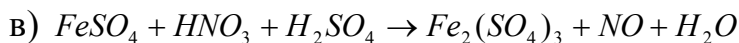
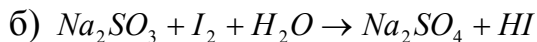
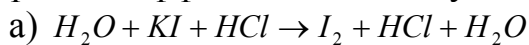


б) взаимодействие пероксида водорода с иодидом калия.

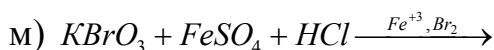
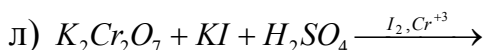
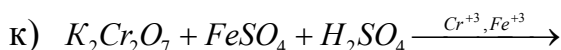
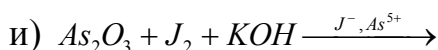
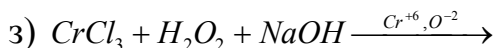
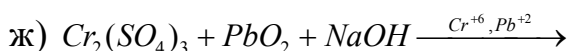
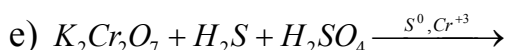
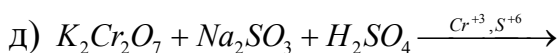
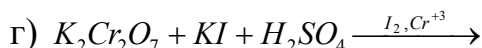
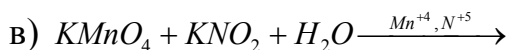
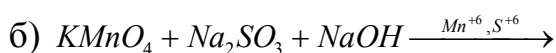
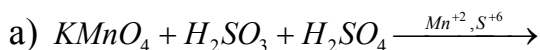
К раствору йодида калия, подкисленному серной кислотой, прибавить 1-2 капли раствора пероксида водорода. Для какого вещества характерна появившаяся окраска раствора? Напишите уравнения реакций. Окислителем или восстановителем является в ней пероксид водорода?

Контрольные вопросы и задачи

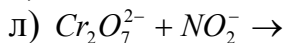
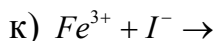
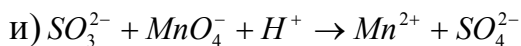
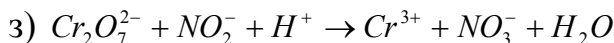
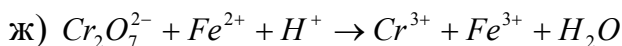
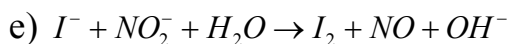
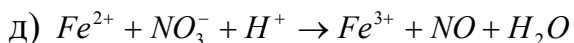
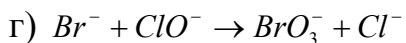
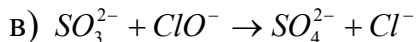
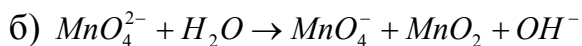
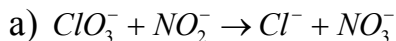
1 Определите степени окисления, окислитель и восстановитель, подберите коэффициенты в следующих реакциях окисления-восстановления:

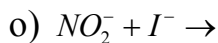
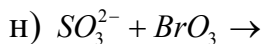
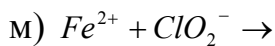


2 Используя ионно-электронный метод составить уравнения ОВР. Определить: возможность ОВР, окислитель, восстановитель, степени окисления, тип ОВР, $M(\frac{1}{z})$ окислителя и восстановителя:



3 По данным схемам составьте электронно-ионные уравнения, подберите коэффициенты и напишите полные уравнения в молекулярной форме:





4 Сколько граммов кристаллического $KMnO_4$ следует взять для приготовления 1л 0,02н раствора $KMnO_4$, предназначенного для окислительно-восстановительного титрования в кислой среде.

Ответ: 0,63 г.

5 На титрование 20 мл раствора, содержащего сульфата железа (II), пошло 16 мл 0,5н раствора перманганата калия. Вычислите $C(\frac{1}{z}KMnO_4)$ и титр раствора сульфата железа.

Ответ: $C(\frac{1}{z}KMnO_4)=0,4\text{моль/л}$, $T(FeSO_4)=0,0608 \text{ г/мл}$

6 Какой объем раствора дихромата калия, содержащего 14,7г $K_2Cr_2O_7$ в 1л, необходим для окисления 2л децимолярного раствора сероводорода в присутствии разбавленной серной кислоты?

Ответ: 1,33л.

7 Сколько эквивалентов иодида калия необходимо для восстановления в кислой среде 1 моля:

а) $K_2Cr_2O_7$; б) $KMnO_4$?

Ответ: а) 6; б) 5.

8 Какую массу сероводорода можно окислить до свободной серы одним граммом иода?

Ответ: 0,134 г.

9 Какую массу сульфата железа (II) можно окислить в кислой среде с помощью 20 мл 0,1н раствора перманганата калия.

10 Сколько граммов $FeSO_4$ можно окислить в присутствии серной кислоты с помощью 100 мл 0,25н раствора K_2CrO_4 ?

Ответ: 3,8г.

14 Работа 13 Электродные потенциалы. Гальванические элементы. Электролиз

Цель работы: овладение методикой измерения ЭДС гальванических элементов и изучение процессов, протекающих на электродах при электролизе водных растворов электролитов.

При погружении металла в раствор электролита на границе раздела металл - раствор возникает разность потенциалов, называемая электродным потенциалом. При этом (менее активные) металлы заряжаются положительно, а другие (более активные), наоборот, отрицательно. Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, концентрации и активности его ионов в растворе и температуры. Эта зависимость определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (30)$$

где E - электродный потенциал металла, В;

a - активность ионов металла;

E^0 - стандартный электродный потенциал, В;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,316 Дж/(моль · К);

T - температура, 298 К;

n - заряд иона металла, Me^{n+} ;

F - число Фарадея, равное 96485 Кл/моль.

Приняв температуру равной 25 °С и подставив в данное уравнение все константы умножив на 2,3 (для перехода от натуральных логарифмов к десятичным), получим:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a$$

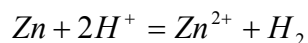
Измерить величину потенциала отдельного электрода невозможно. Поэтому электродные потенциалы измеряют путем сопоставления с потенциалом принятого для сравнения электрода. Для этого применяют стандартный водородный электрод, величину потенциала которого условно принимают за нуль.

Если пластинку металла, погрузить в раствор его соли с активностью ионов, равной единице ($C(Me^{n+}) = 1$ моль/л) при температуре 25 °С и соединить ее проводником первого рода с водородным электродом, получим цепь гальванического элемента, электродвижущую силу которого легко измерить. Это будет величина стандартного электродного потенциала данного металла E^0 .

Так, если в качестве электрода взять цинк и соединить его со стандартным водородным электродом, то схему гальванического элемента можно записать:

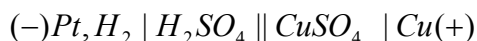


В таком элементе осуществляется реакция:



Стандартный электродный потенциал цинкового электрода равен $E^0_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,76$ В.

Если в качестве электрода взять медь при тех же условиях в сочетании со стандартным водородным электродом получим гальванический элемент:



Его э.д.с., а следовательно и стандартный электродный потенциал равны +0,34 в. В этом случае протекает реакция:



Электродный потенциал любого металла при нестандартных условиях определяется по формуле Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}}, \quad (31)$$

где E^0 - нормальный или стандартный потенциал данного металла, В;
 n - число электронов, которое передает металл при переходе в раствор, (не);

$C_{Me^{n+}}$ - концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Например, рассчитаем потенциал цинкового электрода при концентрации ионов цинка 0,001 моль/л:

$$E_{Zn^{2+}/Zn^0} = E^0_{Zn^{2+}/Zn^0} + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,85 \text{ В.}$$

Таким образом потенциал металлического электрода, главным образом зависит от концентрации его ионов в растворе. В гальваническую цепь могут входить газовые электроды, например водородный и кислородный.

Потенциал газового водородного электрода рассчитывается также по формуле Нерста:

$$E_{2H^+/H_2^0} = E^0_{2H^+/H_2^0} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(H^+)}{P(H_2^0)},$$

где E^0 - нормальный или стандартный потенциал водородного электрода равный нулю (0);

$C(H^+)$ - концентрация ионов водорода в растворе, моль/л;

$P(H_2^0)$ - парциальное давление водорода, величина по закону Генри, пропорциональная концентрации водорода, растворенного в жидкости, кПа;

n - число электронов, которое отдает молекула водорода при окислении, (ne).

Когда два электрода имеют разные потенциалы, между ними возникает ЭДС равная разности потенциалов окислителя и восстановителя.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}} \quad \text{или} \quad \text{ЭДС} = E_K - E_A,$$

где E_K - потенциал катода, В;

E_A - потенциал анода, В.

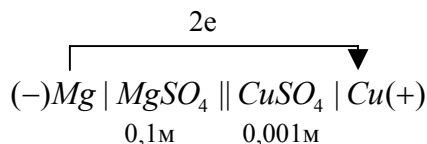
Анодом гальванической цепи всегда является электрод более активный, с меньшим потенциалом, на аноде происходит процесс окисления, т.е. отдача электронов.

Катодом всегда является электрод менее активный, с большим потенциалом. На катоде происходит процесс восстановления, т.е. процесс присоединения электронов.

Зная величину стандартных электродных потенциалов и используя уравнение Нернста, можно вычислить ЭДС гальванических элементов при различных концентрациях электролитов (приложение Б, таблица Б.12).

Пример 1 - Составить схему гальванического элемента, в котором медная и магниевая пластинки опущены в растворы своих солей, если концентрация катиона у анода 0,1 моль/л, а у катода 0,001 моль/л.

Решение. Схема гальванического элемента:

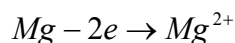


Стандартные электродные потенциалы будут равны:

$$E^0_{Mg^{2+}/Mg^0} = -2,38 \text{ В}; \quad E^0_{Cu^{2+}/Cu^0} = + 0,34 \text{ В}.$$

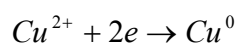
Следовательно, анодом будет магниевый электрод, катодом – медный.

На электроде из магния происходит окисление атомов магния в ионы (растворение магния):

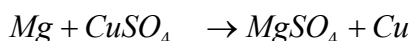
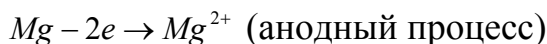


Электроны поступают во внешнюю цепь. Значит, магний источник электронов.

На медном электроде, происходит восстановление ионов металла из раствора в атомы, которые осаждаются на электроде.



Одновременно часть ионов SO_4^{2-} переходит в раствор через пористую перегородку в сосуд с раствором $MgSO_4$. Суммарное уравнение процесса:



Магнийевый электрод – источник электронов, поступающих во внешнюю цепь принято считать анодом (-) в гальванической цепи, а медный электрод – катодом (+).

Исходя из уравнения Нернста определим электродные потенциалы магниевого и медного электродов:

$$E_{Mg^{2+}/Mg^0} = E^0_{Mg^{2+}/Mg^0} + \frac{0,059}{n} \lg C(Mg^{2+}) = -2,38 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -2,38 + 0,029(-1) = -2,41 \text{ В.}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^0} + \frac{0,059}{n} \lg C(Cu^{2+}) = +0,34 + 0,029(-3) = +0,25 \text{ В.}$$

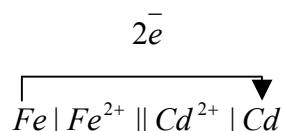
Рассчитаем ЭДС гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ок-ля(к)}} - E_{\text{восс-ния(А)}} = E_{Cu^{2+}/Cu^0} - E_{Mg^{2+}/Mg^0} = +0,25 - (-2,41) = 2,66 \text{ В.}$$

Пример 2 - Исходя из величины стандартных электродных потенциалов и значения энергии Гиббса ΔG_{298}^0 , укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить следующую реакцию: $Fe^0 + Cd^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cd^0$

Решение. Составляем схему гальванического элемента: отрицательным (анодом) будет железный электрод, положительным (катодом) – кадмиевый.

Схема гальванического элемента:



Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, определяем ЭДС гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ок-ля(к)}} - E_{\text{восс-ния(А)}} = -0,40 - (-0,44) = 0,04 \text{ В.}$$

Изменение величины энергии Гиббса с величиной ЭДС связано соотношением:

$$\Delta G_{298}^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E, \quad (32)$$

где ΔG_{298}^0 -изменение величины энергии Гиббса, кДж/моль;

n - число электронов, принимающих участие в реакции, ($n e^-$);

F - число Фарадея, 96485 Кл/моль;

ΔE - ЭДС гальванического элемента, В.

$$\Delta G_{298}^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0,04 = -7719 \text{ кДж / моль}$$

Так как $\Delta G^0 < 0$, а $\Delta E > 0$, следовательно, данную реакцию можно осуществить в гальваническом элементе. Реакция в прямом направлении идет самопроизвольно.

Электролиз

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах, при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

Химическая реакция на электродах протекает за счет электрической энергии от внешнего источника тока.

При электролизе на отрицательно заряженном электроде (катоде) идут процессы восстановления, на положительно заряженном электроде (аноде) проходят реакции окисления.

На характер и течение электродных процессов при электролизе большое влияние оказывают состав электролита, материал электродов и режим электролиза (напряжение, плотность тока, температура и др.).

Электролиз может протекать на инертных (нерастворимых) и растворимых анодах. С учетом ряда стандартных электродных потенциалов металлов возможны три случая протекания восстановительного процесса на катоде:

а) катионы металлов у которых стандартный электродный потенциал больше, чем у водорода (от Cu^{2+} до Pt^{4+}), при электролизе практически полностью восстанавливается на катоде;

б) катионы металлов с малой величиной стандартного электродного потенциала (от Li^+ до Al^{3+}) не восстанавливаются на катоде, вместо них восстанавливаются молекулы воды;

в) катионы металлов, стандартные электродные потенциалы которых меньше, чем у водорода, но больше, чем у алюминия (от Mn^{2+} до H^+), при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Если водный раствор содержит катионы различных металлов, то в первую очередь на катоде восстанавливается ион металла с большей величиной электродного потенциала.

На аноде окисляется частицы с меньшим электродным потенциалом. При этом анионы бескислородных кислот (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- и др.) при их достаточной концентрации окисляются легко. Если же раствор содержит анионы

кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды.

Растворимые аноды

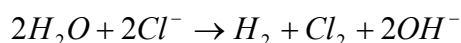
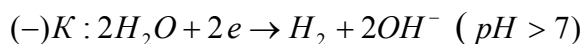
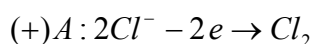
Изготавливаются из меди, серебра, цинка, кадмия, железа, никеля и др. При определенных условиях анод сам окисляется посылая электроны во внешнюю цепь.

Пример 1 - Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида натрия (на угольных электродах. В растворе молекулы диссоциируют на ионы:

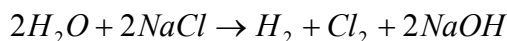


При электролизе катионы Na^+ , H^+ движутся к катоду, а Cl^- и OH^- - к аноду.

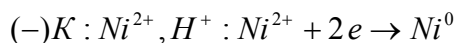
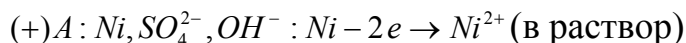
Для восстановления иона Na^+ к катоду надо приложить потенциал, равный -2,71 В, а для восстановления молекул воды – 0,83 В (при $pH = 14$).



или в молекулярной форме:



Пример 2 - Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата никеля с растворимым никелевым анодом.



На аноде будет окисляться сам никелевый электрод, так как у него самый меньший потенциал в сравнении с SO_4^{2-} и OH^- .

Количественная характеристика электролиза основывается на законах Фарадея:

1) масса вещества окисленного на аноде или восстановленного на катоде, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор электролита;

2) массы различных веществ, окисляющихся или восстанавливающихся на электродах при пропускании одного и того же количества электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

При этом 96485 Кл электричества (26,8 ампер·час) выделяют $M(\frac{1}{z}x)$ любого вещества. Это количество электричества называется числом Фарадея.

Оба Закона Фарадея можно выразить общей формулой:

$$m(x) = \frac{M(\frac{1}{z}x) \cdot Q}{F}, \quad Q = it \quad (33)$$

где i - сила тока, в амперах;

t - время, в секундах;

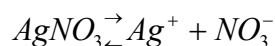
F - число Фарадея.

Масса вещества, окисляющаяся или восстанавливающаяся на электродах при прохождении через электролит 1 Кл электричества называется электрохимическим эквивалентом вещества.

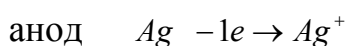
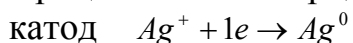
$$E = \frac{M(\frac{1}{z}x)}{96485 \text{ Кл}} \quad (34)$$

Пример 3 - При электролизе водного раствора $AgNO_3$ в течение 50 минут при силе тока 3А на катоде выделилось 9,6 г серебра. Электролиз проводился с растворимым анодом. Напишите уравнения реакций катодного и анодного процессов и определите электрохимический эквивалент серебра в г/Кл и выход по току.

Решение.



Процессы на электродах:



$$M(\frac{1}{z}Ag^+) = 108,0 \text{ г/моль.} \blacktriangleleft$$

Определяем массу серебра, которая выделилась бы теоретически при прохождении через раствор данного количества электричества:

$$m(Ag) = \frac{M(\frac{1}{z}Ag) \cdot it}{F} = \frac{108 \cdot 3 \cdot 50 \cdot 60}{96485} = 10,12$$

Выход по току:

$$\eta = \frac{\text{факт.}}{\text{теор.}} \cdot 100\% = \frac{9,60}{10,1} = 95,4\%$$

Электрохимический эквивалент:

$$E = \frac{M(\frac{1}{z} \text{ Ag})}{96485} = \frac{108,0}{96485} = 0,00112 \text{ з / Кл}$$

Опыт 1 Составление медно-цинкового гальванического элемента. Расчет ЭДС

Гальванический элемент собирают из двух металлических электродов, помещенных в два отдельных стакана, соединенных электролитическим ключом, который представляет собой изогнутую стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром.

Для этого подготовьте две электродные системы, состоящие из металлических пластин (Cu, Zn), погруженных в растворы собственных солей ($0,1\text{M}$ р-р ZnSO_4 , 2M р-р CuSO_4).

В стаканы залейте растворы солей на $2/3$ их объема. Металлические пластины зачистите наждачной бумагой, промойте проточной водой под краном, затем дистиллированной и погрузите в стаканы с раствором соответствующей соли.

Соедините растворы электролитическим ключом, а проводники пластин с гальванометром. По отклонению «светового зайчика» установите наличие тока в цепи вследствие разных значений электродных потенциалов цинка $E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}$ и меди $E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}$.

Запишите схему гальванического элемента, уравнения анодного и катодного процессов. В каком направлении перемещаются электроны во внешнюю цепь? Какие ионы и в каком направлении перемещаются в растворе?

Рассчитайте величину электродных потенциалов медного и цинкового полуэлементов при указанных концентрациях ионов в растворах. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента.

Опыт 2 Образование гальванических пар при химических процессах

Внести в пробирку 5-6 капель 2н серной кислоты и кусочек чистого цинка. Наблюдается ли выделение водорода из кислоты? Коснитесь медной проволокой кусочка цинка в пробирке. Как изменяется интенсивность выделения водорода и на каком из металлов он выделяется? Опустите медную проволоку от цинка и убедитесь, что интенсивность выделения водорода снова изменилась. Укажите направление перехода электронов в паре цинк-медь. Какой металл будет иметь отрицательный заряд и являться катодом для ионов водорода, имеющихся в растворе?

Опишите наблюдаемое явление и ответьте на поставленный вопрос.

Опыт 3 Электролиз раствора сульфата натрия

В электролизер (V-образную стеклянную трубку) налейте раствор сульфата натрия и добавьте по одной капле фенолфталеина в оба колена, опустите в электролизер проводники составленного гальванического элемента (опыт 1). Через пять минут отметьте наблюдаемый эффект. Установите, какой электрод является анодом, какой катодом? Составьте электрохимические реакции протекающие на электродах, сделайте вывод о механизме электролиза солей типа Na_2SO_4 , $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ и т.д.

Опыт 4 Электролиз водных растворов солей с инертными электродами

В электролизер (V-образную стеклянную трубку) налейте на $\frac{3}{4}$ ее объема раствор иодида калия и добавьте по 5-6 капель крахмала и фенолфталеина в каждое колено. Опустите в электролизер графитовые электроды и присоедините их к источнику тока.

Отметьте изменение окраски раствора около катода и анода. Напишите уравнения катодного и анодного процессов. Почему окрасились растворы в катодном и анодном пространствах? Окисление или восстановление иода произошло на аноде?

Опыт 5 Электролиз водных растворов солей с растворимыми анодами

Налейте в электролизер 0,5н раствор сульфата меди, опустите в него графитовые электроды и пропустите через раствор электрический ток. Через несколько минут прекратите электролиз и отметьте на катоде красный налет меди. Напишите уравнения катодного и анодного процессов. Какой газ выделяется на аноде? Затем, поменяйте местами электроды в коленах электролизера и снова пропустите электрический ток.

Электрод, покрывшийся вначале медью, окажется анодом. Что происходит с медью на аноде? Какое вещество выделяется на катоде? Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата меди с медным анодом.

Проведите аналогичный опыт с 0,5н раствором сульфата никеля. Что выделяется на катоде? Напишите уравнение катодного восстановления никеля. Какое вещество окисляется на аноде при электролизе сульфата никеля с угольным анодом? С никелевым анодом? Напишите уравнения соответствующих анодных процессов.

Контрольные вопросы и задачи

1 Как устроен гальванический элемент?

2 Какое уравнение выражает связь между термодинамическими функциями реакции и ЭДС гальванических элементов?

3 Как устроен стандартный водородный электрод?

4 Какие факторы влияют на потенциал металлического электрода?

5 Какие факторы влияют на потенциал газовых электродов?

6 Как измерить ЭДС гальванического элемента?

7 Составьте схемы гальванических элементов для определения стандартных электродных потенциалов электродов Ni^{2+} / Ni^0 и Cu^{2+} / Cu^0 в паре с нормальным водородным электродом. Укажите переход электронов во внешней цепи.

8 Составьте схемы двух гальванических элементов в одном из которых никель является катодом, в другом анодом. Напишите уравнения процессов, протекающих на никелевых электродах во время работы элементов в первом и во втором случаях.

9 Составьте схему гальванического элемента, составленного из кобальтовой и железной пластины, опущенных в 1М растворы их сульфатов. Укажите направление движения электронов в сети и ионов в растворе. Напишите уравнения катодного и анодного процессов во время работы элемента и вычислите ЭДС элемента.

Ответ 1,94 В.

10 Вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента, составленного из двух медных электродов, один из которых опущен в 0,001 М раствор $CuSO_4$, другой – в 1М раствор $CuSO_4$.

Ответ: 0,087 В.

11 Что называется электролизом?

12 В воде растворены соли алюминия, цинка и меди с активностью катионов 1 моль/л, рН раствора 3. Укажите последовательность реакций на катоде.

13 Рассмотрите электродные процессы на примерах электролиза водных растворов нитрата натрия и хлорида калия с нерастворимыми анодами.

14 Водный раствор гидроксида натрия подвергли электролизу (сила тока 10 ампер) в течение 268 часов. После окончания электролиза осталось 100 г 24 % раствора гидроксида натрия. Найдите первоначальную концентрацию раствора.

15 При электролизе 9,17 % раствора нитрата калия массой 872 г на аноде выделилось 61 л кислорода ($t = 21^\circ C$, $P = 80,11$ кПа). Вычислите массовую долю нитрата калия в растворе после проведения электролиза.

16 Вычислите электрохимический эквивалент железа в следующих соединениях:

а) $FeSO_4$; б) $Fe_2(SO_4)_3$.

Ответ: а) 0,0003 г; б) 0,0002 г.

Список использованных источников

- 1 **Ахметов, Н.С.** Общая и неорганическая химия [Текст]/ Н.С. Ахметов. - М.: Высшая школа, 2002.-743с.
- 2 **Некрасов, Б.В.** Общая химия [Текст]/ Б.В. Некрасов. - М.: Химия, 1981. – 559с.
- 3 **Карапетьянц, М.Х.** Общая и неорганическая химия [Текст]/ М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин - М.: Химия, 1981. -631с.
- 4 **Глинка, Н.Д.** Общая химия [Текст]/ Н.Д. Глинка; под ред. А.И. Ермакова – М.: Интеграл-Пресс, 2002. -728с.
- 5 **Васильева, З.Г.** Лабораторные работы по общей и неорганической химии [Текст]/ З.Г. Васильева, А.А. Грановская, А.А. Таперова - Л.: Химия, 1986.-286с.
- 6 **Хомченко, Г.П.** Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода [Текст]/ Г.П. Хомченко. – М.: Высшая школа, 1980.-335с.
- 7 **Коровин, Н.В.** Лабораторные работы по химии [Текст]/ Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г. Рыжова – М.: Высшая школа, 2001. -256с.

Приложение А
(обязательное)
Химическая посуда и ее назначение

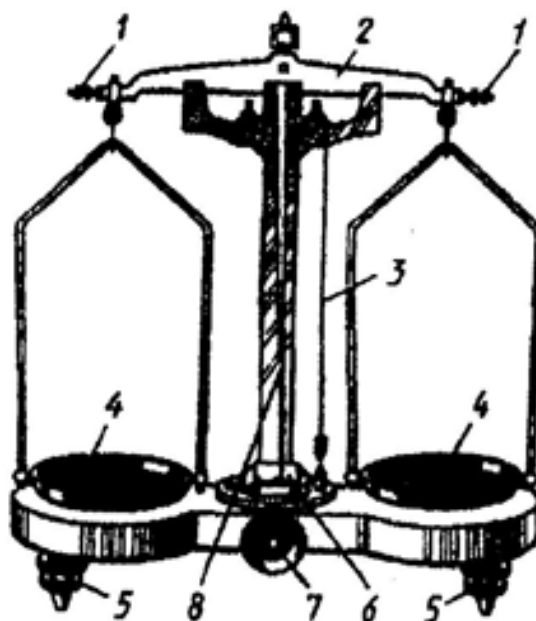


Рисунок А.1 - Технохимические весы

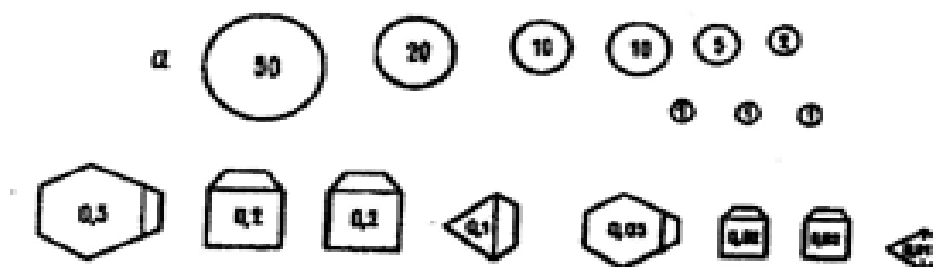
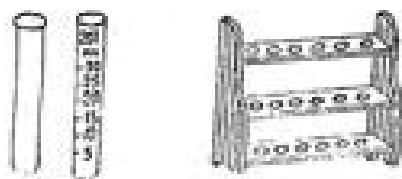
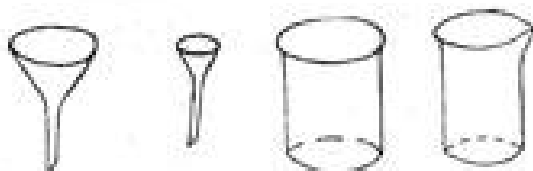


Рисунок А. 2 - Разновес

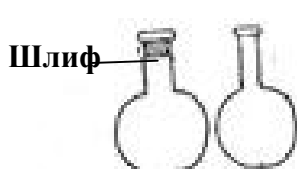


Пробирка : простая и градуированная Штатив для пробирок



Воронки

Химические стаканы



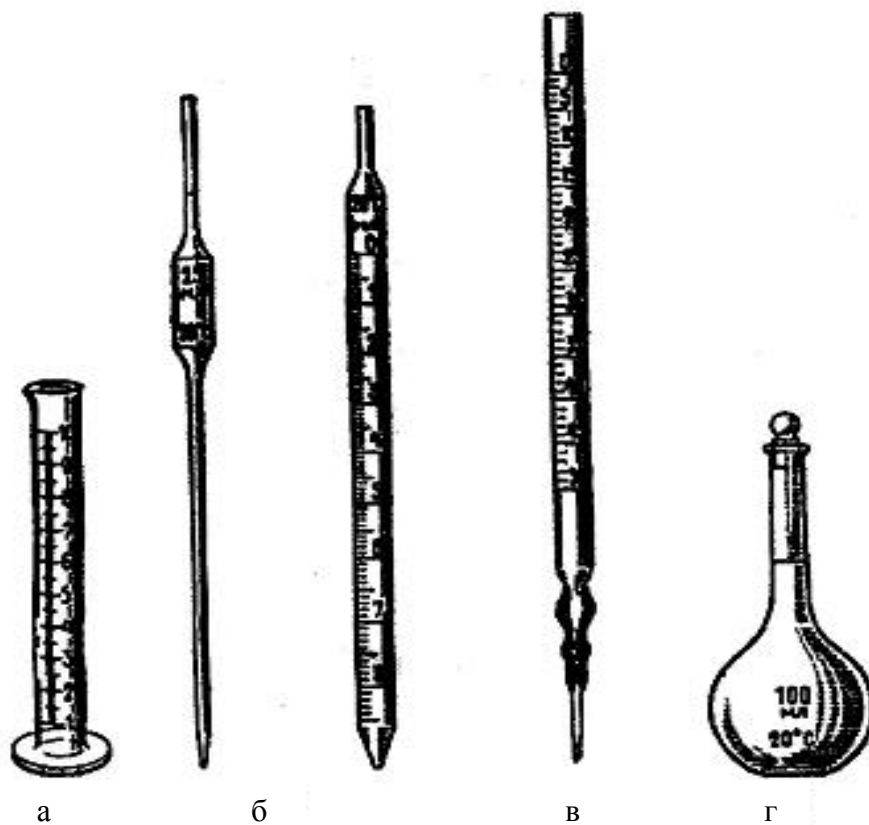
Плоскодонные колбы



Конические Колбы

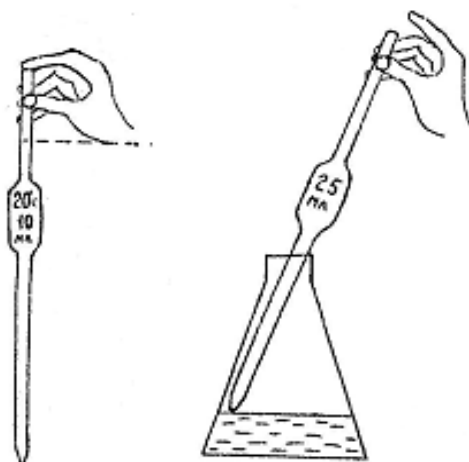


Рисунок А. 3 - Посуда общего пользования



а - мерный цилиндр;
б – пипетки;
в – бюретка;
г – мерная колба.

Рисунок А. 4 – Мерная посуда



Положение пипетки при
установлении мениска на
уровне метки

Выливание раствора из
пипетки

Рисунок А. 5



Рисунок А.7 - Ареометр

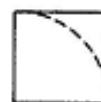


Рисунок А.8 - Приготовление
простого фильтра

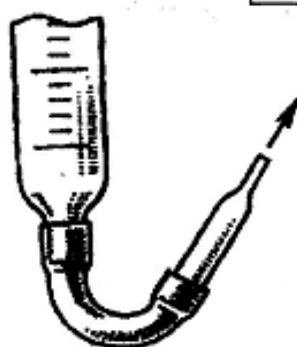


Рисунок А.6 – Удаление воздуха

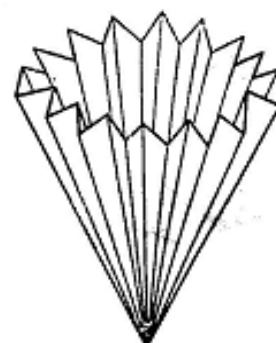


Рисунок А.9 – Складчатый фильтр

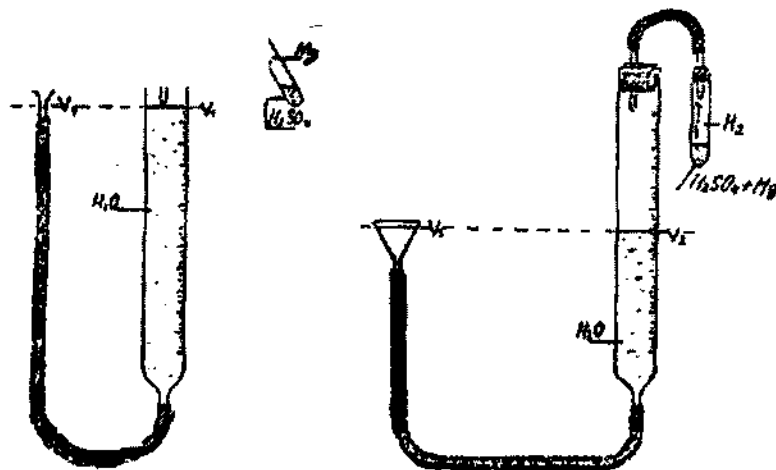


Рисунок А.10 - Прибор для определения молярной массы эквивалента металла



- 1 - мешалка;
- 2 - воронка;
- 3 - калориметрический стакан;
- 4 - наружный сосуд;
- 5 - крышка;
- 6 - термометр.

Рисунок А.11-
Калориметрическая установка

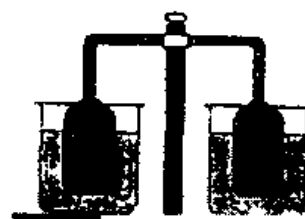


Рисунок А.12 - Прибор для смешения равновесия в системе

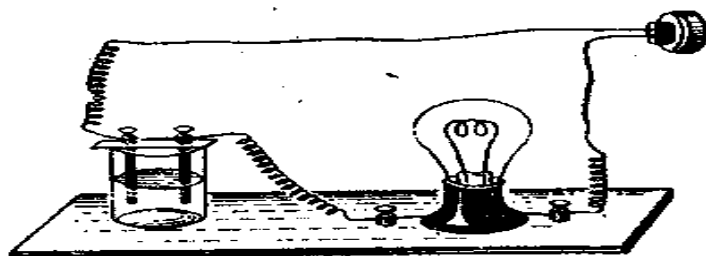


Рисунок А.13 - Прибор для определения электропроводности раствора

Приложение Б (справочное)

Таблица Б.1 – Приставки для дольных и кратных единиц СИ [7]

Приставка	Обозначение приставки	Множитель	Приставка	Обозначение приставки	Множитель
пико	п	10^{-12}	деци	д	10^{-1}
нано	н	10^{-9}	кило	к	10^3
микро	мк	10^{-6}	мега	М	10^6
милли	м	10^{-3}	гекта	Г	10^9
санتي	с	10^{-2}	герра	Т	10^{12}

Таблица Б.2 – Соотношение между единицами энергии [7]

	Эрг	Дж	Кал	Вт · ч	эВ
Эрг	1	10^{-7}	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$2,78 \cdot 10^{-11}$	$6,24 \cdot 10^{-11}$
Дж	10^7	1	0,239	$2,78 \cdot 10^{-14}$	$6,25 \cdot 10^{18}$
Кал	$4,184 \cdot 10^7$	4,184	1	$1,16 \cdot 10^3$	$2,61 \cdot 10^{19}$
Вт · ч	$3,6 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	861	1	$2,24 \cdot 10^{22}$
эВ	$1,60 \cdot 10^{-12}$	$1,60 \cdot 10^{-19}$	$3,83 \cdot 10^{-20}$	$4,45 \cdot 10^{-23}$	1

Таблица Б.3 – Соотношение между некоторыми внесистемными единицами в СИ [7]

Величина	Единица	Эквивалент в СИ
Длина	Микрон или микрометр (мкм);	$1 \cdot 10^{-6}$ м
Давление	ангстрем ($\text{\AA}$)	$1 \cdot 10^{-10}$ м
	атмосфера (атм)	$1,013 \cdot 10^5$ Па
	миллиметр ртутного столба (мм рт.ст.)	133,322 Па
Энергия, работа,	электрон-вольт (эВ)	$1,60 \cdot 10^{-19}$ Дж
количество теплоты	калория (кал)	4,184 Дж
	килокалория (ккал)	4184 Дж
Температура	$^{\circ}\text{C}$	$(^{\circ}\text{C} + 273,15)\text{K}$

Таблица Б. 4 – Давление насыщенного водяного пара

Температура, °С	Давление		Температура, °С	Давление	
	кПа	мм рт.ст.		кПа	мм рт.ст.
13	1,49	11,2	22	2,64	19,8
14	1,58	11,9	23	2,81	21,1
15	1,68	12,6	24	2,99	22,4
16	1,81	13,6	25	3,17	23,8
17	1,93	14,5	26	3,36	25,2
18	2,07	15,5	27	3,56	26,7
19	2,20	16,5	28	3,75	28,1
20	2,33	17,5	29	3,97	29,8
21	2,49	18,7	30	4,21	31,6

Таблица Б. 5 – Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж / моль	ΔH_{298}^0 , кДж / моль	S_{298}^0 , Дж / (моль · К)	ΔH_{298}^0 , <i>сгор</i> кДж / моль
<i>C</i> (графит)	0	0	5,74	-396,3
<i>C</i> (алмаз)	2,866	1,897	2,38	-394,1
<i>CO</i> (г)	-138,1	-110,5	197,4	-364,6
<i>CO</i> ₂ (г)	-394,4	-396,3	213,6	-
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₆ (г)	129,7	82,93	269,2	-3301,6
<i>Cu</i> (к)	0	0	33,30	-165,0
<i>CuO</i> (к)	-127,0	-165,0	42,64	
<i>Cu</i> (ОН) ₂ (к)	-359,4	-448,5	79,50	
<i>Fe</i> (к)	0	0	27,15	-821,3
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃ (к)	-741,5	-821,32	89,96	
<i>H</i> ₂ (г)	0	0	130,6	-241,84
<i>H</i> ₂ <i>O</i> (к)		-291,85	44,1	
<i>H</i> ₂ <i>O</i> (ж)	-237,2	-285,84	70,1	
<i>H</i> ₂ <i>O</i> (г)	-228,4	-241,84	188,8	
<i>HI</i> (г)	1,3	25,4	206,3	
<i>I</i> ₂ (г)	19,37	62,24	260,6	
<i>I</i> ₂ (к)	0	0	116,7	
<i>NH</i> ₃ (г)	-16,7	-46,9	192,5	
<i>NaOH</i> (к)	-381,1	-427,8	64,18	
<i>O</i> (г)	231,7	249,18	169,95	
<i>O</i> ₂ (г)	0	0	205,0	
<i>PH</i> ₃ (г)	12,5			

Таблица Б. 6 – Плотность растворов некоторых кислот и оснований при 20 °С

Массовая доля, %	Плотность растворов, г/см ³				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	NH ₃
1	2	3	4	5	6
2	1,012	1,009	1,008	1,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,023	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,131	0,950
14	1,095	1,078	1,069	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,0108	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,349	0,886
34	1,252	1,207	1,169	1,370	
36	1,268	1,221	1,179	1,390	
38	1,286	1,234	1,189	1,410	
40	1,303	1,246	1,198	1,430	
42	1,321	1,259		1,449	
44	1,337	1,272		1,469	
46	1,357	1,285		1,487	
48	1,376	1,298		1,507	
50	1,395	1,310		1,525	
52	1,415	1,322		1,543	
54	1,435	1,334			
56	1,456	1,345			
58	1,477	1,356			
60	1,498	1,367			
62	1,520	1,377			
64	1,542	1,387			
66	1,565	1,396			
68	1,587	1,405			
70	1,611	1,413			
72	1,634	1,422			

Продолжение таблицы Б. 6

1	2	3	4	5	6
74	1,651	1,430			
76	1,681	1,438			
78	1,704	1,445			
80	1,727	1,452			
82	1,749	1,459			
84	1,769	1,466			
88	1,802	1,477			
90	1,814	1,483			
92	1,824	1,487			
94	1,831	1,491			
98	1,836	1,501			
100	1,841	1,513			

Таблица Б. 7 – Области pH перехода окраски некоторых индикаторов

Название индикатора	Область перехода единицы pH	Изменение окраски
Тимоловый синий	1,2-2,8	Красная-желтая*
Метиловый оранжевый	3,1-4,4	Красная-оранжево-желтая
Метиловый красный	4,4-6,2	Красная-желтая
Лакмус	5,0-8,0	Красная-синяя
Тимоловый синий	8,0-9,6	Желтая-синяя
Фенолфталеин	8,2-10,0	Бесцветная-малиновая
Ализарин желтый	10,1-12,1	Желтая-лиловая
Тропеолин 0	11,0-13,0	Желтая-оранжево-коричневая
Индигокармин	12,0-14,0	Голубая-желтая
*Индикатор тимоловый синий имеет две области перехода. При $\text{pH} \leq 1,2$ окраска его красная; при повышении pH до 2,8 она переходит в желтую и остается желтой до $\text{pH}=8$. При дальнейшем увеличении pH окраска раствора переходит в синюю и остается синей при $\text{pH} \geq 9,6$.		

Таблица Б. 8 – Приближенные значения коэффициентов активности отдельных ионов

Ионы	Ионная сила раствора				
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Водорода	0,98	0,95	0,92	0,88	0,84
Однозарядные	0,98	0,95	0,92	0,85	0,80
Двухзарядные	0,77	0,65	0,58	0,40	0,30
Трехзарядные	0,73	0,55	0,47	0,28	0,21

Таблица Б. 9 – Константы диссоциации (K_d) кислот и оснований

Вещество	K_d	Вещество	K_d
CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	NH_4OH	$1,77 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3 K_1	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$Cu(OH)_2$ K_2	$3,4 \cdot 10^{-7}$
K_2	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$Zn(OH)_2$ K_2	$1,5 \cdot 10^{-9}$
H_2S K_1	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$Al(OH)_3$ K_3	$1,4 \cdot 10^{-9}$
K_2	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$Ni(OH)_2$ K_2	$2,5 \cdot 10^{-5}$
H_2SiO_3 K_1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$Fe(OH)_3$ K_3	$1,4 \cdot 10^{-12}$
K_2	$1,6 \cdot 10^{-22}$	$Fe(OH)_2$ K_2	$1,3 \cdot 10^{-4}$
HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$Ba(OH)_2$ K_2	$2,3 \cdot 10^{-1}$
H_3BO_3 K_1	$7,1 \cdot 10^{-10}$	$Cd(OH)_2$ K_2	$5,0 \cdot 10^{-3}$
H_3PO_4 K_1	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$Co(OH)_2$ K_2	$4,0 \cdot 10^{-5}$
K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$Mg(OH)_2$ K_2	$2,5 \cdot 10^{-3}$
K_3	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$Mn(OH)_2$ K_2	$5,0 \cdot 10^{-4}$
HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$Pb(OH)_2$ K_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$
H_2SO_3 K_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$Be(OH)_2$ K_2	$5,0 \cdot 10^{-11}$
$H_2C_2O_4$ K_1	$5,9 \cdot 10^{-2}$	H_3AsO_4 K_1	$5,3 \cdot 10^{-3}$
K_2	$6,4 \cdot 10^{-5}$		

Таблица Б. 10 – Произведение растворимости малорастворимых веществ при 18-25 °С.

Вещество	ПР	Вещество	ПР
$AgBr$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CuC_2O_4	$2,5 \cdot 10^{-22}$
Ag_2CrO_4	$4,0 \cdot 10^{-12}$	$Fe(OH)_2$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
$BaCO_3$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$BaCrO_4$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$PbCl_2$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbI_2	$8,0 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	PbS	$1,0 \cdot 10^{-27}$
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблица Б. 11 – Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водных растворах

$[AgI_2]^-$	$2,0 \cdot 10^{-12}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$8,0 \cdot 10^{-22}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$
$[Co(CN)_6]^{3-}$	$0,8 \cdot 10^{-19}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-42}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-35}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[CuCl_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$

Таблица Б. 12 – Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем

Окисленная форма	Восстановленная форма	Электродный процесс	E^0 , В
1	2	3	4
NO_3^-	$NO_2(z)$	$NO_3^- + e^- + H_2O = NO_2 + 2OH^-$	-0,85
NO_3^-	$NO(z)$	$NO_3^- + 3e^- + 2H_2O = NO + 4OH^-$	-0,14
NO_3^-	$NO_2^-(z)$	$NO_3^- + 2e^- + H_2O = 2OH^- + NO_2^-$	+0,01
$N_2(z)$	$2NH_4^+$	$N_2 + 6e^- + 8H^+ = 2NH_4^+$	+0,27
NO_3^-	$NO_2(z)$	$NO_3^- + e^- + 2H^+ = NO_2 + H_2O$	+0,78
NO_3^-	NH_4^+	$NO_3^- + 3e^- + 10H^+ = NO + 3H_2O$	+0,87
NO_3^-	$NO(z)$	$NO_3^- + 3e^- + 4H^+ = NO + 2H_2O$	+0,96
HNO_2	$NO(z)$	$PN O_2^- + e^- + H^+ = NO(z) + H_2O$	+1,00
Al^{3+}	$Al(\kappa)$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,66
BrO_3^-	$Br_2(\text{ж})$	$2BrO_3^- + 10e^- + 6H_2O = Br_2 + 12OH^-$	+0,50
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3^- + 6e^- + 3H_2O = Br^- + 6OH^-$	+0,61
$Br_2(\text{ж})$	$2Br^-$	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,07
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$	+1,44
$2BrO_3^-$	$Br_2(\text{ж})$	$2BrO_3^- + 10e^- + 12H^+ = Br_2 + 6H_2O$	+1,52
BiO_3^-	Bi^{3+}	$BiO_3^- + 2e^- + 6H^+ = Bi^{3+} + 3H_2O$	+1,80
H_2O	H_2	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,83
$2H^+$	$H_2(z)$	$2H^+ + 2e^- = H_2$	-0,00
Fe^{2+}	$Fe(\kappa)$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,44
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,77
Au^{3+}	$Au(\kappa)$	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,50
IO_3^-	I^-	$IO_3^- + 6e^- + 3H_2O = I^- + 6OH^-$	+0,25
I_2	$2I^-$	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,54
IO_3^-	I^-	$IO_3^- + 6e^- + 6H^+ = I^- + 3H_2O$	+1,09
$2IO_3^-$	I_2	$2IO_3^- + 10e^- + 12H^+ = I_2 + 6H_2O$	+1,19
Cd^{2+}	$Cd(\kappa)$	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0,40
K^+	$K(\kappa)$	$K^+ + e^- = K$	-2,92
Ca^{2+}	$Ca(\kappa)$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,87

Продолжение таблицы Б. 12

1	2	3	4
$O_2(z)$	H_2O_2	$O_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2O_2$	+0,68
$O_2(z)$	$2H_2O$	$O_2(z) + 4\bar{e} + 4H^+ = 2H_2O$	+1,23
H_2O_2	H_2O	$H_2O_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = 2H_2O$	+1,78
Co^{2+}	$Co(\kappa)$	$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	-0,28
Co^{3+}	Co^{2+}	$Co^{3+} + \bar{e} = Co^{2+}$	+1,81
Mg^{2+}	$Mg(\kappa)$	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2,36
MnO_4^{2-}	$MnO_4(\kappa)$	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e} = MnO_2 + 4OH^-$	+0,51
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + \bar{e} = MnO_4^{2-}$	+0,56
MnO_4^-	$MnO_2(\kappa)$	$MnO_4^- + 3\bar{e} + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 5\bar{e} + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
MnO_4^-	$MnO_2(\kappa)$	$MnO_4^- + 3\bar{e} + 4H^+ = MnO_2 + 2H_2O$	+1,69
Cu^{2+}	$Cu(\kappa)$	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0,34
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$AsO_4^{3-} + 2\bar{e} + 2H_2O = AsO_2^- + 4OH^-$	-0,67
Na^+	$Na(\kappa)$	$Na^+ + \bar{e} = Na$	-2,71
Ni^{2+}	$Ni(\kappa)$	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0,25
$NiOOH$	$Ni(OH)_2$	$NiOOH + \bar{e} + H_2O = Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
Sn^{2+}	$Sn(\kappa)$	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	-0,14
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2\bar{e} = Sn^{2+}$	+0,15
Pb^{2+}	$Pb(\kappa)$	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0,13
$PbO_2(\kappa)$	Pb^{2+}	$PbO_2 + 2\bar{e} + 4H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,45
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 2\bar{e} + H_2O = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
$S(\kappa)$	$H_2S(z)$	$S + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2S$	+0,17
SO_4^{2-}	$SO_2 \cdot H_2O$	$SO_4^{2-} + 2\bar{e} + 4H^+ = SO_2 \cdot H_2O + H_2O$	+0,22
SO_4^{2-}	$H_2S(z)$	$SO_4^{2-} + 8\bar{e} + 10H^+ = H_2S + H_2O$	+0,31
SO_4^{2-}	$S(\kappa)$	$SO_4^{2-} + 6\bar{e} + 8H^+ = S + 4H_2O$	+0,36
$SO_2 \cdot H_2O$	$S(\kappa)$	$SO_2 \cdot H_2O + 4\bar{e} + 4H^+ = S + 3H_2O$	+0,45
$AgCl(\kappa)$	$Ag(\kappa)$	$AgCl + \bar{e} = Ag + Cl^-$	+0,22
Ag^+	$Ag(\kappa)$	$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	+0,80

Продолжение таблицы Б. 12

1	2	3	4
$Cl_2(z)$	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$	+1,36
ClO_3^-	Cl^-	$Cl_3^- + 6\bar{e} + 6H^+ = Cl^- + 3H_2O$	+1,45
ClO_3^-	$Cl_2(z)$	$2ClO_3^- + 10\bar{e} + 12H^+ = Cl_2 + 6H_2O$	+1,47
$HClO$	Cl^-	$HClO + 2\bar{e} + H^+ = Cl^- + H_2O$	+1,50
$Cr_2O_7^{2-}$	$2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 6\bar{e} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
Zn^{2+}	$Zn (\kappa)$	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,76