

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М.Сеченова

Министерство здравоохранения Российской Федерации

(Сеченовский Университет)

Учебно-методическое обеспечение дисциплины

Бионеорганическая и физическая химия

основная профессиональная Высшее образование – специалитет

30.00.00 Фундаментальная медицина

30.05.01 Медицинская биохимия

ИНСТИТУТ ФАРМАЦИИ

Кафедра аналитической, физической и коллоидной химии

ТЕТРАДЬ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

по модулю

**БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ и ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

**Часть 1
Общая Химия**

Ф.И.О. студента_____

№ группы_____

Специальность_____

Москва

Составители:

***доцент, к.ф.н. Т.К. Слонская,
доцент, к.х.н. М.А. Хачатурян,
доцент, к.х.н. О.Н. Плахотная***

Под редакцией заведующего кафедрой аналитической,
физической и коллоидной химии,
доктора фармацевтических наук И.И. Краснюка (мл.)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов 1-го курса Института фармации им. А.П. Нелюбина, Института общественного здоровья, Международной школы «Медицина будущего» Первого МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России, обучающихся по специальностям 33.05.01 «Фармация», 30.05.01 «Медицинская биохимия», 30.05.02 «Медицинская биофизика», 06.05.01 «Биоинженерия и биоинформатика», 19.03.01 «Биотехнология», 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», 28.03.03 «Нanomатериалы».

Учебное пособие составлено согласно требованиям Федерального Государственного Образовательного Стандарта и соответствует Примерным программам по дисциплинам «Химия биогенных элементов», «Химия» (модуль «Общая и неорганическая химия»), «Бионеорганическая и физическая химия», «Общая и неорганическая химия» для вышеуказанных специальностей.

Данное пособие подготовлено с целью организации и контроля учебной работы студентов по курсу общей химии в часы аудиторных занятий и в часы внеаудиторной подготовки к ним.

Учебные материалы, представленные в данной тетради студента, включают задания по каждому разделу дисциплины как для самоподготовки, так и для аудиторной работы. Задания для самоподготовки составлены на основе лекционного курса и соответствующих разделов рекомендованной учебной литературы. В помощь для самоподготовки к ряду лабораторно-практических занятий даются краткие теоретические введения. Поскольку наибольшие затруднения у студентов вызывают расчетные задачи, в сборник включены образцы задач с решениями, приведены полные алгоритмы решения типовых задач и заданий текущих тест-контролей. Алгоритмы решения типовых задач оформлены с учетом требований ИЮПАК к номенклатуре неорганических соединений и рекомендаций по символам и терминологии физико-химических величин и единиц. Тетрадь содержит задачи для самостоятельного решения, образцы вариантов рубежных контрольных работ, вопросы и задачи для подготовки к промежуточной аттестации, а также ситуационные задачи, решение которых позволяет моделировать реальную ситуацию в будущей профессиональной деятельности специалиста в области медицины и фармации.

Готовясь к текущему занятию, студент изучает теоретический материал, ссылки на который указаны в разделе «Учебный материал для решения целевых задач», а затем работает с материалами рабочей тетради по текущей теме, письменно отвечая на предложенные ему задания, включая расчетные задачи.

Значительное место в пособии отведено материалам лабораторного практикума, который включает 6 лабораторных работ. Для оптимизации процесса подготовки студента-первокурсника к лабораторному практикуму в тетради даны соответствующие формы протоколов лабораторных работ. Авторы обращают внимание студента-первокурсника, что оптимальная форма ведения протокола лабораторной работы включает следующие позиции:

1. Название лабораторной работы. Цель и задачи работы.
2. Краткое теоретическое введение (основные законы, формулы, уравнения, относящиеся к данному методу исследования).
3. Решение задач для допуска к лабораторной работе.
4. Экспериментальная часть:
 - а) схема прибора, установки;
 - б) конкретное задание по лабораторной работе; объекты исследования, реактивы;
 - в) условия проведения эксперимента (концентрация растворов, температура, рН раствора и т.д.);
 - г) таблица для записи результатов измерений, наблюдений, а также справочных данных;
 - д) расчеты по экспериментальным данным.
5. Вывод или заключение о результатах данной работы.

Все записи в лабораторном протоколе должны быть выполнены шариковой ручкой, причем экспериментальные данные и наблюдения заносятся в протокол по мере выполнения эксперимента, а теоретические расчеты и уравнения химических реакций должны быть сделаны, составлены и записаны во время домашней подготовки к выполнению лабораторного практикума. При подготовке к занятию студенту необходимо изучить методику проведения эксперимента и заполнить графы 3 и 4 таблицы протокола лабораторной работы.

При заполнении отдельных граф протоколов лабораторных работ, а также при решении задач необходимые справочные данные можно найти в части «Справочное приложение» к данному пособию, а также в «Кратком справочнике физико-химических величин» под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой [7].

По окончании лабораторной работы **студент обязан подписать результаты эксперимента у преподавателя, ведущего данный лабораторный практикум, и привести в порядок свое рабочее место.**

Учебное пособие должно привить студентам-первокурсникам навыки работы с лекциями, с учебной и справочной литературой, помочь с решениями расчетных задач, научить серьезно готовиться и грамотно проводить химический эксперимент, соблюдая правила работы в химической лаборатории. Приобретенные навыки послужат студентам при последующем изучении базовых химических и специальных дисциплин Учебного плана.

Желаем успеха!

Авторы

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Работа в лаборатории проводится в **белом халате**. При работе в лаборатории студенты должны соблюдать тишину и порядок.
2. Рабочее место не должно быть загромождено лишними вещами, за исключением книг, тетрадей, химической посуды, необходимых для выполнения текущего задания. Портфели, сумки, прочие предметы должны находиться в специально отведенном для них месте (по указанию преподавателя).
3. Студенты должны бережно обращаться с аппаратурой, химической посудой и реактивами. За порчу аппаратуры и посуды каждый студент несет личную материальную ответственность.
4. Горящие горелки, а также включенные электроприборы оставлять без надзора **ВОСПРЕЩАЕТСЯ**. Включать в сеть электронагревательные приборы можно только сухими руками и в розетку с соответствующим напряжением. Следует помнить, что ток, напряжением 127–200 В **опасен для жизни**.
5. Нельзя засорять раковины бумагой и проч. Использованные фильтры бросать только в специальную посуду.
6. Соблюдать **ОСОБУЮ ОСТОРОЖНОСТЬ** при работе с концентрированными кислотами и щелочами. Работать с ними разрешается только под тягой. Если концентрированную кислоту или щелочь требуется наливать в пробирку, необходимо держать ее на расстоянии вытянутой руки от глаз.
7. При разбавлении водой минеральных кислот (серной, соляной и др.), концентрированных растворов едких щелочей, выделяющих при этом тепло, следует приливать их тонкой струей в холодную воду при одновременном помешивании.
8. Нельзя выливать хромовую смесь и растворы концентрированных кислот и щелочей в раковину. Если это необходимо, надо предварительно их нейтрализовать.
9. Работу с огнеопасными веществами, бензином, спиртами производить вдали от пламени.
10. Нельзя пить воду из химической посуды.
11. Нельзя пробовать на вкус и вдыхать химические вещества.
12. Нельзя набирать ядовитые и едкие вещества в пипетку ртом. Для этого использовать пипетку с резиновой грушей.
13. При попадании раствора едких щелочей и кислот на кожу необходимо обмыть пораженное место водой, а затем раствором NaHCO_3 , $\omega = 3\%$ (при попадании кислоты) или раствором CH_3COOH , $\omega = 2\%$ (при попадании щелочи).
14. При попадании агрессивных веществ в глаза их необходимо промыть водой, а затем раствором NaHCO_3 , $\omega = 3\%$ (если кислота), или насыщенным раствором борной кислоты (если щелочь).
15. По окончании работы студент обязан **привести в порядок свое рабочее место**.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЯМ

Основная литература:

1. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З. *Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для студентов медицинских специальностей высших учебных заведений.* 7 издание. – М.: Высшая школа, 2009.
2. Ахметов Н.С. *Общая и неорганическая химия.* 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 8-е издание. – СПб.: Изд. «Лань», 2014.
3. Харитонов Ю.Я., Слонская Т.К. *Электронная библиотека. Химия: общая и неорганическая.* – М.: «Русский врач», 2004.

Дополнительная литература:

4. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. *Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов.* В 2 книгах. – М.: Химия, 2001.
5. Попков В.А., Пузаков С.А. *Общая химия.* – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010.
6. *Практикум по общей химии* / Под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – М.: «Высшая школа», 2001.
7. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб.: «Иван Федоров», 2003.

Работе с учебной литературой предшествует работа студента с конспектом лекций, посещение которых на 1 курсе строго обязательно!

I. ЭЛЕМЕНТЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

ЗАНЯТИЕ 1. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ. ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Цель занятия. Проработав тему занятия, студенты должны уметь выполнять предложенные задания с использованием понятий и расчетных формул по теме занятия.

Основные понятия и обозначения:

- Масса вещества X, г – $m(X)$;
- Масса раствора, г – $m(p-p)$; масса растворителя, г – $m(p-ль)$;
- Объем раствора, л, мл – V_{p-p} ; плотность раствора, г/мл – ρ_{p-p} .
- Молярная масса вещества X, г/моль – $M(X)$
- Количество вещества X, моль – $n(X)$,

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)} \quad (1)$$

- Массовая доля растворенного вещества X – $\omega(X)$, %, $\omega(X)$, безразмерная;
- Молярная концентрация вещества X, моль/л – $C(X)$
- Фактор эквивалентности вещества X – $f_{эв.}(X)$; $\frac{1}{z}(X)$
- Количество вещества эквивалента вещества X, моль – $n(\frac{1}{z}X)$
- Молярная масса эквивалента вещества, г/моль – $M(\frac{1}{z}X)$
- Молярная концентрация эквивалента вещества X, моль/л – $C(\frac{1}{z}X)$
- Титр раствора, г/мл – $T(X)$

ЧАСТЬ 1. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Количественный состав раствора может быть выражен следующими способами:

1. Массовая доля.

Массовая доля $\omega(X)$ показывает отношение массы растворенного вещества (X) к массе раствора (массы чистого вещества (X) к массе сухой навески, его содержащей):

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-p}} \quad (2); \quad m_{p-p} = V_{p-p} \cdot \rho_{p-p} \quad (2a); \quad \omega(X) = \frac{m(X)}{V_{p-p} \cdot \rho_{p-p}} \quad (3);$$

$$\omega(X), \% = \frac{m(X)}{m_{p-p}} \cdot 100\% \quad (4); \quad \omega(X), \% = \frac{m(X)}{m_{навески}} \cdot 100\% \quad (4a)$$

$$m(X), г = \frac{\omega(X)\% \cdot V_{p-p, мл} \cdot \rho_{p-p, г/мл}}{100\%} \quad (5); \quad m(X) = \omega(X) \cdot m_{p-p} \quad (6)$$

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Какую массу калия бромид нужно прибавить к 5 кг 16% раствора этой соли, чтобы получить 20% раствор?

Введем обозначения: индекс 1 – для исходного раствора;

Индекс 2 – для приготовленного раствора

Дано	Решение
$m(p-p)_1 = 5 \text{ кг}$	Используя формулу (2), запишем: $\omega_1(KBr) = \frac{m_1(KBr)}{m_{p-p,1}} = 0,16$;
$\omega_1(KBr) = 16 \% = 0,16$	$m_1(KBr) = 0,16 \cdot 5 = 0,8 \text{ (кг)}$
$\omega_2(KBr) = 20 \% = 0,20$	$\omega_2(KBr) = \frac{m_2(KBr)}{m_{p-p,2}} = 0,20$
$m(KBr) = ?$	$m_2(KBr) = m_1(KBr) + m(KBr)$ – масса соли в полученном растворе, г

$m_{p-p,2} = m_{p-p,1} + m(KBr)$ – масса полученного раствора, г

$$\omega_2(KBr) = \frac{m_1(KBr) + m(KBr)}{m_{p-p,1} + m(KBr)} = \frac{0,8 + m(KBr)}{5 + m(KBr)} = 0,2$$

$$0,8 + m(KBr) = 1 + 0,2m(KBr)$$

$$0,8 m(KBr) = 0,2 \quad m(KBr) = 0,25 \text{ кг} \quad (250 \text{ г})$$

Пример 2. Какую массу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ и воды надо взять для приготовления 2 кг раствора с массовой долей, равной 5% в расчете на безводную соль?

Дано

$$m(p-p) = 2 \text{ кг}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 5\% = 0,05$$

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 202 \text{ г/моль} - M_1$$

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 382 \text{ г/моль} - M_2$$

Решение

Введем обозначения:

1 - безводная соль;

2 - кристаллогидрат;

3 - вода.

$$m_2 = ?$$

$$m_3 = ?$$

Из реакции образования кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{ H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ следует: $n_1 = n_2$. Используя формулу (1), запишем $\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2}$.

$$\text{Откуда } m_2 = \frac{m_1 \cdot M_2}{M_1}$$

Используя формулу (6), запишем: $m_1 = m_{p-p} \cdot \omega_1$

$$\text{Следовательно: } m_2 = \frac{m_{p-p} \cdot \omega_1 \cdot M_2}{M_1} = \frac{2 \text{ кг} \cdot 0,05 \cdot 382 \text{ г/моль}}{202 \text{ г/моль}} = 0,189 \text{ кг}$$

$$m_3 = 2 \text{ кг} - 0,189 \text{ кг} = 1,811 \text{ кг.}$$

Для приготовления 2 кг 5% раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ следует взять **189 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$** и **1811 г H_2O** .

2. Молярная концентрация вещества X: C(X), моль/л

$$C(X) = \frac{n(X)}{V(p-p)} \quad (7)$$

$$C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{p-p}} \quad (8)$$

$$m(X) = C(X) \cdot V(p-p) \cdot M(X) \quad (9)$$

$$C(X) = \frac{\omega(X), \text{б/р} \cdot \rho(p-p)(\text{г/мл}) \cdot 1000}{M(X)} \quad ! \quad (10)$$

Пример 3. Рассчитайте молярную концентрацию 0,9 % раствора натрий хлорида (физиологический раствор). Плотность раствора равна 1,0 г/мл.

Дано

$$\omega(\text{NaCl}), \% = 0,9\%$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}$$

$$\rho_{p-p} = 1,0 \text{ г/мл}$$

Решение

Используя формулу (8), запишем:

$$C(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V_{p-p}}$$

$$C(\text{NaCl}) = ?$$

1. Пусть масса раствора равна 100 г.

$$\text{Тогда согласно формуле (2а): } V_{p-p} = \frac{100 \text{ г}}{1,0 \text{ г/мл}} = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$$

2. Используя формулу (6), запишем: $m(\text{NaCl}) = \omega(\text{NaCl}) \cdot m_{p-p} = 0,009 \cdot 100 \text{ г} = 0,9 \text{ г}$

$$3. \quad C(\text{NaCl}) = \frac{0,9 \text{ г}}{58,5 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}} = 0,15 \text{ моль/л}$$

2 способ решения: согласно формуле (10), имеем

$$C(\text{NaCl}) = \frac{\omega(\text{NaCl}), \text{б/р} \cdot \rho(p-p)(\text{г/мл}) \cdot 1000}{M(\text{NaCl})} = \frac{0,009 \cdot 1,0 \text{ г/мл} \cdot 1000}{58,5 \text{ г/моль}} = 0,15 \text{ моль/л}$$

Пример 4. К 500 мл раствора KOH, с массовой долей щелочи, равной 10% ($\rho_{p-p} = 1,15$ г/мл), добавлено 50 г KOH. Рассчитайте молярную концентрацию полученного раствора, если плотность его равна 1,25 г/мл.

Дано

$$V(p-p)_1 = 500 \text{ мл}$$

$$\rho_{p-p, 1} = 1,15 \text{ мл}$$

$$\omega(\text{KOH})_1 = 10\%$$

$$m(\text{KOH}) = 50 \text{ г}$$

$$M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}$$

$$\rho_{p-p, 2} = 1,25 \text{ г/мл}$$

$$C(\text{KOH})_2 = ?$$

Решение

Введем обозначения:

индекс 1 – исходный раствор;

индекс 2 – полученный раствор

$$1. C(\text{KOH})_2 = \frac{m(\text{KOH})_2}{M(\text{KOH}) \cdot V_{p-p,2}} \quad - \text{ см. формулу (8)}$$

$$2. m(\text{KOH})_2 = m(\text{KOH})_1 + 50 \text{ г}$$

3. Используя формулу (5), имеем:

$$m(\text{KOH})_1 = \frac{\omega \% \cdot V_{p-p,1} \cdot \rho_{p-p,1}}{100\%} = \frac{10\% \cdot 500 \text{ мл} \cdot 1,15 \text{ г/мл}}{100\%} = 57,5 \text{ г}$$

$$4. m(\text{KOH})_2 = 57,5 + 50 \text{ г} = 107,5 \text{ г}$$

$$5. V_{p-p,2} = \frac{m_{p-p,2}}{\rho_{p-p,2}} = \frac{m_{p-p,1} + m(\text{KOH})}{\rho_{p-p,2}} = \frac{500 \text{ мл} \cdot 1,15 \text{ г/мл} + 50 \text{ г}}{1,25 \text{ г/мл}} = 0,5 \text{ л}$$

$$6. C(\text{KOH})_2 = \frac{107,5 \text{ г}}{56 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 3,8 \text{ моль/л}$$

Пример 5. Какой объем раствора H_3PO_4 с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 30\%$ и плотностью 1,25 г/мл требуется для приготовления 2 л раствора H_3PO_4 с концентрацией 0,2 моль/л?

Дано

$$V_{p-p, 2} = 2 \text{ л}$$

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)_1 = 30\%$$

$$\rho_{p-p,1} = 1,25 \text{ г/мл}$$

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$V(p-p \text{ H}_3\text{PO}_4)_1 = ?$$

Решение

Введем обозначения:

индекс 1 – исходный раствор;

индекс 2 – полученный раствор

Согласно формуле (3) запишем:

$$V_{p-p,1} = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)_1}{\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)_1 \cdot \rho_{p-p,1}}$$

Поскольку масса H_3PO_4 в приготовленном растворе, и есть та масса кислоты, которая содержится в объеме раствора $V_{p-p,1}$, имеем:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_1 = m(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$$

Определим массу H_3PO_4 в приготовленном растворе:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 = C(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 \cdot V_{p-p,2} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 2 \text{ л} \cdot 98 \text{ г/моль} = 39,2 \text{ г}$$

Такая же масса H_3PO_4 содержится в объеме раствора $V_{p-p,1}$, который требуется рассчитать.

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_1 = 39,2 \text{ г}$$

$$V_{p-p,1} = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)_1}{\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)_1 \cdot \rho_{p-p,1}} = \frac{39,2 \text{ г}}{0,3 \cdot 1,25 \text{ г/мл}} = 104,6 \text{ мл}$$

3. Титр раствора T, г/мл – масса вещества X (г), содержащаяся в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m(X)}{V_{p-p}} \quad (11)$$

Задания для самостоятельного решения.

Задача № 1. Какая масса $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ необходима для приготовления 450 мл 0,2 моль/л раствора?

---(22,14 г)

Задача № 2. Рассчитать массу навески натрия гидроксида, необходимую для приготовления 100 мл раствора с концентрацией 0,5 моль/л.

--(2 Г)

Задача № 3. Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей 22% ($\rho=1,10$ г/мл) необходим для приготовления 500 мл раствора с концентрацией 0,1 моль/л?

---(7,54 мЛ)

Задача № 4. Рассчитайте титр 0,9 % раствора натрия хлорида (физиологический раствор). Плотность раствора принять равной плотности воды.

---(0,009 г/мл)

ЧАСТЬ 2. ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

2.1. Кислотно-основные взаимодействия

Молярное соотношение реагирующих веществ определяется стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции и не всегда равно 1:1. В связи с этим введено такое понятие, как химический эквивалент.

Химический эквивалент – реальная или условная частица вещества X, которая в данной кислотно – основной реакции вступает в реакцию с одним ионом водорода или замещает его в соединениях, т.е. **эквивалентна одному иону водорода**, а в окислительно-восстановительных реакциях отдает или присоединяет один электрон, т.е. **эквивалентна одному электрону**.

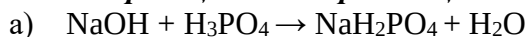
Одно и то же вещество может иметь несколько эквивалентов, следует определять химический эквивалент, исходя из конкретной химической реакции.

Фактор эквивалентности – число, показывающее какая **доля реальной частицы** (молекулы, иона, атома) эквивалентна **одному иону водорода** в данной кислотно-основной реакции или **одному электрону** в данной окислительно-восстановительной реакции.

Условное обозначение: $f_{\text{экв}}(X)$ или $\frac{1}{z}(X)$

Рассмотрим примеры расчета фактора эквивалентности

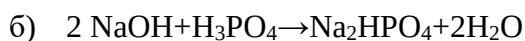
в реакциях нейтрализации:



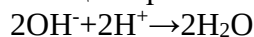
Реакция протекает с участием 1 иона водорода



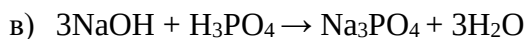
Химический эквивалент	1 молекула NaOH	1 молекула H_3PO_4	1 молекула NaH_2PO_4
Фактор эквивалентности $\frac{1}{z}(X)$	1	1	1



Реакция протекает с участием 2 ионов H^+



Химический эквивалент	1 молекула NaOH	$\frac{1}{2}$ молекулы H_3PO_4	$\frac{1}{2}$ молекулы Na_2HPO_4
Фактор эквивалентности $\frac{1}{z}(X)$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$



Реакция протекает с участием 3 ионов



Химический эквивалент	1 молекула NaOH	$\frac{1}{3}$ молекулы H_3PO_4	$\frac{1}{3}$ молекулы Na_3PO_4
Фактор эквивалентности $\frac{1}{z}(X)$	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$

Фактор эквивалентности может быть равен 1 или быть меньше 1: $\frac{1}{z}(X) \leq 1$

в реакциях обмена, идущих без участия H^+ или OH^- :

$$\frac{1}{z}(X) = \frac{1}{z_{\text{kt}} \cdot N_{\text{kt}}} = \frac{1}{|z_{\text{an}}| \cdot N_{\text{an}}}, \quad (12)$$

где z – заряд иона (kt; an), N – число ионов данного знака в молекуле вещества X

Пример. Определить фактор эквивалентности BaCl_2 , Na_2SO_4 в химической реакции, протекающей по уравнению: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$.

$$\frac{1}{z}(\text{BaCl}_2) = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{|-1| \cdot 2} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{z}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{|-2| \cdot 1} = \frac{1}{2}$$

С учетом понятий химический эквивалент, фактор эквивалентности в количественном анализе используют следующие определения:

Молярная масса эквивалента вещества X, г/моль – $M\left(\frac{1}{z}X\right)$

$$M\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{1}{z} \cdot M(X) \quad (13)$$

Количество вещества эквивалента вещества X, моль – $n\left(\frac{1}{z}X\right)$

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n(X)}{1/z} = n(X) \cdot z \quad (14)$$

$$\frac{n(X)}{n\left(\frac{1}{z}X\right)} = \frac{1}{z}(X); n(X) < n\left(\frac{1}{z}X\right) \text{ при } \frac{1}{z}(X) < 1 \quad (15)$$

Молярная концентрация эквивалента вещества X – $C\left(\frac{1}{z}X\right)$, моль/л – отношение количества вещества эквивалента к объему раствора.

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{V_{p-pa}} = \frac{n(X)}{\frac{1}{z} \cdot V_{p-pa}} = \frac{C(X)}{1/z} \quad (16)$$

$$\frac{C(X)}{C\left(\frac{1}{z}X\right)} = \frac{1}{z}, C(X) < C\left(\frac{1}{z}X\right) \text{ при } \frac{1}{z} < 1 \quad (16a)$$

Титр раствора – T, г/мл

$$T = \frac{C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000} \quad (17)$$

Масса вещества X может быть определена как:

$$m(X) = n\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right) \quad (18)$$

$$m(X) = n\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot \frac{1}{z} \cdot M(X) \quad (19)$$

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{p-pa} \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right) \quad (20)$$

Закон эквивалентов: вещества реагируют между собой равными количествами вещества эквивалента:

$$n\left(\frac{1}{z}X_1\right) = n\left(\frac{1}{z}X_2\right) \quad (21)$$

или:

$$C\left(\frac{1}{z}X_1\right) \cdot V_{p-pa,1} = C\left(\frac{1}{z}X_2\right) \cdot V_{p-pa,2} \quad (22)$$

где $V_{p-pa,1}$, $V_{p-pa,2}$ – объемы растворов веществ X_1 и X_2 , л

Пример: $3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

$n(1 \text{ NaOH}) = n\left(\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4\right) = n\left(\frac{1}{3} \text{Na}_3\text{PO}_4\right)$ – закон эквивалентов

$$C(1 \text{ NaOH}) \cdot V_{p-p}(\text{NaOH}) = C\left(\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4\right) \cdot V_{p-p}(\text{H}_3\text{PO}_4) = C\left(\frac{1}{3} \text{Na}_3\text{PO}_4\right) \cdot V_{p-p}(\text{Na}_3\text{PO}_4)$$

Для реакции типа: $aA + bB = dD + pP$ закон эквивалентов имеет следующий вид:

реагенты продукты

$$n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}B\right) = n\left(\frac{1}{z}D\right) = n\left(\frac{1}{z}P\right)$$

Примеры решения типовых задач.

Пример 6. На титрование 15 мл раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента $C(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 0,8$ моль/л пошло 12 мл раствора KOH. Определить молярную концентрацию эквивалента раствора щелочи.

Дано

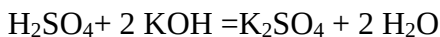
$$V(H_2SO_4) = 15 \text{ мл}$$

$$C(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 0,8 \text{ моль/л}$$

$$V(KOH)_{p-p} = 12 \text{ мл}$$

$$C(\frac{1}{2}KOH) = ?$$

Решение



титрант титруемое

в-во

В соответствии с уравнением реакции

$$\frac{1}{z}(H_2SO_4) = \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{z}(KOH) = 1$$

Согласно закону эквивалентов запишем:

$$C(\frac{1}{2}H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) = C(KOH) \cdot V(KOH) - \text{формула (22)}$$

$$C(KOH) = \frac{15 \text{ мл} \cdot 0,8 \text{ моль/л}}{12 \text{ мл}} = 1,0 \text{ моль/л}$$

Пример 7. Во сколько раз следует разбавить раствор фосфорной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/л, чтобы получить 1 М раствор?

Дано

$$C_1(\frac{1}{3}H_3PO_4) = 6 \text{ моль/л}$$

$$C_2(H_3PO_4) = 1 \text{ моль/л}$$

$$\frac{C_1(\frac{1}{3}H_3PO_4)}{C_2(\frac{1}{3}H_3PO_4)} = ?$$

Решение

$$\frac{1}{z}(H_3PO_4)_{min} = \frac{1}{3}$$

1 – исходный раствор

2 – полученный раствор

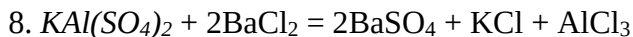
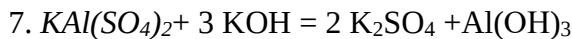
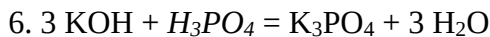
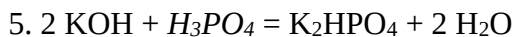
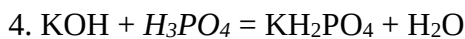
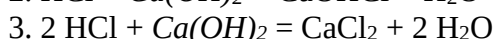
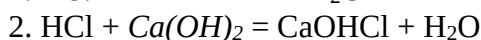
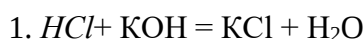
Согласно формуле (16):

$$C_2(\frac{1}{3}H_3PO_4) = \frac{C_1(H_3PO_4)}{\frac{1}{z}} = \frac{1}{\frac{1}{3}} = 3 \text{ моль/л}$$

$$\frac{C_1(\frac{1}{3}H_3PO_4)}{C_2(\frac{1}{3}H_3PO_4)} = \frac{6 \text{ моль/л}}{3 \text{ моль/л}} = 2$$

Раствор необходимо разбавить в **2** раза.

Пример 8. Определить молярную массу эквивалента соединений, формулы которых выделены *курсивом*, в следующих химических реакциях:



Согласно формуле (13):

$$M(1 HCl) = 1 \cdot M(HCl) = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$M(1 Ca(OH)_2) = 1 \cdot M(Ca(OH)_2) = 74 \text{ г/моль}$$

$$M(\frac{1}{2}Ca(OH)_2) = \frac{1}{2}M(Ca(OH)_2) = 37 \text{ г/моль}$$

$$M(1 H_3PO_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$M(\frac{1}{2}H_3PO_4) = 49 \text{ г/моль}$$

$$M(\frac{1}{3}H_3PO_4) = 32,67 \text{ г/моль}$$

$$M(\frac{1}{3}KAl(SO_4)_2) = \frac{1}{3}M(KAl(SO_4)_2) = 86 \text{ г/моль}$$

$$\frac{1}{z}(KAl(SO_4)_2) = \frac{1}{1 \cdot (1 + 3)} = \frac{1}{2 \cdot |-2|} = \frac{1}{4}$$

$$M(\frac{1}{4}KAl(SO_4)_2) = 64,5 \text{ г/моль}$$

Пример 9. Какой объем раствора соляной кислоты с плотностью 1,078 г/мл (раствор 1) необходим для приготовления 50 мл раствора кислоты с молярной концентрацией эквивалента, равной 1,0 моль/л (раствор 2)? Оценить объем воды, взятый для приготовления раствора.

Дано
 $V_{p-p,2} = 50 \text{ мл} = 0,05 \text{ л}$
 $\frac{1}{z}(\text{HCl}) = 1$
 $C(\text{HCl})_2 = 1,0 \text{ моль/л}$
 $\rho_{p-p,1} = 1,078 \text{ г/мл}$
 $M(1 \text{ HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$

Решение

Согласно формуле (3):

$$V(\text{HCl})_{p-p,1} = \frac{m(\text{HCl})_{,1}}{\omega(\text{HCl})_{,1} \cdot \rho(\text{HCl})_{p-p,1}}$$

$$m(\text{HCl})_{,1} = m(\text{HCl})_{,2}$$

Согласно формуле (20):

$$V(\text{HCl})_{p-p,1} = ? \quad V(\text{H}_2\text{O}) = ?$$

$$m(\text{HCl})_{,2} = C(\text{HCl}) \cdot V_{p-p,2} \cdot M(1\text{HCl}) = 1,0 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 1,825 \text{ г}$$

$$1. \quad \omega(\text{HCl}) = 0,16 \text{ при плотности раствора } 1,078 \text{ г/мл. [3]}$$

$$2. \quad V(\text{HCl})_{p-p,1} = \frac{1,825 \text{ г}}{0,16 \cdot 1,078 \text{ г/мл}} = 10,6 \text{ мл}$$

$$3. \quad V(\text{H}_2\text{O}) = V_{p-p} - V(\text{HCl})_{p-p,1} = 50 - 10,6 = 39,4 \text{ мл}$$

Пример 10. Навеска технического калий карбоната массой 0,7 г растворена в 50 мл воды. На реакцию полученного раствора по уравнению $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ затрачено 48 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,2 моль/л. Определите молярную концентрацию эквивалента K_2CO_3 в полученном растворе, титр раствора, массу соли в растворе и ее массовую долю в навеске.

Дано
 $m(\text{навески } \text{K}_2\text{CO}_3) = 0,7 \text{ г}$
 $V_{p-p}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ л}$
 $V_{p-p}(\text{HCl}) = 0,048 \text{ л}$
 $C(\frac{1}{2}\text{HCl}) = 0,2 \text{ моль/л}$
 $M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138 \text{ г/моль}$

Решение

$$1. \quad \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

титруемое в-во титрант

2. Согласно закону эквивалентов (формулы 21,22)

$$n(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3) = n(1\text{HCl})$$

$$C(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{K}_2\text{CO}_3)_{p-p} = C(1\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{p-p}$$

$$C(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{C(1\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{p-p}}{V(\text{K}_2\text{CO}_3)_{p-p}} = \frac{0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,048 \text{ л}}{0,05 \text{ л}} = 0,192 \text{ моль/л}$$

3. Массу K_2CO_3 в растворе рассчитывают по формуле (20):

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = C(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{K}_2\text{CO}_3)_{p-p} \cdot \frac{1}{2}M(\text{K}_2\text{CO}_3).$$

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,192 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} \cdot \frac{1}{2} \cdot 138 \text{ г/моль} = 0,662 \text{ г}$$

4. Титр раствора рассчитывают по формуле (17):

$$T = \frac{C(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot M(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3)}{1000}$$

$$T = \frac{0,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 69 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{1000} = 0,0132 \text{ г/мл}$$

Расчет титра можно также провести по формуле (10): $T = \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3)}{V_{p-p, \text{мл}}}$

$$T = \frac{0,662 \text{ г}}{50 \text{ мл}} = 0,0132 \text{ г/мл}$$

5. Массовую долю чистого K_2CO_3 в навеске рассчитывают по формуле (4а):

$$\omega(\text{K}_2\text{CO}_3), \% = \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 100\%}{m(\text{навески } \text{K}_2\text{CO}_3)} = \frac{0,662 \text{ г} \cdot 100\%}{0,7 \text{ г}} \quad \omega(\text{K}_2\text{CO}_3), \% = 94,6 \%$$

2.2. Окислительно-восстановительные взаимодействия

Вспомним определение:

Фактор эквивалентности – число, показывающее, какая доля реальной частицы (молекулы, иона, атома) эквивалентна 1 электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Пример. Для данной окислительно-восстановительной реакции:

$2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$ определить факторы эквивалентности окислителя (KMnO_4) и восстановителя (H_2O_2).

Запишем электронно-ионные уравнения полуреакций:

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$ – процесс восстановления с участием 5e^- .

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ – процесс окисления с участием 2e^-

Согласно определению: $\frac{1}{z}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{z}(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5}$ или $\frac{1}{5}$ доля реальной частицы (молекулы KMnO_4 , иона MnO_4^-) эквивалентна 1e^- .

$\frac{1}{z}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2}$ или $\frac{1}{2}$ доля молекулы H_2O_2 эквивалентна 1e^- .

Примеры решения типовых задач

Пример 11. На окисление 1 мл аптечного раствора H_2O_2 с плотностью 1 г/мл затрачено 17,25 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,10 моль/л в присутствии серной кислоты. Найти массовую долю H_2O_2 в растворе.

Дано

$V(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{р-р}} = 1 \text{ мл}$

$V(\text{KMnO}_4)_{\text{р-р}} = 17,25 \text{ мл}$

$C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0,10 \text{ моль/л}$

$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ г/моль}$

$\omega(\text{H}_2\text{O}_2), \% = ?$

Решение

$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad | \quad 2$

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad | \quad 5$

$5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

1) В соответствии с формулой (4):

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_2), \% = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 100\%}{m(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{р-р}}}$$

2) $m(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{р-р}} = V(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{р-р}} \cdot \rho(\text{р-р}) = 1 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 1 \text{ г}$

3) $m(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)$

4) $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) = n(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ – согласно закону эквивалентов (формула 21);

5) $n(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)_{\text{р-р}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,01725 \text{ л} = 1,725 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$

6) $m(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,725 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 17 \text{ г/моль} = 0,0293 \text{ г}$

7) $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,0293 \cdot 100\%}{1 \text{ г}} = 2,9 \%$

Пример 12. При взаимодействии 0,42 г металла с азотом образовалось 0,7 нитрида. Найти молярную массу эквивалента металла, если молярная масса эквивалента азота равна 4,67 г/моль.

Дано

$m(\text{Me}) = 0,42 \text{ г}$

$m(\text{Me}_x\text{N}_y) = 0,7 \text{ г}$

$M(\frac{1}{z}\text{N}) = 4,67 \text{ г/моль}$

$M(\frac{1}{z}\text{Me}) = ?$

Решение

1. Запишем в общем виде уравнение реакции образования нитрида металла $x\text{Me} + \frac{y}{2}\text{N}_2 = \text{Me}_x\text{N}_y$, где Me – металл

2. Запишем закон эквивалентов применительно к нитриду металла:

$n(\frac{1}{z}\text{Me}) = n(\frac{1}{z}\text{N})$ – формула (21)

3. Используя формулу (20), запишем:

$n(\frac{1}{z}\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{M(\frac{1}{z}\text{X})}$ и преобразуем:

$$\frac{m(\text{Me})}{M(\frac{1}{z}\text{Me})} = \frac{m(\text{N})}{M(\frac{1}{z}\text{N})}; \quad M(\frac{1}{z}\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M(\frac{1}{z}\text{N})}{m(\text{N})} \quad (\text{a})$$

4. Неизвестную массу азота ($m(\text{N})$), образующего нитрид, рассчитываем по разности:

$$m(\text{N}) = m(\text{Me}_x\text{N}_y) - m(\text{Me}) = 0,7 \text{ г} - 0,42 \text{ г} = 0,28 \text{ г}$$

5. Решаем уравнение (а) относительно молярной массы эквивалента металла, подставляя соответствующие величины:

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M\left(\frac{1}{z}\text{N}\right)}{m(\text{N})} = \frac{0,42 \text{ г} \cdot 4,67 \text{ г/моль}}{0,28 \text{ г}} = 7,0 \text{ г/моль}$$

Пример 13. Навеска трехвалентного металла массой 0,009 г полностью растворена в 10 мл раствора соляной кислоты. На титрование оставшейся в растворе после реакции кислоты затрачено 7,2 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 1,25 моль/л. На нейтрализацию 10 мл исходного раствора HCl пошло 8 мл раствора щелочи той же концентрации. Рассчитать молярную массу эквивалента металла.

Дано

$$m(\text{Me}) = 0,009 \text{ г}$$

$$V(\text{HCl})_{\text{р-р}} = 10 \text{ мл}$$

$$V_0(\text{NaOH}) = 8 \text{ мл} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ л}$$

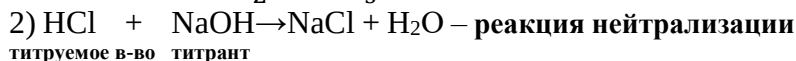
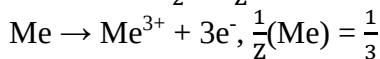
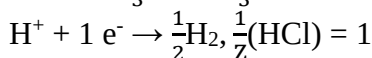
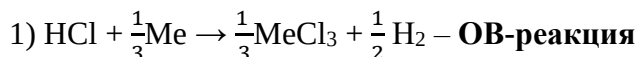
$$V_1(\text{NaOH}) = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ л}$$

$$C(1 \text{ NaOH}) = 1,25 \text{ моль/л}$$

$$z(\text{Me}) = 3$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = ?$$

Решение



титруемое в-во титрант

$$\frac{1}{z}(\text{NaOH}) = 1; \frac{1}{z}(\text{HCl}) = 1$$

2) Молярная масса эквивалента Me равна:

$$M\left(\frac{1}{3}\text{Me}\right) = \frac{m(\text{Me})}{n\left(\frac{1}{3}\text{Me}\right)} - \text{формула (18)}.$$

3) По **закону эквивалентов**: количество вещества эквивалента металла **равно** количеству вещества эквивалента прореагировавшей с ним кислоты:

$$n\left(\frac{1}{3}\text{Me}\right) = n(1\text{HCl}) - \text{формула (21)}$$

4) Количество вещества эквивалента прореагировавшей HCl в ОВ реакции равно:

$$n(1\text{HCl}) = n(1\text{HCl})_{\text{исх}} - n(1\text{HCl})_{\text{оставш}}$$

$$5) \text{ По закону эквивалентов: } n(1\text{HCl})_{\text{исх.}} = n(1\text{NaOH})_0 = C(1\text{NaOH}) \cdot V_0(\text{NaOH}) = 1,25 \text{ моль/л} \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

6) По **закону эквивалентов**: количество вещества эквивалента непрореагировавшей HCl ($n(1\text{HCl})_{\text{оставш}}$) равно количеству вещества эквивалента щелочи, затраченной на ее нейтрализацию.

$$n(1\text{HCl})_{\text{оставш.}} = n(1\text{NaOH})_1 = c(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}) = 1,25 \text{ моль/л} \cdot 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\text{Окончательно имеем: } n(1\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль} - 9 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n\left(\frac{1}{3}\text{Me}\right) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M\left(\frac{1}{3}\text{Me}\right) = \frac{0,009 \text{ г}}{0,001 \text{ моль}} = 9 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Me}) = \frac{M\left(\frac{1}{3}\text{Me}\right)}{\frac{1}{3}}$$

$$M(\text{Me}) = \frac{9 \text{ г/моль}}{\frac{1}{3}} = 27 \frac{\text{г}}{\text{моль}} - \text{алюминий}$$

Образец билета входного тест-контроля по теме: «Растворы. Способы выражения концентрации растворов. Химический эквивалент. Закон эквивалентов»

1. Рассчитать массу навески натрия водородкарбоната, необходимую для приготовления 150 мл раствора с концентрацией 0,4 моль/л.
а) 5,04 г б) 0,52 г в) 7,12 г д) 1,4 г
2. Какой объем раствора калия гидроксида с массовой долей 20% ($\rho = 1,26$ г/мл) необходим для приготовления 1,4 л раствора с концентрацией 0,2 моль/л?
а) 20,4 мл б) 62,2 мл в) 12,4 мл д) 15,7 мл
3. На нейтрализацию 15 мл раствора фосфорной кислоты израсходовано 20 мл раствора КОН с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,3 моль/л.
Рассчитать $C(\frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_4)$ в растворе
а) 0,2 моль/л б) 0,15 моль/л в) 0,3 моль/л д) 0,4 моль/л
4. Чему равен фактор эквивалентности для кислоты в реакции:
 $2\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
а) 1/4 б) 1/3 в) 1/2 д) 1
5. Рассчитать молярную массу эквивалента соли NaHSO_4 в реакции:
 $\text{NaHSO}_4 + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{NaCl} + \text{HCl}$
а) 60 г/моль б) 120 г/моль в) 30 г/моль д) 40 г/моль

Домашнее задание:

I. Повторить весь материал, разобранный на 1-м занятии, выучить определения, знать расчетные формулы.

II. [1], глава 2 § 2.1, § 2.2. с. 42–49.

III. Решить задачи:

1. Какой объем 30%-ного раствора фосфорной кислоты ($\rho = 1,25$ г/мл) требуется для приготовления 2 л 0,2М раствора H_3PO_4 ?
2. Какой объем раствора с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л можно получить из 0,6 кг раствора кальций нитрата с массовой долей соли 3,4 % ($\rho = 1,01$ г/мл).
3. Молярная масса эквивалента металла равна 9 г/моль. Какой объем водорода при температуре 23°C и давлении 106,8 кПа выделится при взаимодействии 0,35 г металла с соляной кислотой?
4. 0,2 г металла вытеснили 200 мл водорода, который был собран над водой и измерен при 20°C и 104,3 кПа. Давление пара воды при 20°C составляет 2,32 кПа. Найдите молярную массу эквивалента металла.
5. Из одного литра раствора K_2CO_3 ($\rho = 1,11$ г/мл) при действии избытка соляной кислоты получено 20,1 л CO_2 (н.у.). Вычислите молярную концентрацию эквивалента и массовую долю K_2CO_3 в растворе.

IV. Подготовиться к выполнению лабораторного практикума по теме занятия и оформить протокол лабораторной работы № 1.

ЗАНЯТИЕ 2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Лабораторная работа № 1. Определение молярной массы эквивалента металла

Цель: ознакомиться и научиться работать с мерной химической посудой. Овладеть приемами метода титрования с индикатором, научиться проводить расчеты количественных характеристик исследуемых растворов на основе экспериментальных данных с привлечением закона эквивалентов.

Содержание темы:

1. Растворы. Способы выражения концентрации растворов.
2. Закон эквивалентов, математическая запись, формулировка.
3. Сущность метода титрования с индикаторами, границы применимости, фиксирование точки эквивалентности.
4. Требования к титрантам, индикаторам кислотно-основного титрования.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. [1] § 2.2, с. 48–51.
2. [5] §§ 6.1–6.4.2, с. 116–134.
3. [6] §§ 2.1–2.8, с. 17–37.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Титрование – это постепенное прибавление небольшого количества титранта к анализируемому (титруемому) раствору титруемого вещества.

Цель титрования: определение молярной концентрации эквивалента титруемого вещества в растворе.

Титрант применяют в виде раствора точно известной концентрации, который вступает в химическую реакцию с титруемым веществом. Момент завершения реакции носит название **точки эквивалентности**, характеризуется значением **эквивалентного объема титранта**. По количеству вещества эквивалента титранта, израсходованного на реакцию к моменту достижения точки эквивалентности, рассчитывают молярную концентрацию эквивалента титруемого вещества в растворе. В основе расчетов лежит закон эквивалентов:

$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right)$, где X – титруемое вещество, T – титрант.

$$V(X) \cdot C\left(\frac{1}{z}X\right) = V_{\text{экв}}(T) \cdot C\left(\frac{1}{z}T\right),$$

$C\left(\frac{1}{z}X\right) \frac{\text{моль}}{\text{л}} = \frac{V_{\text{экв}}(T) \cdot C\left(\frac{1}{z}T\right)}{V(X)}$, где $C\left(\frac{1}{z}T\right) \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ – молярная концентрация эквивалента титранта.

Это значение известно до начала титрования в числовом выражении с точностью до третьей значащей цифры; $V(X)$, л – объем раствора титруемого вещества; $V_{\text{экв}}(T)$ – эквивалентный объем титранта, л. Значения объемов анализируемого раствора и титранта должны быть определены с высокой степенью точности.

Пример: $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

титруемое вещество титрант

$$C(1\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{p-p} = C(1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})_{p-p, \text{экв}}$$
$$C(1\text{HCl}) = \frac{C(1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})_{p-p, \text{экв}}}{V(\text{HCl})_{p-p}}$$

Правильный выбор химической реакции с четким фиксированием точки эквивалентности требует, чтобы:

- реакция была практически необратимой;
- протекала в строгом соответствии со стехиометрическим уравнением и была достаточно быстрой;
- была возможность экспериментально определить точку эквивалентности ($V_{\text{экв}}$).

Если протекание химической реакции не сопровождается внешними эффектами (выпадение осадка, появление или исчезновение окраски и т.д.), то для определения точки эквивалентности часто используют растворы специальных веществ – индикаторов.

Кисотно-основные индикаторы представляют собой, как правило, слабые органические кислоты или основания. Молекулы индикатора способны к обратимой диссоциации (ионизации) на ионы. $\text{HInd} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ind}^-$ – случай кислотной ионизации. Молекулярная формула индикатора HInd и ионная формула Ind^- имеют разные окраски. Чем больше будет концентрация ионов водорода в растворе, тем меньше будет степень диссоциации (ионизации) индикатора и тем сильнее равновесие будет смещено влево (принцип Ле Шателье). Интенсивность и цвет раствора в этом случае будут определяться молекулярной формулой HInd.

При изменении кислотности раствора каждый кислотно-основный индикатор постепенно изменяет свой цвет в определенной области значений pH (водородный показатель).

$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$. Эта область называется **областью перехода** данного индикатора. Форма индикатора, в которой он существует при pH меньше, чем pH в области перехода, называется его **кислотной формой**, при значениях pH больших, чем pH в области перехода – **щелочной формой**.

Различают **одноцветные индикаторы**, у которых окрашена только одна форма, а другая бесцветна, и **двухцветные индикаторы**, у которых окрашены обе формы, но имеют разную окраску. Двухцветные индикаторы в области перехода показывают промежуточную окраску, складывающуюся из обеих форм индикатора.

Области перехода индикаторов

Название индикатора	Область перехода pH	Окраска индикатора		
		В кислотной форме HInd	В области перехода	В щелочной форме Ind^-
Метилоранж	3,0–4,4	Красный	Оранжево-персиковый	Желтый
Фенолфталеин	8–10	Бесцветный	Розовый	Красно-малиновый

Чтобы определить молярную концентрацию эквивалента кислоты в исследуемом растворе к строго измеренному объему раствора этой кислоты (титруемый раствор) постепенно, в присутствии индикатора, по каплям прибавляют титрованный раствор щелочи (титрант), внимательно следя за изменением окраски раствора, до полной нейтрализации кислоты. Этому моменту ($V_{\text{экв}}(T)$) соответствует резкое изменение окраски индикатора от еще одной добавленной капли титранта.

Для надежного фиксирования точки эквивалентности ($V_{\text{экв.}}$) в аналитической практике применяют **метилоранж** при титровании сильной кислоты сильным основанием и **фенолфталеин** при титровании слабой кислоты сильным основанием.

Пример 14. Образец расчета молярной массы эквивалента металла

0,024 г двухвалентного металла полностью растворили в 20 мл раствора HCl. На титрование оставшейся в растворе кислоты затрачено 14,4 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента щелочи, равной 1,25 моль/л. Рассчитать молярную массу эквивалента металла, если известно, что на нейтрализацию 20,0 мл исходного раствора HCl идет 16 мл раствора щелочи той же концентрации.

Дано

$$z(\text{Me}) = 2; \frac{1}{z}(\text{Me}) = \frac{1}{2}$$

$$m(\text{Me}) = 0,024 \text{ г}$$

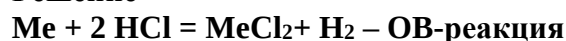
$$V(\text{HCl})_{\text{р-р}} = 20 \text{ мл}$$

$$V_{\text{экв},0}(\text{NaOH})_{\text{р-р}} = 16 \text{ мл}$$

$$V_{\text{экв},1}(\text{NaOH})_{\text{р-р}} = 14,4 \text{ мл}$$

$$C(1\text{NaOH}) = 1,25 \text{ моль/л}$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = ?$$

Решение

$$1. M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = \frac{m(\text{Me})}{n\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right)}$$

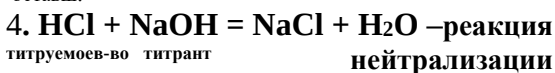
2. По закону эквивалентов:

$$n\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = n(1\text{HCl})$$

$$n(1\text{HCl}) = n(\text{HCl}).$$

$$3. n(1\text{HCl}) = n(1\text{HCl})_{\text{исх.}} - n(1\text{HCl})_{\text{оставш.}}$$

оставш.



По закону эквивалентов:

$$n(1\text{HCl})_{\text{исх.}} = n(1\text{NaOH})_{\text{исх.}} = C(1\text{NaOH}) \cdot V_{\text{экв},0}(\text{NaOH})_{\text{р-р}}$$

$$5. n(1\text{HCl})_{\text{оставш.}} = n(1\text{NaOH})_1 = C(1\text{NaOH}) \cdot V_{\text{экв},1}(\text{NaOH})_{\text{р-р}}$$

6. Расчеты:

$$n(1\text{HCl})_{\text{оставш.}} = 1,25 \text{ моль/л} \cdot 14,4 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

$$n(1\text{HCl})_{\text{исх.}} = 1,25 \text{ моль/л} \cdot 16 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

$$n(1\text{HCl}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль} - 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = n(1\text{HCl}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = \frac{0,024 \text{ г}}{2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 12 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Me}) = 12 \text{ г/моль} \cdot 2 = 24 \text{ г/моль. Металл – Mg}$$

Экспериментальная часть**Объекты исследования, реактивы:**

1. навеска металла, $m(\text{Me}) = \dots\dots\dots$
2. титрант: титрованный раствор натрия гидроксида, $C(1\text{NaOH}) = \dots\dots\dots \text{моль/л}$
3. titруемый раствор хлороводородной кислоты $C(\text{HCl}) \approx \dots\dots\dots$
4. раствор индикатора метилового оранжевого (метилоранжа), $\omega = 0,1\%$
5. вода дистиллированная.

Оборудование:

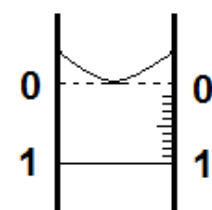
- Бюретка объемом 25 см^3 , закрепленная в штативе – 2 шт.
- Воронка – 2 шт.
- Колба коническая для титрования, 50 мл – 2 шт.
- Слянка для слива – 2 шт.
- Капельница с раствором индикатора – 1 шт.
- Банки с реактивами – 2 шт.

Образцы химической посуды из стекла и примеры лабораторного оборудования приведены на стр. 130–131, рис. 6а, 6б.

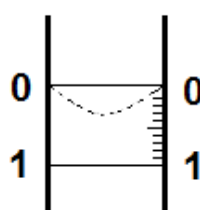
Правила заполнения бюретки:

- Вылить из бюретки дистиллированную воду, заполнить раствором натрия гидроксида до нулевой отметки. При этом в кончике бюретки не должно быть пузырей воздуха. При необходимости их удаления кончик бюретки поднять вверх ($\approx 45^\circ$), одновременно нажимая на шарик в кончике бюретки: часть жидкости сливается вместе с пузырьками воздуха.
- Глаз студента, заполняющего бюретку, должен быть на одном уровне с мениском измеряемой жидкости.
- Объем прозрачных жидкостей отмеряют по нижнему мениску.
- Объем окрашенных жидкостей – по верхнему мениску.
- Объем жидкости, пошедшей для эксперимента, измеряют с точностью до второго знака после запятой (например: 7,15 мл).
- Бюретка в штативе должна быть установлена строго вертикально.

- Бюретка для взятия аликвотной доли (заданного объема) раствора титруемого вещества HCl заполняется аналогичным образом.



**прозрачная
жидкость**



**окрашенная
жидкость**

Методика эксперимента

Задание 1.

Определение молярной концентрации эквивалента рабочего раствора HCl.

Подготовьте к работе две бюретки, одну из которых заполните рабочим раствором HCl, а вторую – раствором титранта (NaOH).

Первое титрование – **ориентировочное**. Определите объем раствора NaOH ($V_{\text{экв}}$), необходимый для нейтрализации 10,0 мл исходного раствора HCl.

Для этого в коническую колбу на 50 мл налейте из бюретки для HCl 10,0 мл раствора кислоты, добавьте 1–2 капли раствора индикатора (метиловый оранжевый), из другой бюретки прибавляйте титрант небольшими порциями при постоянном перемешивании содержимого колбы до изменения цвета раствора из красно-оранжевого в желтый. Запишите полученное значение объема титранта ($V_{\text{экв}}$).

Оптимальный цвет оттитрованного раствора – оранжево-персиковый. Второе и последующие титрования проведите более точно: в колбу для титрования достаточно быстро при перемешивании добавьте титрант в объеме на 1 см³ меньше значения $V_{\text{экв}}$. Затем титрант добавляйте по каплям, внимательно следите за изменением окраски раствора. Прекратите титрование в момент резкого изменения окраски раствора от еще одной добавленной капли титранта. Повторите эту операцию дважды для приобретения навыка в работе и во избежание случайной ошибки. Сходимость результатов точного титрования должна быть в пределах 0,1 мл. Результаты титрования занесите в таблицу. Усредните результат. Покажите результат преподавателю.

Определение эквивалентного объема титранта – $V_{\text{экв},0}(\text{NaOH})_{\text{p-p}}$

Таблица 1

№ п/п	V p-p (HCl), мл	$V_{\text{экв},0}(\text{NaOH})$, мл
1.	10,0	Ориентировочное
2.	10,0	
3.	10,0	
4.	10,0	
		$V_{\text{экв},0}(\text{NaOH})$ среднее, мл

Обработка результатов эксперимента.

Уравнение химической реакции:

Закон эквивалентов для данной

реакции:

Расчет молярной концентрации эквивалента рабочего раствора HCl:

.....

.....

Задание 2. Определение молярной массы эквивалента металла.

В коническую колбу на 50 мл поместите полученную у преподавателя навеску металла $m(\text{Me}) = \dots$, г, добавьте к ней 10,0 мл раствора кислоты и дождитесь окончания реакции (прекращение выделения пузырьков газа). Затем добавьте в колбу 1–2 капли индикатора и так же, как в задании 1, определите объем раствора NaOH ($V_{\text{экв.}}$), необходимый для полной нейтрализации непрореагировавшей кислоты. Титрант добавляйте по каплям от начала эксперимента при непрерывном перемешивании. Результат занесите в таблицу 2.

Определение эквивалентного объема титранта $V_{\text{экв.,1}}(\text{NaOH})_{p-p}$ *Таблица 2*

m(Me) = _____ г	V p-p (HCl), мл	V экв.1 (NaOH), мл

Обработка результатов эксперимента.

Уравнение химической реакции.....

Закон эквивалентов для данной реакции:.....

Используя экспериментальные данные, проведите расчет $M(\frac{1}{z}Me)$ (образец расчета – см. примеры 13, 14)

Проверьте правильность расчета у преподавателя.

Рассчитайте **абсолютную** и **относительную ошибку** определения $M(\frac{1}{2} \text{ Me})_{\text{эксперим.}}$

по сравнению с ее теоретическим значением ($M(\frac{1}{7}\text{Me})_{\text{теор}}$)

$$a - \text{абсолютная ошибка, } a = \left| M\left(\frac{1}{Z}\text{Me}\right)_{\text{теор}} - M\left(\frac{1}{Z}\text{Me}\right)_{\text{эксперим.}} \right|, \text{ Г/МОЛЬ}$$
$$b - \text{относительная ошибка, \%} \quad b, \% = \frac{a}{M(\frac{1}{\sigma}Me)_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Выводы.

Укажите метод определения точного значения молярной концентрации эквивалента анализируемого раствора соляной кислоты (титруемое вещество).....

Приведите полученные значения $C(1HCl)$, $M(\frac{1}{2}Me)$

Укажите относительную ошибку эксперимента

Решите ситуационную задачу

Ситуационная задача 1. Для количественного определения содержания соляной кислоты в лекарственном препарате «кислоты хлористоводородной» в небольшую коническую колбу наливают 10 мл воды и добавляют 3 мл препарата, хорошо перемешивают. Содержимое колбы титруют раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 1,0 моль/л в присутствии индикатора – метилоранжа.

На титрование полученного раствора кислоты израсходовано 14,10 мл раствора щелочи.

Соответствует ли исследуемый образец препарата требованию Государственной фармакопеи по количественному содержанию, если HCl в препарате должно быть не менее 24,8% и не более 25,2% по массе. Принять плотность лекарственного препарата равной плотности воды.

Ситуационная задача 2. В лаборатории обнаружена стружка серебристо-белого металла. Для идентификации навеску этого металла массой 0,0564 г полностью растворили в 10 мл раствора HCl.

На титрование оставшейся в растворе после реакции кислоты затрачено 5,3 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 1,0 моль/л. На нейтрализацию 10 мл исходного раствора HCl идет 11 мл раствора щелочи той же концентрации. Рассчитать молярную массу эквивалента металла и определить металл.

II. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ

ЗАНЯТИЕ 3. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель занятия.

На основе знания фундаментальных положений химической термодинамики приобрести навыки прогнозирования направления самопроизвольного протекания химических реакций и уметь проводить термодинамические расчеты.

Содержание темы:

Термодинамические системы. Термодинамические функции состояния.

I начало термодинамики.

Закон Гесса и следствия из него.

Понятие стандартного состояния.

II начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса. Критерии самопроизвольного протекания процесса в системах изолированных, закрытых.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме «Химическая термодинамика».

2. [1], глава 1, § 1.1–1.4, с. 10–32.

[2], раздел V, глава 1, 2, с. 175–197.

[5], глава 7, § 7.1–7.4, с. 150–179.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

Термодинамическая система

.....

.....

Внутренняя энергия, U

.....

Энтальпия, H

.....

Эндотермические и экзотермические процессы

.....

Стандартная энтальпия образования вещества, $\Delta_f H^0(X)$

.....

Стандартная энтальпия сгорания вещества, $\Delta_c H^0(X)$

.....

Стандартная энтальпия химической реакции, $\Delta_r H^0$

.....

Тепловой эффект химической реакции, $Q_{т/х}$; $\Delta_r H$

.....

.....

Закон Гесса (формулировка).....

.....

Энтропия, S

.....

Стандартная энтропия вещества, S^0

.....

.....

Энергия Гиббса, G

.....

Стандартная энергия Гиббса образования вещества, $\Delta_f G^0(X)$

.....

.....

2. Привести уравнения для расчета

- а) теплового эффекта химической реакции (энтальпии химической реакции), $\Delta_r H$:
- по закону Гесса
 -
 - по следствию из закона Гесса с использованием стандартных энтальпий образования участников реакции.....
 -
 - по следствию из закона Гесса с использованием стандартных энтальпий сгорания участников реакции.....
 -
 -
 - по закону Лавуазье–Лапласа
- б) стандартной энтропии реакции – $\Delta S^0_{рц}$
-
- в) стандартной энергии Гиббса реакции – $\Delta G^0_{рц}$
-

3. Привести критерии оценки возможности самопроизвольного протекания процессов в:

- а) изолированных системах.....
- б) закрытых системах
-

4. Привести основное термодинамическое тождество

Теоретическая часть

При химическом превращении происходит изменение внутренней энергии системы ΔU путем поглощения (или выделения) теплоты Q и совершения системой (или над системой) работы W .

1 начало термодинамики: $\Delta U = Q - W$, (23)

где Q – поглощенная системой теплота, Дж; W – работа, совершаемая системой; Дж.

Теплота реакции может иметь значительную величину и может быть непосредственно измерена – $Q_{т/х}$, Дж, кДж (первый калориметр – 1780 г).

Термохимия – область химии, изучающая тепловые эффекты химических реакций и физико – химических процессов.

Тепловым эффектом химической реакции называется теплота, выделяемая или поглощаемая в ходе реакции, при соблюдении следующих условий:

1. Реакция протекает необратимо при $P=\text{const}$ или $V=\text{const}$.
2. Температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова.
3. Не совершается системой какой-либо работы, кроме работы расширения (при $P=\text{const}$).

Тепловой эффект химической реакции, измеренный при $P=\text{const}$, $T=\text{const}$ называется **энтальпией реакции** $\Delta H_{рц.}$, Дж, кДж.

Система знаков:

$\Delta H_{рц} < 0$, $Q_{т/х} > 0$ – экзотермический процесс (выделение теплоты).

$\Delta H_{рц} > 0$, $Q_{т/х} < 0$ – эндотермический процесс (поглощение теплоты).

$\Delta H_{рц} = H_{\text{конеч.сост.}} - H_{\text{нач.сост.}}$, где $H_{\text{нач.сост.}}$, $H_{\text{конеч.сост.}}$ – энтальпия начального и конечного состояния системы соответственно.

Если $H_{\text{конеч.сост.}} < H_{\text{нач.сост.}}$, то $\Delta H_{рц} < 0$ – реакция экзотермическая, теплота выделяется.

Если $H_{\text{конеч.сост.}} > H_{\text{нач.сост.}}$, то $\Delta H_{рц} > 0$ – реакция эндотермическая, теплота поглощается.

Термодинамические расчеты тепловых эффектов основаны на законе Гесса (1836 г.):
 $\Delta H_{рц} = \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3} = \Delta H_{1-3} = H_3 - H_1 = H_{\text{конеч.}} - H_{\text{нач.}} = \text{const}$, (24)

где индекс 1 – начальное состояние системы (реагентов), индекс 2 – промежуточное состояние, индекс 3 – конечное состояние системы (продуктов), ΔH_{1-2} , ΔH_{2-3} – тепловые эффекты промежуточных стадий перехода системы из начального состояния в конечное.

Закон Гесса применим как к химическим, так и к физико-химическим процессам. Например, растворение кристаллических солей. Это сложное физико-химическое явление, зависящее от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры и концентрации образующегося раствора.

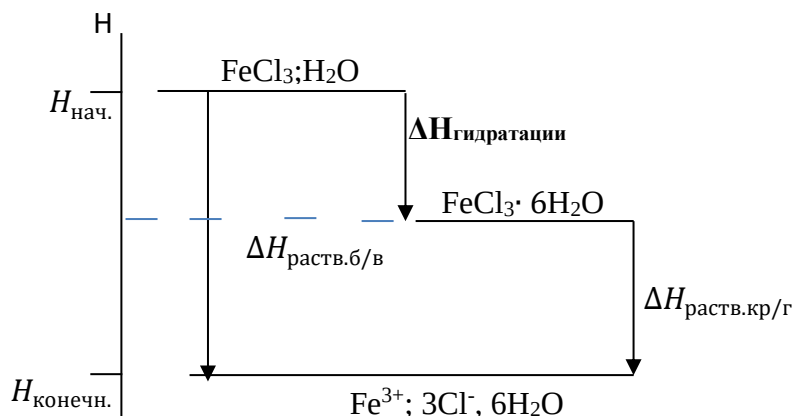
При растворении кристаллической соли в воде происходят два основных процесса. Первый – эндотермический, связанный с разрушением кристаллической решётки, второй – экзотермический, обусловленный взаимодействием частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя и образованием гидратированных ионов.

В зависимости от того, какой из двух процессов преобладает, тепловой эффект растворения может быть величиной как положительной, так и отрицательной.

Пример 15. Определить теплоту гидратации безводной соли железа(III) хлорида ($\Delta H_{\text{гидр}}$), если теплоты растворения безводной соли и ее кристаллогидрата соответственно равны: – 130 кДж/моль и – 20 кДж/моль.

Решение:

1. $\text{FeCl}_3 \cdot 6/\text{водн} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{\text{кр/г}}$ – процесс гидратации, $\Delta H_{\text{гидр}}$.
2. Энтальпийная диаграмма (графическая иллюстрация закона Гесса)



3. $\Delta H_{\text{раств.}}(\text{FeCl}_3(\text{б/в})) = \Delta H_{\text{гидр.}} + \Delta H_{\text{раств.}}(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{кр/г})}) = H_{\text{конечн.}} - H_{\text{нач.}}$ – согласно закону Гесса

4. $\Delta H_{\text{гидр.}} = \Delta H_{\text{раств.}}(\text{б/в}) - \Delta H_{\text{раств.}}(\text{кр/г})$

$\Delta H_{\text{гидр.}} = -130 \text{ кДж/моль} - (-20 \text{ кДж/моль}) = -110 \text{ кДж/моль}$

Для удобства сопоставления тепловых эффектов химических реакций введено понятие **стандартное состояние вещества**. За стандартное состояние твердых и жидких веществ принимается их устойчивое агрегатное состояние при внешнем давлении 1 атм (101,3 кПа). Для газов в качестве стандартного принимается состояние идеального газа при давлении 1 атм (более подробно понятие «стандартное состояние вещества» будет рассмотрено в курсе физической и коллоидной химии).

Термодинамические величины, относящиеся к стандартному состоянию вещества, называются **стандартными**.

Расчеты теплот химических реакций упрощаются, если воспользоваться следствиями из закона Гесса:

1. *Теплота разложения вещества равна теплоте его образования из продуктов разложения, взятая с обратным знаком – закон Лавуазье–Лапласа:*

$$\Delta H_{\text{разл.}}(X) = -\Delta H_{\text{обр.}}(X) \quad (25)$$

Пример: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})}, \quad \Delta H_{\text{разлож.}} \text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}, \quad \Delta H_{\text{обр.}} \text{H}_2\text{O}$
 $\Delta H_{\text{разл.}}(\text{H}_2\text{O}) = -\Delta H_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O})$

2. *Теплота химической реакции $\Delta H_{\text{рц}}$ равна сумме теплот (энтальпий) образования продуктов за вычетом суммы теплот (энтальпий) образования реагентов с учетом стехиометрии.*

Введем обозначения:

f – образование (formation)

c – сгорание (combustion)

j – продукты

i – реагенты

n – количество вещества(моль), равное стехиометрическому коэффициенту

$$\Delta H_{\text{рц}} = \sum n_j \Delta_f H_j - \sum n_i \Delta_f H_i \quad [\text{кДж}] \quad (26)$$

Запишем данное следствие для стандартных состояний веществ:

$$\Delta H_{\text{рц}}^0 = \sum n_j \Delta_f H_j^0 - \sum n_i \Delta_f H_i^0 \quad [\text{кДж}] \quad (27)$$

$\Delta_f H^0(X)$ – стандартная энтальпия образования вещества X [кДж/моль]

$\Delta_f H_{298}^0$ – стандартная энтальпия образования вещества X при фиксированной температуре

298 K – справочная величина [кДж/моль].

Стандартная энтальпия образования вещества – теплота, которая выделяется или поглощается при образовании 1 моль вещества из простых веществ при условии, что все участники процесса находятся в стандартном состоянии. Стандартные теплоты образования веществ – справочные величины, табулируются, как правило, при 298 K.

Условно принято считать, что стандартная теплота образования простых веществ в устойчивых агрегатных состояниях и аллотропных модификациях равна 0.

$\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2) = 0, \Delta_f H_{298}^0(\text{I}_{2 \text{ тв}}) = 0, \Delta_f H_{298}^0(\text{S}_{\text{ромб}}) = 0.$

Пример 16. Рассчитать стандартную теплоту реакции: $\text{CaO}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_{2(\text{Г})} = \text{CaCO}_{3(\text{ТВ})}$. Для решения воспользуемся табличными данными.

$$\Delta H^0_{\text{рц}} = 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0(\text{CaCO}_{3(\text{ТВ})}) - 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0(\text{CaO}_{(\text{ТВ})}) - 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0(\text{CO}_{2(\text{Г})}) = \\ = 1 \text{ моль} \cdot (-1207 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-636 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-394 \text{ кДж/моль}) = -177 \text{ кДж}$$

3. *Теплота химической реакции $\Delta H_{\text{рц}}$ равна сумме теплот (энтальпий) сгорания реагентов за вычетом суммы теплот (энтальпий) сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрии.*

$$\Delta H_{\text{рц}} = \sum n_i \Delta_c H_i - \sum n_j \Delta_c H_j [\text{кДж}] \quad (28)$$

Запишем данное следствие для стандартных состояний веществ

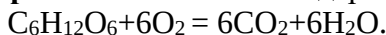
$$\Delta H^0_{\text{рц}} = \sum n_i \Delta_c H^0_i - \sum n_j \Delta_c H^0_j [\text{кДж}] \quad (29)$$

$\Delta_c H^0(\text{X})$ – стандартная энтальпия сгорания вещества X, [кДж/моль]

$\Delta_c H^0_{298}(\text{X})$ – стандартная энтальпия сгорания вещества X при фиксированной температуре 298 К – справочная величина, [кДж/моль].

Стандартная энтальпия сгорания вещества – *теплота, которая выделяется при окислении в избытке кислорода 1 моль вещества, взятого в стандартном состоянии, до высших оксидов входящих в него элементов (например, до CO_2 , H_2O , SO_2 , N_2).*

Пример 16а. Рассчитать стандартную теплоту реакции:



$$\Delta H^0_{\text{рц}} = 1 \text{ моль} \cdot \Delta_c H^0_{298}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 \text{ моль} \cdot \Delta_c H^0(\text{O}_2) - 6 \text{ моль} \cdot \Delta_c H^0_{298}(\text{CO}_2) - \\ - 6 \text{ моль} \cdot \Delta_c H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) = 1_{\text{моль}} \cdot \left(-2780 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = -2780 \text{ кДж}$$

т.к. $\Delta_c H^0_{298}(\text{CO}_2) = 0$, $\Delta_c H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) = 0$.

Важной функцией состояния термодинамической системы является **энтропия** – мера тепловой неупорядоченности системы.

Энтропия 1 моль вещества в стандартном состоянии называется **стандартной энтропией** (S^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$). При расчете изменения стандартной энтропии какой-либо химической реакции или физико-химического процесса используют уравнение, аналогичное уравнению (27):

$$\Delta S^0_{\text{рц}} = \sum n_j S^0_j - \sum n_i S^0_i, \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \quad (30)$$

из суммы стандартных энтропий продуктов реакций вычитают сумму стандартных энтропий реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов. Значения стандартных энтропий веществ при температуре 298К приведены в Справочном приложении (таблица 1).

В **изолированных системах** самопроизвольно могут протекать только те процессы, в ходе которых энтропия возрастает, ее изменение больше 0:

$$\Delta S = S_{\text{конечн.}} - S_{\text{нач.}} > 0.$$

В **обратимых процессах** энтропия остаётся постоянной: $\Delta S = 0$, $S = \text{const}$, $S = S_{\text{max}}$.

Для того чтобы судить о возможности самопроизвольного (без энергетических затрат извне) протекания реакции в **закрытых системах**, необходимо учитывать два фактора: **энтальпийный** ($\Delta H_{\text{рц}}$) и **энтропийный** ($T \cdot \Delta S_{\text{рц}}$).

Термодинамическая функция состояния – энергия Гиббса (G), а точнее, ее изменение (ΔG), позволяет учесть одновременно влияние обоих этих факторов.

$$\Delta G_{\text{рц}} = \Delta H_{\text{рц}} - T \cdot \Delta S_{\text{рц}} - \text{основное термодинамическое тождество} \quad (31)$$

$$\Delta G^0_{\text{рц}} = \Delta H^0_{\text{рц}} - T \cdot \Delta S^0_{\text{рц}} - \text{при стандартных состояниях участников реакции и постоянных температуре и давлении} \quad (32)$$

Стандартное изменение энергии Гиббса реакции можно вычислить, зная стандартное изменение энергии Гиббса образования продуктов и реагентов.

$$\Delta G^0_{\text{рц}} = \sum n_j \Delta_f G^0_j - \sum n_i \Delta_f G^0_i, \text{ Дж, кДж.} \quad (33)$$

Для самопроизвольно протекающей реакции изменение энергии Гиббса должно иметь отрицательное значение $\Delta G < 0$ ($\Delta G^0_{\text{рц}} < 0$ при стандартных состояниях веществ).

В случае обратимо протекающих процессов: $\Delta G_{\text{рц}} = 0$; $G = \text{const}$, $G = G_{\text{min}}$

При стандартных состояниях веществ $\Delta G^0_{\text{рц}} = 0$ ($T, P = \text{const}$).

Анализ уравнения (32) показывает, что самопроизвольное протекание процесса определяется как энтальпийным фактором, так и энтропийным фактором.

а) если $\Delta H^0_{\text{рц}} < 0$ (экзотермический процесс) и $\Delta S^0_{\text{рц}} > 0$ (тепловая неупорядоченность системы возрастает в ходе реакции), то $\Delta G^0_{\text{рц}} < 0$:

при стандартных состояниях участников реакции возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

б) если $\Delta H^0_{\text{рц}} < 0$ и $\Delta S^0_{\text{рц}} < 0$, то энтальпийный фактор благоприятствует самопроизвольному протеканию процесса, в то время как энтропийный – препятствует.

Самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении возможно ($\Delta G^0_{\text{рц}} < 0$), если $|\Delta H^0_{\text{рц}}| > T \cdot \Delta S$.

в) если $\Delta H^0_{\text{рц}} > 0$ и $\Delta S^0_{\text{рц}} < 0$, то $\Delta G^0_{\text{рц}} > 0$: самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении невозможно.

Практическая часть

Для закрепления основных понятий и расчетных формул разобрать алгоритмы решения типовых примеров, решить предложенные задачи, ответить на вопросы и выполнить задания.

Пример 17. Рассчитать $\Delta H^0_{\text{рц}}$ (двумя способами), $\Delta S^0_{\text{рц}}$ и $\Delta G^0_{\text{рц}}$ для данного процесса: $\text{CH}_3\text{OH} (\text{ж}) + 2\text{N}_2\text{O} (\text{г}) = \text{HCOOH} (\text{ж}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2\text{N}_2 (\text{г})$. При расчетах воспользоваться справочником.

Алгоритм решения:

Расчёт $\Delta H^0_{\text{рц}}$:

1. Из справочных таблиц выпишите значения $\Delta_f H^0$ и $\Delta_c H^0$ реагентов и продуктов (для N_2O в качестве реакции сгорания следует рассматривать реакцию его разложения:

$\text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + 0,5\text{O}_2$, т.к. в реакциях сгорания азот выделяется в виде простого вещества, следовательно, $\Delta_c H^0 (\text{N}_2\text{O}) = -\Delta_f H^0 (\text{N}_2\text{O})$.

2а. Рассчитайте $\Delta H^0_{\text{рц}}$ по следствию из закона Гесса, используя $\Delta_f H^0$ реагентов и продуктов (формула 27).

2б. Рассчитайте $\Delta H^0_{\text{рц}}$ по следствию из закона Гесса, используя $\Delta_c H^0$ реагентов и продуктов (формула 29).

Дано

$\Delta_f H^0 (\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ж}}) = -239 \text{ кДж/моль}$

$\Delta_f H^0 (\text{N}_2\text{O}_{\text{г}}) = 81,6 \text{ кДж/моль}$

$\Delta_f H^0 (\text{HCOOH}_{\text{ж}}) = -409 \text{ кДж/моль}$

$\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -286 \text{ кДж/моль}$

$\Delta_c H^0 (\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ж}}) = -715 \text{ кДж/моль}$

$\Delta_c H^0 (\text{N}_2\text{O}_{\text{г}}) = -81,6 \text{ кДж/моль}$

$\Delta_c H^0 (\text{HCOOH}_{\text{ж}}) = -262 \text{ кДж/моль}$

$\Delta H^0_{\text{рц}} = ?$

Решение

а) $\Delta H^0_{\text{рц}} = \sum n_j \Delta_f H^0_j - \sum n_i \Delta_f H^0_i$ [кДж] (27)

$\Delta H^0_{\text{рц}} = 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0 (\text{HCOOH}) + 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}) + 2 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0 (\text{N}_2) - [1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0 (\text{CH}_3\text{OH}) + 2 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0 (\text{N}_2\text{O})] = [1 \text{ моль} \cdot (-409 \text{ кДж/моль}) + 1 \text{ моль} \cdot (-286) \text{ кДж/моль}] + 2 \text{ моль} \cdot 0 - [1 \text{ моль} \cdot (-239) \text{ кДж/моль} + 2 \text{ моль} \cdot 81,6 \text{ кДж/моль}] = -619,2 \text{ кДж}.$

б) $\Delta H^0_{\text{рц}} = \sum n_i \Delta_c H^0_i - \sum n_j \Delta_c H^0_j$ [кДж]

$\Delta H^0_{\text{рц}} = 1 \cdot \Delta_c H^0 (\text{CH}_3\text{OH}) + 2 \cdot \Delta_c H^0 (\text{N}_2\text{O}) - [1 \cdot \Delta_c H^0 (\text{HCOOH}) + 1 \cdot \Delta_c H^0 (\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot \Delta_c H^0 (\text{N}_2)]$

$\Delta H^0_{\text{рц}} = [1 \text{ моль} \cdot (-715 \text{ кДж/моль}) + 2 \text{ моль} \cdot (-81,6 \text{ кДж/моль})] - [1 \text{ моль} \cdot (-262 \text{ кДж/моль})] = -616,2 \text{ кДж}.$

3. Расхождение между ответами при расчётах разными способами в 3 кДж (0,5% от найденной величины) считается допустимым.

4. Проанализируйте ответ.....

4.1. Эндо- или экзотермической является данная реакция?.....

4.2. Каков знак теплоты обратной реакции?

4.3. Способствует ли энтальпийный фактор протеканию данной реакции?.....

Расчет $\Delta S^0_{\text{рц}}$:

Алгоритм решения:

1. Из справочных таблиц выпишите значения S^0 реагентов и продуктов.
2. Рассчитайте ΔS^0 реакции, используя следствие из закона Гесса (формула 30).

Дано

$$S^0(\text{CH}_3\text{OH}) = 127 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$S^0(\text{N}_2\text{O}) = 220 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$S^0(\text{HCOOH}) = 129 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$S^0(\text{H}_2\text{O}) = 70 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$S^0(\text{N}_2) = 191 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Решение

$$\Delta S^0_{\text{рц}} = \sum n_j S^0_j - \sum n_i S^0_i (30)$$

$$\Delta S^0_{\text{рц}} = 1 \text{ моль} \cdot S^0(\text{HCOOH}) + 1 \text{ моль} \cdot S^0(\text{H}_2\text{O}) + 2 \text{ моль} \cdot S^0(\text{N}_2) - 1 \text{ моль} \cdot S^0(\text{CH}_3\text{OH}) + 2 \text{ моль} \cdot S^0(\text{N}_2\text{O})$$

$$\Delta S^0_{\text{рц}} = [2 \text{ моль} \cdot 191 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} + 1 \text{ моль} \cdot 70 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} + 1 \text{ моль} \cdot 129 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}] - [1 \text{ моль} \cdot 127 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} + 2 \text{ моль} \cdot 220 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}] =$$

$$= 14 \text{ Дж/К} = 14 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К}$$

$$\Delta S^0_{\text{рц}} = ?$$

Способствует ли энтропийный фактор самопроизвольному протеканию данной реакции?.....

Расчет ΔG^0 процесса:

Алгоритм решения:

1. Запишите основное термодинамическое тождество, связывающее значение $\Delta G^0_{\text{рц}}$ со значением $\Delta H^0_{\text{рц}}$ и $\Delta S^0_{\text{рц}}$ – формула (32).
2. Подставив в формулу полученные ранее числовые значения $\Delta H^0_{\text{рц}}$ и $\Delta S^0_{\text{рц}}$, рассчитайте значение $\Delta G^0_{\text{рц}}$.

Дано

$$\Delta H^0_{\text{рц}} = -619,2 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^0_{\text{рц}} = 14 \text{ Дж/К}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G^0_{\text{рц}} = ?$$

Решение

$\Delta G^0_{\text{рц}} = \Delta H^0_{\text{рц}} - T\Delta S^0_{\text{рц}}$ – основное термодинамическое тождество

$$\Delta G^0_{\text{рц}} = -619,2 \text{ кДж} - 298 \text{ K} \cdot 14 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} = -623,4 \text{ кДж}$$

3. ΔG^0 реакции можно рассчитать, применив следствие из закона Гесса – формула (33)

Дано

$$\Delta_f G^0(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{ж}} = -166 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^0(\text{N}_2\text{O}) = 104 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^0(\text{HCOOH})_{\text{ж}} = -346 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} = -238 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^0 \text{N}_2 = 0$$

$$\Delta G^0_{\text{рц}} = ?$$

Решение

$$\Delta G^0_{\text{рц}} = \sum n_j \Delta_f G^0_j - \sum n_i \Delta_f G^0_i$$

$$\Delta G^0_{\text{рц}} = [1 \text{ моль} \cdot \Delta_f G^0(\text{HCOOH}) + 1 \text{ моль} \cdot$$

$$\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} + 2 \text{ моль} \cdot \Delta_f G^0(\text{N}_2)] - [1 \text{ моль} \cdot \Delta_f G^0(\text{N}_2\text{O}) + 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f G^0(\text{CH}_3\text{OH})]$$

$$\Delta G^0_{\text{рц}} = [1 \text{ моль} \cdot (-346 \text{ кДж/моль}) + 1 \text{ моль} \cdot$$

$$(-238 \text{ кДж/моль}) + 0] - [1 \text{ моль} \cdot (-166 \text{ кДж/моль}) + 2 \text{ моль} \cdot 104 \text{ кДж/моль}] = -626 \text{ кДж}$$

4. Проанализируйте ответ, определив направление самопроизвольного протекания процесса.....

Пример 18. Какое количество теплоты выделится при полном окислении 9 г фруктозы в стандартном состоянии?

Дано

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 9 \text{ г}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$$

$$\Delta_c H^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -2820 \text{ кДж/моль}$$

$$Q'_{\text{т/х}} = ?$$

Решение.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{тв} + 6 \text{ O}_{2,\text{г}} \rightarrow 6 \text{ CO}_{2,\text{г}} + 6 \text{ H}_2\text{O}_{\text{ж}} + Q_{\text{т/х}}$ – термохимическое уравнение реакции

1 моль – $Q_{\text{т/х}}, \text{кДж}$

n моль – $Q'_{\text{т/х}}, \text{кДж}$

$$Q'_{\text{т/х}}, \text{кДж} = \frac{Q_{\text{т/х}}, \text{кДж} \cdot n \text{ моль}}{1 \text{ моль}}, \text{ где } Q_{\text{т/х}} - \text{теплота химической реакции (термохимическая), кДж}$$

$$1. \Delta H^0_{\text{рц}} = -Q_{\text{т/х}}$$

$$\Delta H^0_{\text{рц}} = 1 \text{ моль} \cdot \Delta_c H^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6), \text{кДж/моль} = -2820 \text{ кДж (см. пример 16);}$$

$$Q_{\text{т/х}} = 2820 \text{ кДж}$$

$$2. n = m/M$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)/M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 9 \text{ г}/180 \text{ г/моль} = 0,05 \text{ моль}$$

$$Q'_{\text{т/х}} = 0,05 \text{ моль} \cdot Q_{\text{т/х}}/1 \text{ моль} = 0,05 Q_{\text{т/х}}, \text{кДж}$$

$$Q'_{\text{т/х}} = 0,05 \cdot 2820 = 141 \text{ (кДж)}$$

Вопрос (для самостоятельной работы): какое количество теплоты выделится при полном окислении 2 моль фруктозы в аналогичных условиях?

.....
.....
.....

Задачи для самостоятельного решения

Задача 5.

Как изменяется энтропия при протекании процесса:



$\text{KCl}_{(\text{кр.})} \rightarrow \text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ при стандартных состояниях веществ, если $\Delta H^0_{\text{рц.}} = +17 \text{ кДж}$, $\Delta G^0_{\text{рц.}} = -6 \text{ кДж}$? Какой фактор определяет направление протекания процесса?

Чем объясняется характер изменения энтальпии и энтропии при растворении данной соли в воде?

.....
.....
.....

Задача 6. Вычислите теплоту гидратации кальция хлорида, если теплота растворения безводной соли CaCl_2 равна 75,7 кДж/моль, а теплота растворения кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равна -19,1 кДж/моль.

.....
.....
.....

Задача 7. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж. Рассчитать теплоту образования сульфида железа.

.....
.....
.....

**Образец билета входного тест-контроля по теме:
«Энергетика химических реакций»**

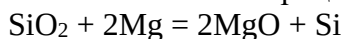
1. Наибольшее количество теплоты выделяется в процессе:

- а) $O_2 + 1/2 O_2 = O_3$ $\Delta H^0_{pc} = 142 \text{ кДж.}$
 б) $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O (\text{ж})$ $\Delta H^0_{pc} = -286 \text{ кДж}$
 в) $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O(\text{тв.}) + 292 \text{ кДж.}$

Решение

Процессы (б) и (в) – экзотермические, процесс (а) – эндотермический. В процессе (а) поглотилось 142 кДж теплоты, в процессах (б, в) выделилось 286 и 292 кДж, соответственно. Таким образом, наибольшее количество теплоты выделяется в процессе (в).

2. Вычислите ΔH^0 процесса (кДж):



Для решения используем следствие из закона Гесса (формула 27):

Дано

$$\Delta_f H^0(SiO_2) = -859 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0(MgO) = -601 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0(Mg) = 0$$

$$\Delta_f H^0(Si) = 0$$

$$\Delta H^0_{pc} = ?$$

Решение

$$\Delta H^0_{pc} = \sum n_j \Delta_f H^0_j - \sum n_i \Delta_f H^0_i \text{ [кДж]}$$

$$\Delta H^0_{pc} = 2 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0(MgO) + 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0(Si) - [2 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0(SiO_2) + 2 \text{ моль} \cdot \Delta_f H^0(Mg)]$$

$$\Delta H^0_{pc} = 2 \text{ моль} \cdot (-601 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-859 \text{ кДж/моль}) = -343 \text{ кДж}$$

3. Стандартная теплота образования принимается равной нулю для:

- а) $Br_{2,ж}$ б) $Br_{2,г}$ в) $Br_{2,тв}$ г) $HBr_{г}$

Теоретическое обоснование: стандартные теплоты образования простых веществ, находящихся в стандартном состоянии, принимаются равными нулю (с учетом устойчивых агрегатных состояний и аллотропных модификаций).

При $p = 1 \text{ атм}$ (101,3 кПа), $T = 298 \text{ К}$ агрегатное состояние брома – жидкость. Стандартная теплота образования $Br_{2,ж} = 0$.

4. Условием самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении является:

- а) $\Delta G_{pc} < 0$ б) $\Delta H_{pc} < 0$ в) $\Delta S_{pc} < 0$ г) $\Delta H_{pc} > 0$

Теоретическое обоснование. Возможность самопроизвольного протекания реакции определяется знаком ΔG_{pc} : а) $\Delta G_{pc} < 0$ – условие самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении.

5. В каком направлении самопроизвольно пойдет реакция $2NOCl = 2NO + Cl_2(г)$ при стандартных состояниях веществ:

- а) вправо; б) влево; в) система находится в равновесии.

Для ответа нужно рассчитать изменение энергии Гиббса в процессе, используя справочные данные.

Дано

$$\Delta_f G^0(NOCl) = 67 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^0(NO) = 81 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^0(Cl_2) = 0$$

$$\Delta G^0_{pc} = ?$$

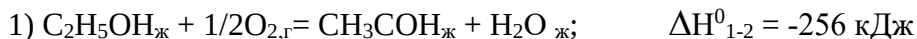
Решение

$$\Delta G^0_{pc} = 2 \text{ моль} \cdot \Delta_f G^0(NO) + 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f G^0(Cl_2) - 2 \text{ моль} \cdot \Delta_f G^0(NOCl)$$

$$= 2 \text{ моль} \cdot 81 \text{ кДж/моль} - 2 \text{ моль} \cdot 67 \text{ кДж/моль} = 28 \text{ кДж}$$

$\Delta G^0_{pc} > 0$: самопроизвольно реакция может протекать **справа налево** (б)

Ситуационная задача. В организме человека окисление этилового спирта протекает в две стадии. Первая – окисление этанола до уксусного альдегида:



Вторая – окисление уксусного альдегида до уксусной кислоты:



Рассчитайте ΔH^0_{1-3} реакции окисления этанола до уксусной кислоты, используя закон Гесса.

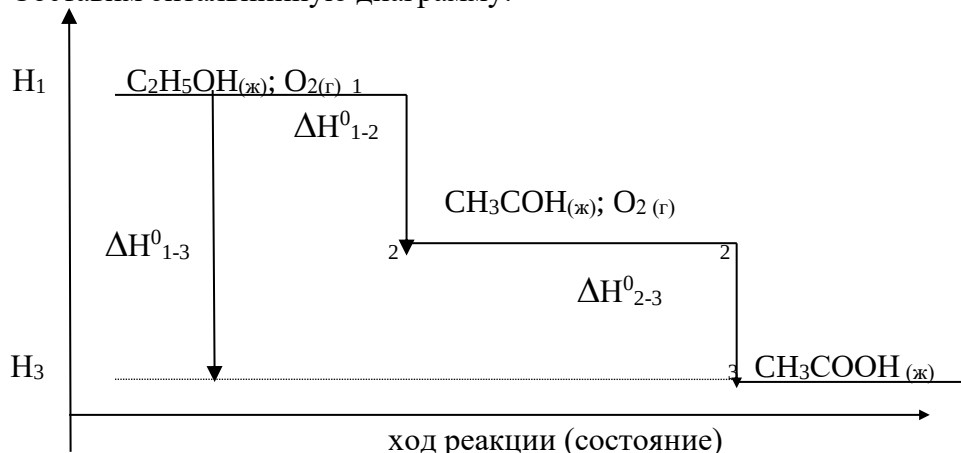
Дано:

$$\Delta H^0_{1-2} = -256 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^0_{2-3} = -237 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^0_{1-3} = ?$$

Составим энтальпийную диаграмму:



Согласно закону Гесса тепловой эффект процесса равен сумме тепловых эффектов промежуточных стадий:

$$\Delta H^0_{\text{рц}} = \Delta H^0_{1-3} = H_3 - H_1 = \Delta H^0_{1-2} + \Delta H^0_{2-3}$$

$$\Delta H^0_{\text{рц}} = -256 \text{ кДж} + (-237 \text{ кДж}) = -493 \text{ кДж.}$$

Уксусный альдегид является довольно ядовитым веществом.

Какие выводы можно сделать о вреде потребления алкоголя, если учесть, что окисление уксусного альдегида в уксусную кислоту протекает во времени?

Вывод. Возможно отравление организма образующимся уксусным альдегидом. Скорость окисления альдегида в кислоту можно регулировать с помощью некоторых лекарственных препаратов. Уменьшая скорость, можно регулировать накопление уксусного альдегида в организме и вызвать отравление организма даже при малых дозах спирта, что используется при лечении от алкоголизма.

Задания, выполняемые на занятии.

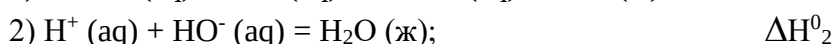
Задача № 1. Вычислить двумя способами по следствиям из закона Гесса тепловой эффект ($\Delta H^0_{\text{рц}}$) реакции: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж}) + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{CH}_3\text{COOH} (\text{ж}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ и ответить на вопросы:

1. Экзо- или эндотермической является эта реакция?
2. Экзо- или эндотермической является обратная реакция?
3. Можно ли предсказать характер изменения энтропии в данной реакции, не проводя расчетов?

Задача № 2. Рассчитать изменение энтропии ($\Delta S^0_{\text{рц}}$) выше приведенной реакции окисления этилового спирта и ответить на вопрос: благоприятствует ли энтропийный фактор самопроизвольному протеканию реакции окисления спирта?

Задача № 3. Рассчитать изменение энергии Гиббса ($\Delta G^0_{\text{рц}}$) выше приведенной реакции окисления этилового спирта и проанализировать полученное значение.

Задача № 4. Рассчитать ΔH^0 реакции нейтрализации: а) угольной кислоты и б) сильной одноосновной кислоты щелочью, согласно термохимическим уравнениям:



Подготовиться к выполнению лабораторного практикума по теме занятия и оформить протокол лабораторной работы № 2

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Лабораторная работа № 2. Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью

Цель работы.

Калориметрическим методом определить теплоту реакции нейтрализации ($Q_{т/х}, \Delta H_{нейтр.}$) водного раствора соляной кислоты сильным основанием (KOH, NaOH), сопоставить полученное значение $\Delta H_{нейтр.}$ с расчетным значением $\Delta H^0_{нейтр, 298}$, оценить абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В разбавленных растворах теплота реакции нейтрализации ($\Delta H_{нейтр.}$), сильных кислот сильными основаниями, например, $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$, не зависит от природы кислоты или основания. Поскольку сильные кислоты и основания диссоциируют нацело, при смешении их разбавленных растворов происходит одна и та же химическая реакция: $OH^- + H^+ = H_2O$, $\Delta H_{нейтр} = \Delta_f H(H_2O) \cdot n(H_2O)$, кДж

Теплоту реакции нейтрализации можно рассчитать по следствию из закона Гесса, используя табличные значения энтальпий образования ионов $\Delta_f H(H^+_{aq.})_{298}$, $\Delta_f H(OH^-_{aq.})_{298}$.

Экспериментальная термохимия позволяет непосредственно измерить теплоту реакции нейтрализации ($Q_{т/х}$) в специальных приборах, называемых **калориметрами**.

Экспериментальная часть

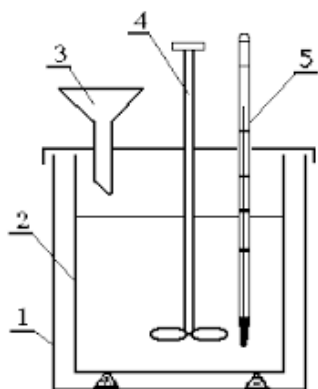
Объекты исследования, реактивы: титрованный раствор KOH, $C(1KOH) = \dots\dots\dots$ моль/л, титрованный раствор HCl, $C(1HCl) = \dots\dots\dots$ моль/л, вода дистиллированная

Оборудование: калориметр, термометр ртутный (цена деления $0,1^\circ C$), воронка, мерные цилиндры – 2, склянки с рабочими растворами.

Методика эксперимента.

Во внутренний стакан калориметра налить 30 мл раствора щелочи, отмеренного цилиндром № 1, и определить температуру раствора ($t_{щ}$) с помощью ртутного термометра.

Стакан с раствором щелочи поместить во внешний стакан калориметра и закрыть крышкой, имеющей два отверстия, одно из которых предназначено для воронки, а другое – для термометра (рис. 1).



- 1 – внешний стакан калориметра;
- 2 – внутренний стакан калориметра;
- 3 – воронка;
- 4 – мешалка;
- 5 – термометр.

Рис. 1. Принципиальная схема калориметра.

В цилиндр №2 налить 30 мл раствора кислоты и определить его температуру (t_k).
Рассчитать среднюю температуру раствора до начала опыта: $t_{cp.} = \frac{t_{щ.} + t_k}{2}$.

Быстро влить через воронку раствор кислоты во внутренний стакан калориметра, аккуратно перемешать раствор. Отметить с точностью до 0,1°С максимальное значение подъёма температуры раствора (t_2). Повторить опыт 3 раза. Результаты измерений занести в таблицу.

№ опыта	Температура до начала опыта, °С			Температура после окончания опыта t , °С
	$t_{\text{ш.}}$	$t_{\text{к}}$	$t_{\text{ср.}}$	
1				
2				
3				
	$t_{1\text{ср.}} = \frac{t_{\text{ср.1}} + t_{\text{ср.2}} + t_{\text{ср.3}}}{3} =$			$t_{2\text{ср.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3}{3} =$

Теплоту реакции нейтрализации ($\Delta H^0_{\text{нейтр.}}$) рассчитывают на 1 моль образующейся H_2O по экспериментально определенной теплоте реакции $Q'_{\text{тх}}$

$$\Delta H^0_{\text{нейтр.}} = - \frac{Q'_{\text{тх}}}{n(\text{H}_2\text{O})}, \text{ Дж/моль}$$

$Q'_{\text{тх}}$ – количество теплоты, выделившейся в системе при протекании реакции.

$$Q'_{\text{тх}} = (\sum C) \cdot \Delta T, \text{ Дж}$$

где $\Delta T, \text{ K} = (t_{2\text{ср.}} - t_{1\text{ср.}})$; $t_{1\text{ср.}}$ и $t_{2\text{ср.}}$ – средняя температура растворов до и после опыта, °С;

$$\Delta T, \text{ K} = \Delta t, ^\circ\text{C}$$

$(\sum C)$ – общая теплоёмкость системы, Дж/К; $\sum C = C_{\text{Al}} \cdot m_{\text{ст.}} + C_{\text{р-р}} \cdot m_{\text{р-р}}$, где

C_{Al} – удельная теплоёмкость алюминия, $C_{\text{Al}} = 0,920 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$,

$m_{\text{ст.}}$ – масса внутреннего стакана калориметра (указана на крышке), г

$C_{\text{р-р}}$ – удельная теплоёмкость водного раствора, $C_{\text{р-р}} = 4,184 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$,

$m_{\text{р-р}}$ – масса раствора в калориметре, г

$$m_{\text{р-р}} = V_{\text{р-р}} \cdot \rho_{\text{р-р}}, \text{ г}$$

плотность раствора ($\rho_{\text{р-р}}$) принять равной 1,0 г/мл

$n(\text{H}_2\text{O})$ – количество вещества воды (моль), образующейся в ходе реакции нейтрализации

С учетом значений молярных концентраций рабочих растворов соляной кислоты и щелочи ($\frac{1}{z} = 1$), определить, взяты ли реактивы в строго стехиометрическом соотношении или нет, и рассчитать количество вещества образовавшейся воды согласно стехиометрическому уравнению реакции.

Расчеты:

а) $Q'_{\text{тх}}, \text{ Дж} = \dots\dots\dots$

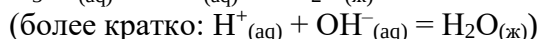
б) $n(1\text{KOH})_{\text{вст.}} = n(1\text{HCl})_{\text{вст.}} = \dots\dots\dots$

в) $n(\text{H}_2\text{O}), \text{ моль} = n(\text{KOH})_{\text{вст.}} = n(\text{HCl})_{\text{вст.}} \dots\dots\dots$

г) $\Delta H^0_{\text{нейтр.}}, \text{ Дж/моль} = - \frac{Q'_{\text{тх}}}{n(\text{H}_2\text{O})}$

.....
Экспериментально полученное значение $\Delta H^0_{\text{нейтр.}}, \text{ кДж/моль} \dots\dots\dots$

д) расчет теоретического значения $\Delta H^0_{\text{нейтр.,298}}$ по ионно-молекулярному уравнению реакции нейтрализации с использованием справочных данных (Справочное приложение, таблица 1).



$$\Delta_f H^0(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})_{298} = \dots\dots\dots \text{кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0(\text{OH}^-_{(\text{aq})})_{298} = \dots\dots\dots \text{кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = \dots\dots\dots \text{кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{нейтр.}} = \dots\dots\dots \text{кДж/моль} \dots\dots\dots$$

Абсолютная ошибка эксперимента: $a = \dots$ кДж/моль

Относительная ошибка эксперимента: $b, \% = \dots$

Вывод.

Указать метод исследования

Привести экспериментальное ($\Delta H_{\text{нейтр.}}$) и теоретическое ($\Delta H_{\text{нейтр.298}}^0$) значение теплоты реакции нейтрализации

Указать относительную ошибку эксперимента.....

Ответить на вопросы:

1. Зависит ли теплота нейтрализации от природы кислоты или основания?

.....

2. Для каких пар кислота-основание теплоту нейтрализации можно считать постоянной и почему? Привести примеры.

.....

3. Благоприятствует ли энтальпийный фактор самопроизвольному протеканию реакции нейтрализации?.....

Задачи для подготовки к промежуточной аттестации.

1. Стандартная теплота образования метана CH_4 равна -74,80 кДж/моль. Написать термохимическое уравнение реакции сгорания метана и рассчитать теплоту, выделившуюся при сгорании 100 г CH_4 , если ΔH^0 образования CO_2 и H_2O равны -391,5 кДж/моль и -285,7 кДж/моль, соответственно?

2. $\Delta_c H^0$ сгорания глюкозы и этилового спирта равны -2817,1 кДж/моль и -1366,9 кДж/моль соответственно. Вычислить теплоту реакции биохимического брожения 400 г глюкозы с образованием этилового спирта.

3. Сколько теплоты выделится при гидратации 29 г безводного калий фторида, если ΔH^0 растворения безводной соли (KF) и кристаллогидрата ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) равны: -17,26 кДж/моль и + 9,20 кДж/моль соответственно?

4. Сколько теплоты выделится при сгорании 2,24 л (н.у.) пропана, если стандартные теплоты образования C_3H_8 , CO_2 и H_2O равны -104 кДж/моль, -395 кДж/моль, -242,7 кДж/моль соответственно?

5. Сколько теплоты поглощается при образовании 18 г глюкозы по реакции: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$, если стандартные теплоты образования CO_2 , H_2O и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ равны -399,5 кДж/моль, -286 кДж/моль и -1260 кДж/моль соответственно?

6. Рассчитать теплоту образования сера(VI) оксида, если при сгорании 16 г серы выделяется 180,9 кДж теплоты.

7. Рассчитать теплоту реакции $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, используя табличные данные по стандартным теплотам образования веществ.

Вопросы для подготовки к промежуточной аттестации.

1. Поглощение и выделение энергии при химических превращениях. Внутренняя энергия и энтальпия. Теплота и работа процесса. Теплота реакции ($\Delta H_{\text{рц}}^0$).

2. Первое начало термодинамики. Закон Гесса. Его применение для расчетов теплот реакций с использованием стандартных теплот образования веществ.

3. Энтропия как мера тепловой неупорядоченности системы. Уравнение Больцмана.

4. Изменение энергии Гиббса как критерий самопроизвольного протекания процесса и термодинамической устойчивости химических соединений.

ЗАНЯТИЕ 4. ТЕРМОДИНАМИКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Цель занятия: формирование системного подхода к рассмотрению окислительно-восстановительных реакций.

Содержание темы:

Процессы окисления-восстановления.

Степень окисления.

Важнейшие окислители и восстановители.

Метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций).

Прогноз направления самопроизвольного протекания ОВР.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.

2. [1] Глава 3, §§3.11–12, с. 131–141.

[2] Раздел V, глава 6, §§1–3, с. 234–244.

[5] Глава 4, §§4.1–4.4, с. 92–98.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

Окислитель.....

Примеры.....

Восстановитель.....

Примеры:.....

Окислительно-восстановительная реакция

Примеры:

Степень окисления

Примеры:

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Правила составления ОВР методом ионно-электронного баланса.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют два метода:

1. Метод электронного баланса.

2. Метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций).

С помощью **метода полуреакций** прогнозируют изменения, которые претерпевают реально существующие в растворе ионы и молекулы. Этот метод отражает роль среды как участника процесса.

Основные правила составления уравнений окислительно-восстановительных реакций ионно-электронным методом:

1. Определите *реагент – окислитель, реагент – восстановитель*. Для выяснения этого вопроса используют понятие степени окисления (с.о.).

Окислитель – вещество, атом или ион которого *принимает электроны, понижая при этом степень окисления*, окислитель *восстанавливается*. Сильные окислители обладают большим сродством к электрону. Как правило, эти вещества содержат атомы в высшей степени окисления.

Восстановитель – вещество, атом или ион которого *отдает электроны, повышая при этом степень окисления*, восстановитель *окисляется*. Типичные восстановители содержат атомы в низших (отрицательных или нулевых) степенях окисления.

Вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, могут проявлять как свойства окислителя, так и восстановителя.

Степень окисления (с.о.) – условный заряд элемента в соединении при условии, что все связи в соединении строго ионные.

Чтобы определить значения **с.о.** атомов элементов, входящих в состав окислителя и восстановителя, до и после протекания ОВ-реакции необходимо учитывать следующее:

а) если частица (молекула) в целом электронейтральна, сумма степеней окисления всех химических элементов, в нее входящих, равна 0;

б) если частица (ион) имеет заряд, то сумма степеней окисления всех химических элементов в ней равна заряду частицы;

в) степень окисления атома водорода во всех соединениях, кроме гидридов, равна +1. В гидридах (CaH_2 , SiH_4) **с.о. H** = -1.

степень окисления атома кислорода во всех соединениях, кроме пероксидов, равна -2. В пероксидах (H_2O_2 , BaO_2) **с.о. O** равна (-1), в надпероксидах (KO_2) **с.о. O** = -1/2;

г) степень окисления атомов щелочных металлов равна +1; атомов щелочно-земельных элементов +2;

д) степень окисления атомов элемента, образующего простое вещество (Cl_2 , N_2), равна 0.

Пример 1.

Определить:

с.о. атома Mn: а) в молекуле KMnO_4 б) в ионе MnO_4^-

Решение:

а) Молекула **KMnO_4** – электронейтральна, $\sum \text{с.о.} = 0$

$1 \cdot (+1) + 1 \cdot \text{с.о. (Mn)} + 4 \cdot (-2) = 0$; **с.о. (Mn) = +7**

Степень окисления Mn в KMnO_4 равна +7. Это высшая степень окисления для Mn. Следовательно, KMnO_4 проявляет только окислительные свойства.

б) заряд иона (MnO_4^-) = 1⁻; $\sum \text{с.о.} = -1$

$1 \cdot \text{с.о. (Mn)} + 4 \cdot (-2) = -1$; **с.о. (Mn) = +7**

Ион MnO_4^- проявляет только окислительные свойства

Принято записывать: с.о. +z (-z); заряд иона z⁺ (z⁻)

Пример 2.

Определить степень окисления S: а) в молекуле Na_2SO_3 , б) в ионе SO_3^{2-} , в) в ионе SO_4^{2-} .

Решение

а) **Na_2SO_3** Пусть X – **с.о.** атома S; $\sum \text{с.о.} = 0$

$2 \cdot (+1) + 1 \cdot X + 3 \cdot (-2) = 0$

$2 + X - 6 = 0$, **X = +4**

б) **SO_3^{2-}** ; заряд иона = 2⁻; $\sum \text{с.о.} = -2$

$X + 3 \cdot (-2) = -2$, $X - 6 = -2$, **X = +4**

Степень окисления атома S в Na_2SO_3 равна +4. Для серы это промежуточная степень окисления (сера – элемент VI группы Периодической системы, где максимальная степень окисления равна +6, а минимальная = -2). Следовательно, Na_2SO_3 может проявлять окислительно-восстановительную двойственность.

в) **SO_4^{2-}** ; заряд иона = 2⁻; $\sum \text{с.о.} = -2$

$1 \cdot X + 4 \cdot (-2) = -2$; **X = +6**, **с.о. S = +6** – высшая степень окисления S, ион SO_4^{2-} может проявлять окислительные свойства. Однако, следует заметить, что такие свойства сульфат-ион проявляет в реакциях, протекающих в расплавах, а в растворах – только находясь в составе концентрированной серной кислоты.

2. Запишите уравнения полуреакций окисления и восстановления.

Любую ОВР можно разделить на две полуреакции: полуреакцию восстановления (окислитель и его восстановленная форма) и полуреакцию окисления (восстановитель и его окисленная форма).

А. При составлении полуреакций записываются только частицы, реально существующие в растворе, где протекает данная ОВР: в виде ионов – реально существующие катионы и анионы; в молекулярной форме – вещества, малодиссоциирующие (например, HCN), нерастворимые (например, MnO_2) и выделяющиеся в виде газа (например, H_2S).

Б. Полуреакции уравнивают по всем атомам. Для уравнивания числа атомов водорода и кислорода при необходимости вводят в полуреакцию:

- ионы водорода H^+ или молекулы H_2O в случае кислой среды, кислая среда задается участием разбавленной H_2SO_4 ;
- ионы OH^- или молекулы H_2O в случае щелочной среды, щелочная среда задается растворами KOH , $NaOH$;
- участие нейтральной среды задается молекулами воды.
- если среда задана, то в полуреакциях **нельзя** писать **слева**:
 - ионы OH^- в кислой среде;
 - ионы H^+ в щелочной среде;
 - оба иона в нейтральной среде;
- **нельзя** писать **справа**:
 - ионы OH^- в кислой среде;
 - ионы H^+ в щелочной среде. В нейтральной среде **можно** писать **справа** H^+ или OH^- .

В. Уравнивают заряды левой и правой частей полуреакций путем добавления электронов в левой части (полуреакция восстановления) или в правой части (полуреакция окисления).

Число электронов, принятых окислителем и отданных восстановителем в ходе реакции, должно быть одинаково, поэтому каждую полуреакцию умножают при необходимости на соответствующий коэффициент, затем полуреакции складывают. Получают ионно-молекулярное уравнение.

3. В соответствии с ионно-молекулярным уравнением расставьте коэффициенты перед соответствующими молекулами в молекулярном уравнении ОВР, дополнив его продуктами кислотно-основного обмена и обменного взаимодействия.

4. Проверьте правильность написания ОВР: число атомов кислорода (водорода) в левой и правой частях молекулярного уравнения должно быть одинаково.

5. Для прогнозирования возможности самопроизвольного протекания ОВР необходимо оценить изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\text{рц}}$ (в частности, $\Delta G_{\text{рц}}^0$).

Для самопроизвольно протекающей ОВ реакции ($P, T = \text{const}$) изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\text{рц}}$ (в частности, $\Delta G_{\text{рц}}^0$) должно иметь отрицательное значение.

Каждая ОВ реакция может быть охарактеризована значением своей электродвижущей силы (ЭДС) – $\Delta E_{\text{рц}}$, В.

В случае ОВР значения $\Delta G_{\text{рц}}$ и $\Delta E_{\text{рц}}$ связаны между собой уравнением:

$$\Delta G_{\text{рц}} = - Z \cdot F \cdot \Delta E_{\text{рц}} \quad (34)$$

$$\Delta G_{\text{рц}}^0 = - Z \cdot F \cdot \Delta E_{\text{рц}}^0, \text{ при стандартных состояниях участников ОВ реакции} \quad (34a)$$

где Z – число электронов, передаваемых восстановителем окислителю в ходе ОВР, в расчете на 1 моль вещества.

F – число Фарадея (96500 Кл/моль); $\Delta E_{\text{рц}}^0$ – стандартная ЭДС ОВ-реакции

$$\Delta E_{\text{рц}}^0, \text{ В} = E_{\text{ox1/red1}}^0 - E_{\text{ox2/red2}}^0 \quad (35)$$

Значение $\Delta E_{\text{рц}}^0$ можно рассчитать на основе справочных данных для стандартных окислительно-восстановительных потенциалов каждой ОВ – пары в данной ОВ реакции (см. Справочное приложение, таблица 11, 12).

Индекс 1 относится к ОВ-паре, где окисленная форма записана слева (реагенты) в стехиометрическом уравнении, а соответствующая восстановленная форма – справа (продукты); **индекс 2** – ОВ-пара, окисленная форма которой записана справа (продукты) в уравнении реакции, восстановленная форма – слева (реагенты).

Если $E_{\text{ox1/red1}}^0 > E_{\text{ox2/red2}}^0$, то $\Delta E_{\text{рц}}^0 > 0$, тогда $\Delta G_{\text{рц}}^0 < 0$.

В таком случае возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении (слева направо).

Если $E_{\text{ox1/red1}}^0 < E_{\text{ox2/red2}}^0$, то $\Delta E_{\text{рц}}^0 < 0$, тогда $\Delta G_{\text{рц}}^0 > 0$ – ОВ-реакция самопроизвольно может протекать в обратном направлении (справа налево).

Пример 1. $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$

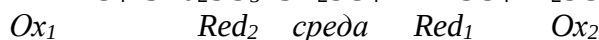
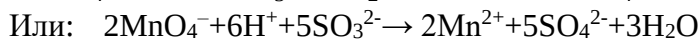
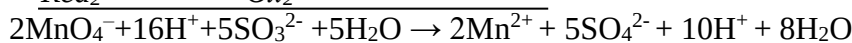
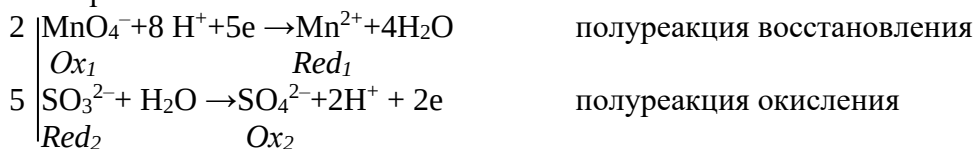
Окислитель – $KMnO_4$ (Mn в высшей степени окисления +7), MnO_4^-

Восстановитель – Na_2SO_3 , SO_3^{2-} ; среда – кислая (H_2SO_4)

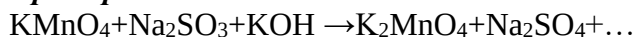
Поведение MnO_4^- в различных средах различно.

Среда **кислая**:

Электронно-ионная схема:

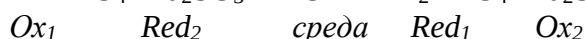
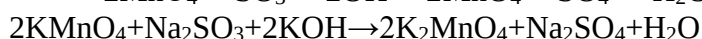
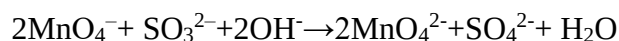
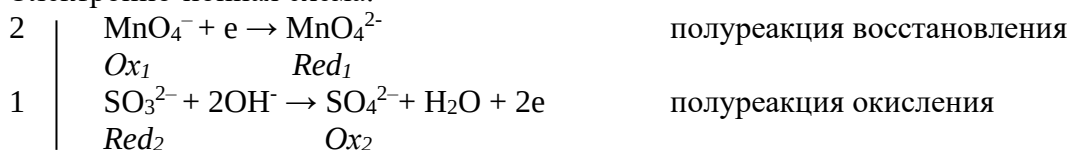


Пример 2.

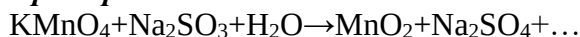


Среда **щелочная**:

Электронно-ионная схема:

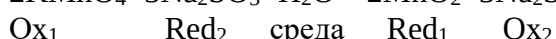
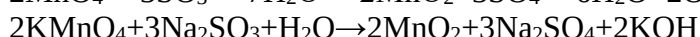
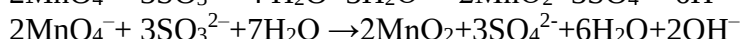
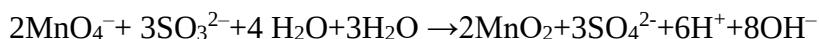
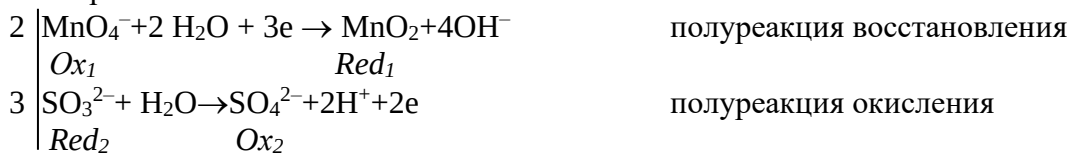


Пример 3.



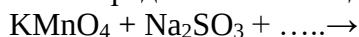
Среда – **нейтральная**

Электронно-ионная схема:



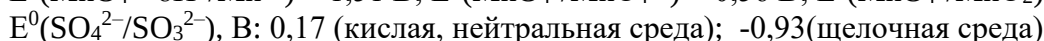
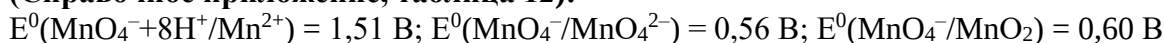
Вопрос к примерам 1, 2 и 3:

Какая среда оптимальна для протекания реакции в прямом направлении?



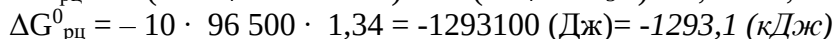
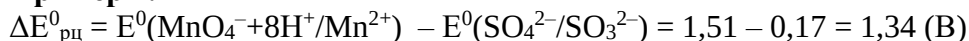
Решение:

Справочные данные по стандартным потенциалам сопряженных ОВ-пар (Справочное приложение, таблица 12):



Используя приведенные справочные данные по стандартным ОВ потенциалам, рассчитываем значения стандартных ЭДС ($\Delta E^0_{\text{рц}}$, ф-ла 35) соответствующих ОВ-реакций и значения $\Delta G^0_{\text{рц}}$. (ф-ла 34, а).

Пример 1.



Пример 2.

$$\Delta E^0_{\text{рц}} = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) - E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,56 - (-0,93) = 1,49 \text{ (В)}$$

$$\Delta G^0_{\text{рц}} = -2 \cdot 96\,500 \cdot 1,49 = -287\,570 \text{ (Дж)} = -287,57 \text{ (кДж)}$$

Пример 3.

$$\Delta E^0_{\text{рц}} = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,6 - 0,17 = 0,43 \text{ (В)}$$

$$\Delta G^0_{\text{рц}} = -6 \cdot 96\,500 \cdot 0,43 = -248\,970 \text{ (Дж)} = -248,97 \text{ (кДж)}$$

Самопроизвольное протекание рассмотренных реакций в прямом направлении возможно в различных средах при стандартном состоянии веществ ($\Delta G^0_{\text{рц}} < 0$), но наиболее полно и глубоко данные реагенты будут взаимодействовать в кислой среде: чем выше стандартный ОВ потенциал сопряженной ОВ-пары, тем сильнее окислительные свойства (окисленной формы) этой пары.

Таким образом, *ОВ реакции протекают самопроизвольно в направлении, задаваемом более сильным окислителем (более сильной сопряженной ОВ-парой) с образованием более слабого окислителя (более слабой сопряженной ОВ-пары).*

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для закрепления понятий: эквивалент окислителя, восстановителя, закон эквивалентов, метод ионно-электронного баланса рекомендуется разобрать алгоритмы решения типовых задач, решить предложенные задачи, ответить на вопросы и выполнить задания:

Задача 1. Рассчитайте массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которая потребуется для взаимодействия с 7,6 г FeSO_4 в присутствии H_2SO_4 .

Дано:

$$m(\text{FeSO}_4) = 7,6 \text{ г}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = ?$$

Алгоритм решения:

1. Составьте молекулярное уравнение заданной ОВР

а) определите окислитель – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

с.о. (Cr) в молекуле $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: $2 \cdot 1 + 7 \cdot (-2) + 2 \cdot X = 0$, $X = +6$

с.о.(Cr) = +6 (высшая с.о.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) – окислитель

б) определите восстановитель – FeSO_4 ?

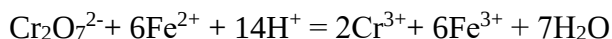
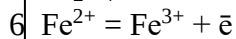
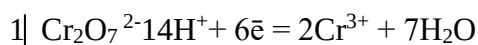
с.о.(Fe) в молекуле FeSO_4 : $X + 1 \cdot (+6) + 4 \cdot (-2) = 0$

с.о.(Fe) = +2 (промежуточная с.о.), FeSO_4 (Fe^{2+}) – восстановитель

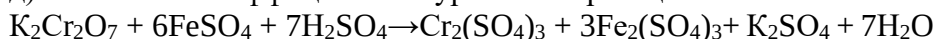
в) определите среду – H_2SO_4 (кислая среда)

г) запишите схему полуреакций окисления и восстановления

Схема полуреакций окисления и восстановления:



д) Расставьте коэффициенты в уравнении реакции:



е) определите $\frac{1}{z}(\text{FeSO}_4)$ и $\frac{1}{z}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$

$$\frac{1}{z}(\text{FeSO}_4) = 1; \frac{1}{z}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6}$$

2. Рассчитайте $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, согласно формуле (19):

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

а) рассчитайте $n(1\text{FeSO}_4)$ из значения $m(\text{FeSO}_4)$, $M(1\text{FeSO}_4)$:

$$n(1\text{FeSO}_4) = \frac{m(\text{FeSO}_4)}{M(1\text{FeSO}_4)}$$

б) рассчитайте $n(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ согласно закону эквивалентов – формула(22)

$n(1\text{FeSO}_4) = n(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$.

в) рассчитайте массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
..... $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,45 \text{ г.}$

Анализ решения задачи. Ответьте на вопросы:

1.1. Какую роль играет ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в ОВР?

1.2. Какой процесс происходит с ионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$? В какой ион он превращается в данных условиях?.....

1.3. Рассматриваемая реакция при стандартных состояниях веществ идет в прямом направлении. Докажите это расчетом $\Delta E^0_{\text{рц.}}$, $\Delta G^0_{\text{рц.}}$ (формулы 34 а, 35)

.....
.....
.....
.....
.....

Задача 2. На окисление 0,45 г щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) в присутствии серной кислоты затрачено 100 мл калий перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Какова молярная масса эквивалента щавелевой кислоты в данной реакции?

Алгоритм решения:

1. Запишите условия задачи с учетом ранее введенных обозначений.
2. Составьте уравнение химической реакции, используя ионно-электронный метод полуреакций. Укажите окислитель и восстановитель.
3. Определите значения факторов эквивалентности окислителя и восстановителя реакции.
4. Запишите закон эквивалентов для участников реакции
5. Рассчитайте $n(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4)$, исходя из значений $C(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4)$ и $V_{\text{р-ра}}(\text{KMnO}_4)$
6. Запишите формулу для расчета молярной массы эквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
7. Подставляя соответствующие величины в расчетную формулу, определите молярную массу эквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

.....
.....
.....
.....
.....

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = 45 \text{ г/моль.}$$

Анализ решения задачи. Ответьте на вопросы:

2.1. Каково значение стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ОВ сопряженных пар в данной реакции: $E^{\text{ox}_1/\text{red}_1}$ и $E^{\text{ox}_2/\text{red}_2}$?

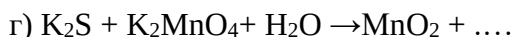
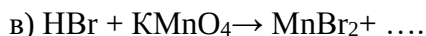
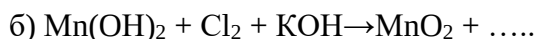
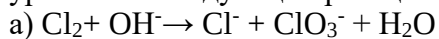
2.2. Может ли данная реакция протекать самопроизвольно в прямом направлении при стандартных состояниях веществ? Привести соответствующие расчеты.

Задание 1. Определите, какая среда способствует протеканию реакции. Ответ подтвердить расчетом $\Delta E^{\text{ox}_1/\text{red}_1}$, $\Delta G^{\text{ox}_1/\text{red}_1}$.

а) $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- + \dots \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + \dots$

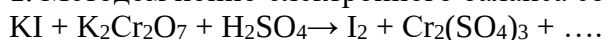
б) $\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \dots = \text{MnO}_2 + \dots$

.....
.....
.....
.....
.....
Задание 2. Методом ионно-электронного баланса составьте молекулярно-ионные уравнения следующих реакций:

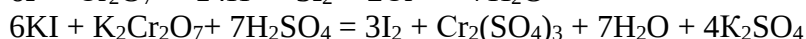
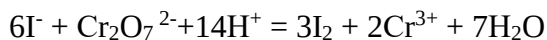
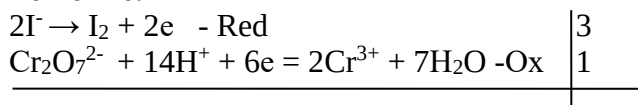


Образец билета входного тест-контроля по теме: «Термодинамика ОВР»

1. Методом ионно-электронного баланса составьте молекулярное уравнение:



Решение.



2. Какую роль в ОВР играет PbO_2 ?

а) окислитель б) восстановитель в) проявляет окислительно-восстановительную двойственность.

Решение. Свинец в соединении PbO_2 проявляет высшую степень окисления +4, поэтому PbO_2 может быть только окислителем.

3. Что представляет собой процесс: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$?

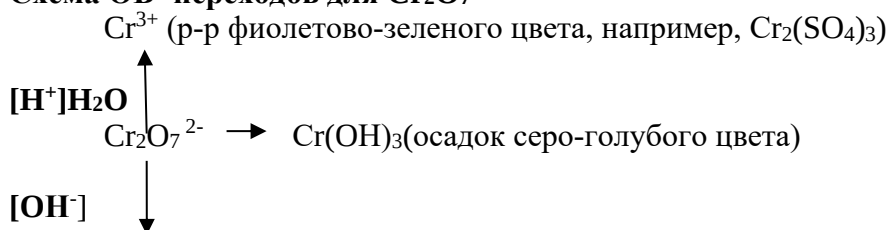
а) окисление в кислой среде б) восстановление в кислой среде,
в) окисление в щелочной среде г) восстановление в щелочной среде

Решение. Данный процесс есть процесс восстановления:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, протекает в кислой среде, так как именно в этой среде образуется катион Cr^{3+} , в слабо щелочной среде образовался бы осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$, в сильно щелочной – анионы $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ или $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Данный процесс – процесс восстановления в кислой среде.

Схема ОВ -переходов для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



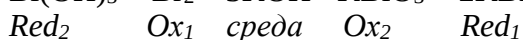
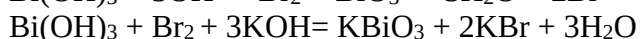
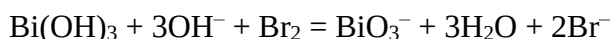
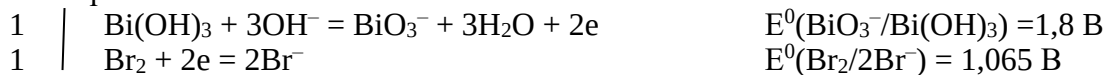
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ (раствор зеленого цвета, например $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$)

4. В каком направлении самопроизвольно при стандартных состояниях веществ пойдет реакция: $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBiO}_3 + \text{KBr} + \dots$

а) в прямом б) в обратном в) система находится в равновесии
г) система близка к равновесию

Решение. $\Delta E_{\text{рц}}^0 > 0$, $\Delta G_{\text{рц}}^0 < 0$ – условие самопроизвольного протекания ОВР в прямом направлении при стандартных состояниях веществ.

Электронно-ионная схема:



$$\Delta E_{\text{рц}}^0 = E^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) - E^0(\text{BiO}_3^-/\text{Bi}(\text{OH})_3)$$

$$\Delta E_{\text{рц}}^0 = 1,065 \text{ В} - 1,8 \text{ В} = -0,71 \text{ В}, \quad \Delta E_{\text{рц}}^0 < 0; \quad \Delta G_{\text{рц}}^0 = -Z \cdot F \cdot \Delta E_{\text{рц}}^0$$

$$\Delta G_{\text{рц}}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,71) = 137030 \text{ (Дж/ моль)}, \quad \Delta G_{\text{рц}}^0 > 0$$

$$\Delta G^0 = 137 \text{ кДж/моль.}$$

Реакция идет самопроизвольно справа налево при стандартных состояниях веществ. (б)

5. Вычислите массу йода и измеренный при нормальных условиях объем азота(II) оксида, которые выделились при добавлении 30 мл раствора калия нитрита с $C(\frac{1}{z}\text{KNO}_2) = 0,2$ моль/л к избытку подкисленного раствора калий иодида.

Дано

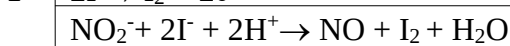
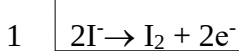
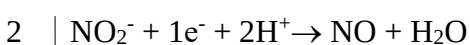
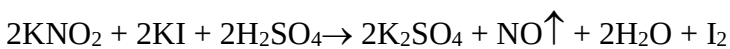
$$V(\text{KNO}_2) = 30 \text{ мл}$$

$$C(\frac{1}{z}\text{KNO}_2) = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$m(\text{I}_2), \text{ г} = ? \quad V(\text{NO})_{\text{н.у.}}, \text{ л} = ?$$

Решение



$$\frac{1}{z} \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad \frac{1}{2}$$

Согласно закону эквивалентов: $n(1 \text{ KNO}_2) = n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = n(1 \text{ NO})$

$$n(1 \text{ KNO}_2) = C(1 \text{ KNO}_2) \cdot V_{\text{рр}}(\text{KNO}_2) = 0,03 \text{ л} \cdot 0,2 \text{ моль/л} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$V(\text{NO}) = n(\text{NO}) \cdot V_m = n(1 \text{ NO}) \cdot V_m = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = \mathbf{0,134 \text{ л}}$$

$$m(\text{I}_2) = M(\frac{1}{2}\text{I}_2) \cdot n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = \frac{1}{2} M(\text{I}_2) \cdot n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot 254 \text{ г/моль} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = \mathbf{0,762 \text{ г}}$$

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Задача № 1.

На реакцию 20 мл раствора KNO_2 в кислой среде затрачено 20,6 мл раствора KMnO_4 с $C(1/z\text{KMnO}_4) = 0,2$ моль/л. Определить массу (г) KNO_2 в 250 мл раствора.

.....

Ответ: $m(\text{KNO}_2) = 2,19 \text{ г.}$

Задача № 2.

На взаимодействие с 1 мл технического раствора H_2O_2 ($\rho = 1 \text{ г/мл}$) затрачено 17,25 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента $0,10 \text{ моль/л}$ в присутствии серной кислоты. Найти массовую долю H_2O_2 в растворе.

.....

.....
.....
.....
.....
.....

Ответ: $\omega\%(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,9\%$

Задача № 3.

Используя справочные данные, установите, в какой среде (кислой или щелочной) возможно превращение:

молекулярный бром $\rightarrow$ бромид-ион + бромат-ион



.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Подготовиться к выполнению лабораторного практикума по теме занятия и оформить протокол лабораторной работы № 3.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Лабораторная работа № 3. Окислительно-восстановительные реакции

Опыты, отмеченные *, не выполняются; следует привести уравнения химических реакций, провести необходимые расчеты, сделать выводы.

1	2	3
№ п/п	Методика проведения эксперимента	Уравнение химической реакции
Опыт 1. Окислители – простые вещества		
1.1.	*К 0,5 мл 1 моль/л раствора KBr прибавить 2–3 мл хлорной воды. Отметить изменение окраски раствора после реакции.	
1.2.	а) *К 8–10 каплям насыщенной сероводородной воды добавить по каплям йодную воду (раствор йода в калия йодиде) до окончания реакции. Как определить окончание реакции? б) *К полученному раствору добавить несколько капель раствора крахмала. Объяснить окраску. Сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах участников реакции в обоих опытах.	
Опыт 2. Окислители-кислоты и соли, в которых центральный атом находится в высшей степени окисления		
2.1.	<i>Опыт демонстрационный, проводится под тягой!</i> Налить в пробирку 0,5 мл 2М раствора FeSO ₄ . Добавить такой же объем 1М раствора серной кислоты и 0,5 мл разбавленного раствора азотной кислоты (1:3). Полученный раствор слегка нагреть. Отметить цвет выделяющегося газа. Для обнаружения продукта реакции (Fe ³⁺) к полученному раствору добавить 3–5 капель раствора аммония или калий роданида (NH ₄ SCN или KSCN). Отметить цвет раствора. Составить уравнения реакций.	

4	5	6
Расчеты (по формулам 34, 35)	Наблюдения	Выводы
	<i>Раствор приобретает желто-коричневый цвет</i>	
	Отметить изменение цвета, учитывая, что роданид-ион является реактивом на Fe^{3+} , с которым он образует комплексный ион $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ кроваво-красного цвета.	Сделать вывод об образовании ионов Fe^{3+} и $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ на основании наблюдений

1	2	3
2.2.	К 0,5 мл 0,5М раствора калия хромата добавить 1 мл раствора аммония сульфида и слегка нагреть. Отметить цвет и структуру (неоднородность) образующегося осадка. Отметить причину неоднородности осадка.	
2.3.	В пробирку налить 2–3 мл раствора калия перманганата, добавить 1–2 мл раствора едкого натра и прибавлять по каплям раствор натрия сульфита. Как изменяется цвет раствора?	
Опыт 3. Окислители-ионы металлов в высшей степени окисления		
3.1.	Налить в пробирку 0,5 мл 1М раствора соли железа(III) прибавить такой же объем раствора калия иодида. Отметить изменение окраски раствора. Разбавить небольшое количество раствора в отдельной пробирке трехкратным объемом воды, добавить 2–3 капли раствора крахмала. Объяснить изменение цвета раствора. Составить уравнение реакции. Можно ли провести аналогичную реакцию между ионами Fe^{3+} и бромид-ионами? Дать мотивированный ответ.	
3.2.	К 0,5 мл 1М раствора сульфата меди(II) добавить такой же объем 1М раствора натрия иодида. Какого цвета образуется осадок? Взболтать содержимое пробирки и разделить его на две пробирки. Содержимое первой пробирки разбавить трехкратным объемом воды и добавить 2–3 капли раствора крахмала. Что доказывают ваши наблюдения? К содержимому второй пробирки прилить 0,5 мл 1М раствора натрия тиосульфата, который восстанавливает йод в бесцветный йодид-ион.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

4		5	6
		Какого цвета осадок CuI?	Сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах всех участников реакций.
1	2	3	

Опыт 4. Свойства веществ с окислительно-восстановительной двойственностью

4.1.	К 5–7 каплям 0,2М раствора калия перманганата добавить 10 капель 0,5М раствора серной кислоты, а затем 0,5 мл 0,5 моль/л раствора натрия нитрита. Как и почему изменился цвет раствора? Составить уравнение реакции.	
4.2.	К 5–7 каплям 1 М раствора калия йодида прилить 10 капель 0,5М раствора серной кислоты и 0,5 мл 0,5М раствора натрия нитрита. Отметить и объяснить цвет раствора. Составить уравнение реакции.	

4	5	6
		Какую функцию выполняет нитрит-ион в изученных реакциях?

Вопросы для подготовки к промежуточной аттестации

1. Электронная теория окислительно-восстановительных реакций. Сопряженные пары окислитель-восстановитель. Влияние среды на направление протекания реакций окисления-восстановления и химическую природу образующихся продуктов.
2. Окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций. Связь с энергией Гиббса. Определение возможности и направления самопроизвольного протекания реакции окисления-восстановления. Второе начало термодинамики.

ЗАНЯТИЕ 5. РУБЕЖНАЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1

Цель занятия: контроль уровня знаний и практических навыков, приобретенных студентами при изучении следующих разделов курса общей и неорганической химии:

1. Закон эквивалентов. Элементы количественного анализа.
2. Введение в термодинамику.
3. Окислительно-восстановительные реакции.

При подготовке к контрольной работе необходимо еще раз проработать материал лекций, лабораторных работ, алгоритмы решения типовых примеров, выполнить расчеты по задачам для самостоятельного решения по изученным разделам курса.

Для допуска к контрольной работе необходимо подписать результаты работы по соответствующим разделам рабочей тетради у группового преподавателя.

Образец варианта рубежной контрольной работы № 1

“Растворы. Способы выражения концентрации растворов. Эквивалент.

Закон эквивалентов. Элементы химической термодинамики. Термодинамика ОВР”

Вариант X

1. Навеска технического (недостаточно очищенного, содержащего примеси) натрия ацетата массой 0,20 г растворена в 20 мл воды. На реакцию полученного раствора по уравнению: $2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ израсходовано 24 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента равной 0,10 моль/л.

Определить:

- 1) молярную концентрацию эквивалента CH_3COONa в растворе;
- 2) массу CH_3COONa в растворе (и, следовательно, в навеске);
- 3) титр раствора ацетата натрия;
- 4) массовую долю CH_3COONa в навеске.

2. Какие объемы растворов серной кислоты с массовой долей 20% ($\rho = 1,14$ г/мл) и с массовой долей 8% ($\rho = 1,055$ г/мл) надо взять, чтобы приготовить 3 л раствора H_2SO_4 с массовой долей 12% ($\rho = 1,08$ г/мл)?

3. Применяя закон эквивалентов, вычислить молярную массу эквивалента металла, если при восстановлении водородом 9,06 г оксида этого металла до чистого металла получилось 3,24 г воды;

4. В какой из реакций наблюдается наибольшее поглощение теплоты:

- | | |
|--|--|
| а) $0,5 \text{ N}_2 + 1,5 \text{ H}_2 = \text{NH}_3$ | $\Delta H_{\text{рц.}} = -46 \text{ кДж/моль}$ |
| б) $\text{N}_2 + 2 \text{ H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4$ | $\Delta H_{\text{рц.}} = +50 \text{ кДж/моль}$ |
| в) $0,5 \text{ N}_2 + \text{O}_2 = \text{NO}_2$ | $\Delta H_{\text{рц.}} = +34 \text{ кДж/моль}$ |
| г) $\text{N}_2 + 2 \text{ O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ | $\Delta H_{\text{рц.}} = +10 \text{ кДж/моль}$ |

5. Используя значения стандартных энтальпий образования приведенных оксидов, сравнить их по термической устойчивости:

Оксид	$\Delta_f H^0, 298, \text{ кДж/моль}$
$\text{SnO}_2(\text{кр.})$	-576,5
$\text{PbO}_2(\text{кр.})$	-276,3

6. Рассчитать ΔH^0 процесса $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, кДж

7. При сгорании 2 г метана при стандартных состояниях ВЫДЕЛЯЕТСЯ 110 кДж теплоты. Рассчитать $\Delta H^0_{\text{сгорания}}$ метана, кДж/моль.

8. Определить энтальпию гидратации магния хлорида ($\Delta H_{\text{гидр.}}$):

$\text{MgCl}_2(\text{к}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{к})$, если известны энтальпии растворения безводной соли $\Delta H_{\text{раств.,б/в}}$ и кристаллогидрата $\Delta H_{\text{раств.,к/г}}$:

$$\Delta H_{\text{раств.,б/в}} = -149,9 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{\text{раств.,к/г}} = -12,31 \text{ кДж/моль}$$

9. Каким из галогенов Cl_2 или Br_2 можно осуществить данное превращение наиболее полно: $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Hal}_2 + \dots \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \dots$. Для ответа на вопрос привести расчет $\Delta G^0_{\text{овр}}$. Составьте уравнения протекающих реакций **методом ионно-электронного баланса**. В какой среде кислой или щелочной возможна выбранная окислительно-восстановительная реакция?
10. При взаимодействии 10 мл раствора H_2O_2 с подкисленным серной кислотой раствором KI выделилось 2,5 г йода. Какова молярная концентрация эквивалента раствора водорода пероксида?

III. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

ЗАНЯТИЕ 6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ОСМОТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Цель занятия. Научиться прогнозировать направление самопроизвольного протекания химических реакций, рассчитывать равновесные концентрации реагентов и продуктов, используя уравнение изотермы химической реакции и принцип смещения равновесия Ле Шателье.

Научиться прогнозировать направление самопроизвольного протекания реакций в растворах электролитов, давать качественную и количественную оценку ионных равновесий в растворах электролитов: кислот, оснований, комплексных соединений, солей.

Уметь рассчитывать осмотическое давление в растворах неэлектролитов и электролитов. Уметь рассчитывать pH растворов сильных электролитов.

Содержание темы:

Обратимые и необратимые по направлению реакции.

Закон действующих масс.

Константа химического равновесия.

Уравнение изотермы химической реакции.

Влияние различных факторов на химическое равновесие. Смещение равновесий. Принцип Ле Шателье.

Растворы. Основные понятия.

Термодинамика процесса растворения.

Гетерогенные равновесия в растворах. Растворимость. Условия выпадения осадка.

Коллигативные свойства растворов. Осмос. Осмотическое давление. Их роль в биологических системах.

Теория растворов сильных электролитов. Активность электролита.

Диссоциация воды. Водородный показатель pH.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия

2. [1] Глава 1, §1.5, глава 2, §§2.1, 2.4–2.5, 2.7, глава 3, §§3.1, 3.2, 3.4, 3.10.

[2] Раздел V. Глава 3. §§1–6, с. 197–212.

[5] Глава 7, §§7.6.1–7.6.3, 7.6.5, с. 180–186, 188–189.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Записать определения следующих понятий:

Обратимые по направлению химические реакции.....
.....
.....

Закон действующих масс (ЗДМ) для константы химического равновесия.....

Привести конкретный пример химического равновесия и дать математическую запись константы равновесия (ЗДМ).....

Уравнение изотермы химической реакции.....

Уравнение изотермы химической реакции для стандартных состояний веществ.....

Принцип Ле Шателье (общий принцип).....

Влияние изменения концентраций.....

Влияние изменения давления.....

Влияние изменения температуры.....

Закон действующих масс для гетерогенных равновесий (примеры).....

Условие выпадения осадка (уравнение изотермы Вант-Гоффа).....

Закон осмотического давления – закон Вант-Гоффа.....

Изотонический коэффициент, его расчет.....

Изотонические растворы, определение.....

Гипертонические растворы, определение.....

Гипотонические растворы, определение.....

Условие гемолиза эритроцитов

Условие плазмолиза эритроцитов

Активность электролита

Коэффициент активности электролита

Реакция автопротолиза (самоионизации) воды

Ионное произведение воды

Водородный показатель среды pH

Гидроксидный показатель среды pOH

Связь между pH и pOH

Расчет pH в растворах сильных кислот

Расчет pH в растворах сильных оснований

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химическое равновесие

Химические реакции можно разделить на практически необратимые и обратимые.

Практически необратимые реакции протекают только в одном направлении ($\rightarrow$) что сопровождается выпадением осадка, или выделением газа, или образованием слабого электролита, а также сочетанием этих условий.

Обратимые реакции протекают как в прямом, так и обратном направлении при данных условиях ($\leftrightarrow$). При этом в реакционном сосуде присутствуют как продукты, так и реагенты данной реакции. Запишем некоторую обратимую газофазную реакцию:

$aA + bB \leftrightarrow dD + qQ$, где A, B – реагенты, D, Q – продукты.

1. В определённый момент времени протекания процесса скорости прямой ($\vec{v}$) и обратной ($\hat{v}$) реакции становятся равными, а система приходит в состояние химического равновесия (рис.2а).

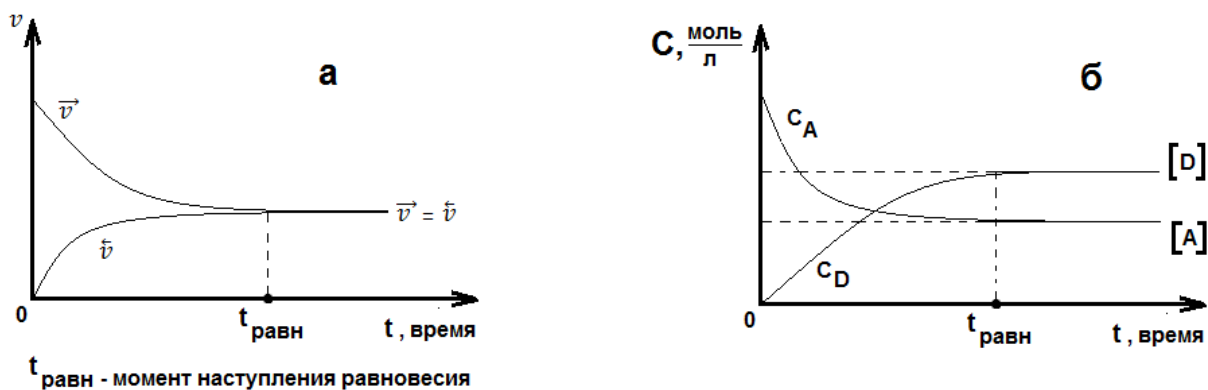


Рис. 2. Изменение скорости прямой и обратной реакции (а) и концентрации участников обратимой реакции (б) от времени

2. Текущие концентрации всех участников реакции достигают равновесных значений: $C_A=[A]$; $C_B=[B]$; $C_D=[D]$; $C_Q=[Q]$, где [] – условное обозначение равновесных концентраций – **рис. 26**.

3. Основной характеристикой любого химического равновесия является **константа химического равновесия** – $K_{\text{равн.}}$. Запишем закон действующих масс (ЗДМ) для константы равновесия данной модельной реакции:

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad T=\text{const} \quad (36)$$

где K_c – концентрационная константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации участников реакции.

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но **не зависит** от концентраций реагентов и продуктов.

Для реакций с участием газов константу равновесия можно выразить через парциальные давления газов и обозначить K_p :

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_Q^q}{P_A^a \cdot P_B^b}, \text{ где } P - \text{равновесное парциальное давление газа} \quad T=\text{const} \quad (37)$$

4. При установлении химического равновесия изменение энергии Гиббса обратимой реакции равно 0: $\Delta G_{\text{рц}} = 0$,

5. Для процесса, ведущего к достижению состояния равновесия, $\Delta G_{\text{рц}}$ меньше 0:
 $\Delta G_{\text{рц}} < 0$

6. Значение константы химического равновесия связано со стандартным изменением энергии Гиббса прямой реакции: $\Delta G^0_{\text{рц}} = -RT \ln K_{\text{равн.}}$; $\Delta G^0_{\text{рц}} = -RT \ln K_c$ (38)

$$K_{\text{равн.}} = e^{-\frac{\Delta G^0_{\text{рц}}}{RT}} \quad (39)$$

Если реагирующие вещества находятся в состоянии, **отличном от стандартного**, то для расчета $\Delta G_{\text{рц}}$ используют **уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа**:

$$\Delta G_{\text{рц}} = \Delta G^0_{\text{рц}} + RT \ln \Pi_c; \quad \Delta G_{\text{рц}} = -RT \ln K_c + RT \ln \Pi_c, \quad (40)$$

где Π_c – стехиометрическое соотношение текущих концентраций участников реакции

$$\Pi_c = \frac{C_D^d \cdot C_Q^q}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (41)$$

$$\text{Уравнение (40) запишем в форме: } \Delta G_{\text{рц}} = RT \ln \frac{\Pi_c}{K_c} \quad (42)$$

Сделаем выводы:

$$\text{а) при } \Pi_c < K_c \quad \frac{\Pi_c}{K_c} < 1, \quad \ln \frac{\Pi_c}{K_c} < 0, \quad \Delta G_{\text{рц}} < 0$$

Процесс протекает самопроизвольно в прямом направлении до тех пор, пока не установится равновесие и Π_c не достигнет значения K_c .

$$\text{б) при равновесии } \Pi_{c,\text{равн.}} = K_c \quad \frac{\Pi_c}{K_c} = 1, \quad \ln \frac{\Pi_c}{K_c} = 0, \quad \Delta G_{\text{рц}} = 0$$

$$\text{в) при } \Pi_c > K_c, \quad \frac{\Pi_c}{K_c} > 1, \quad \ln \frac{\Pi_c}{K_c} > 0 \quad \Delta G_{\text{рц}} > 0$$

Процесс протекает самопроизвольно в обратном направлении до тех пор, пока не установится равновесие и Π_c не станет равным K_c .

7. Смещение химического равновесия.

Химическое равновесие подвижно и может быть смещено под воздействием различных внешних факторов.

Результат внешнего воздействия на любую равновесную систему определяется **принципом Ле Шателье**: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении уменьшения этого воздействия.

В соответствии с этим принципом:

а) увеличение концентраций реагентов и уменьшение концентраций продуктов смещает химическое равновесие вправо, а увеличение концентраций продуктов и уменьшение концентраций реагентов – влево.

Пусть в результате внешнего воздействия концентрация $C(A)$ реагента A возрастет, при этом равновесие нарушится, стехиометрическое соотношение концентраций P_c (формула 41) станет меньше K_c :

$$\frac{P_c}{K_c} < 1, \ln \frac{P_c}{K_c} < 0, \Delta G_{\text{пр}} < 0, \text{ химическое равновесие сместится вправо.}$$

Смещение равновесия в прямом направлении приведет к некоторому расходованию реагентов и образованию некоторого количества продуктов. Равновесие установится при новых равновесных концентрациях участников реакции, но их *равновесное стехиометрическое соотношение останется прежним, K_c не изменится* и сохранит свое первоначальное значение при данной температуре.

- б)** если в химическом равновесии принимают участие газы, то *при повышении общего давления равновесие смещается в сторону образования меньшего количества газообразных веществ*. В случае понижения общего давления равновесие сместится в сторону образования большего количества газообразных веществ. Достижение стехиометрического соотношения парциальных давлений реагирующих газов P_p значения K_p определит момент установления нового равновесия.
- в)** *повышение температуры смещает химическое равновесие в сторону протекания реакции, идущей с поглощением теплоты; понижение температуры – в сторону протекания реакции, идущей с выделением теплоты*.

Пусть обратимая химическая реакция в прямом направлении протекает с поглощением тепла (эндотермическая реакция). При повышении температуры равновесие сместится в прямом направлении, выход продуктов реакции увеличится, $K_{\text{равн}}$ возрастет.

При понижении температуры равновесие данной реакции сместится в обратном направлении, в сторону экзотермической реакции. При этом выход продуктов реакции понизится, $K_{\text{равн}}$ уменьшится.

8. Катализатор в равной степени увеличивает скорость прямой и обратной реакции, не влияя на равновесные концентрации реагентов и продуктов, а также на величину константы равновесия. Время достижения состояния равновесия при введении катализатора уменьшается.

Кратко: константа равновесия обратимой реакции зависит от температуры и природы взаимодействующих веществ, но не зависит от концентрации (давления) участников реакции и наличия катализатора.

Гетерогенное равновесие

$$\text{Равновесие типа: } A_n B_m (\text{тв}) \leftrightarrow n A_{(aq)}^{m+} + m B_{(aq)}^{n-} \quad (43)$$

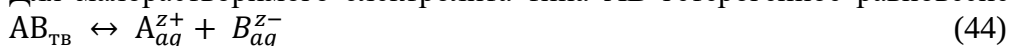
называется **гетерогенным равновесием**, где $A_n B_m (\text{тв})$ – твердая фаза, осадок малорастворимого электролита

$n A_{aq}^{m+}; m B_{aq}^{n-}$ – сольватированные (гидратированные) продукты диссоциации малорастворимого электролита.

Раствор, находящийся в равновесии с твердым электролитом, называют **насыщенным** относительно этого электролита.

Концентрация насыщенного раствора носит название **растворимость (S)**, г/л; моль/л

Для малорастворимого электролита типа АВ гетерогенное равновесие записывают так:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[A_{aq}^{z+}] \cdot [B_{aq}^{z-}]}{[AB_{\text{тв}}]}, \quad (45)$$

$$K_{\text{равн}} \cdot [AB_{\text{тв}}] = [A_{aq}^{z+}] \cdot [B_{aq}^{z-}] \quad (46)$$

Поскольку твердая фаза представляет собой индивидуальное вещество АВ, то $[AB_{\text{тв}}] = \text{const}$

Произведение $K_{\text{равн}} \cdot [AB_{\text{тв}}] = \text{const} = K_s$ – **константа растворимости** (или: $K_{\text{пр}}$; **ПР** – **произведение растворимости**).

$$K_s = [A_{aq}^{z+}] \cdot [B_{aq}^{z-}] \quad (47),$$

где $[A^{z+}]; [B^{z-}]$ – равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе электролита. K_s – справочная величина, табулируется, как правило, при 25⁰С (Справочное приложение, таблица 9).

K_s зависит от температуры и природы электролита.

$$\text{Для электролита более сложного состава } A_nB_m: K_s = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m \quad (48)$$

Используя уравнение (47), можно рассчитать:

- равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита;
- константу растворимости, зная растворимость электролита при определенной температуре (пример 3).

Важной практической задачей является определение возможности выпадения и растворения осадка малорастворимого электролита.

Запишем уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа для гетерогенного равновесия (с некоторым допущением):

$$\Delta G_{\text{пр}} = -RT \ln K_s + RT \ln P_c \quad \text{или} \quad \Delta G_{\text{пр}} = RT \ln \frac{P_c}{K_s}$$

а) при $P_c, \text{равн.} = K_s$ $\Delta G_{\text{пр}} = 0$ – система находится в равновесии (состояние насыщенного раствора)

б) при $P_c < K_s$ $\frac{P_c}{K_s} < 1$, $\ln \frac{P_c}{K_s} < 0$, $\Delta G_{\text{пр}} < 0$ – гетерогенное равновесие смещено вправо, состояние ненасыщенного раствора, осадок не образуется или происходит растворение уже существующего осадка.

в) при $P_c > K_s$ $\frac{P_c}{K_s} > 1$, $\ln \frac{P_c}{K_s} > 0$, $\Delta G_{\text{пр}} > 0$ – гетерогенное равновесие смещено влево, условие образования осадка

Если P_c и K_s имеют близкие значения, выпадение осадка малорастворимого электролита не будет полным.

При соблюдении термодинамических условий выпадения осадка процесс его образования может быть продолжительным (состояние пересыщенного раствора).

В присутствии одноименных ионов растворимость малорастворимых электролитов снижается: избыток одного из продуктов диссоциации электролита приводит к сдвигу гетерогенного равновесия в сторону образования осадка согласно принципу Ле Шателье.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для закрепления основных понятий и законов по теме занятия рекомендуется разобрать алгоритмы решения типовых примеров, решить предложенные задачи, ответить на вопросы и выполнить задания:

Часть 1. Химическое равновесие.

Пример № 1. При реакции ионизации: $H_2CO_3(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$ поглощается 9 кДж/моль теплоты. Пользуясь табличными данными, определить направление протекания реакции при стандартных состояниях веществ и рассчитать величину константы равновесия.

Дано:

Вещество	Термодинамические функции	
	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
$H_2CO_3(aq)$	-623	187
$H^+(aq)$	0	0
$HCO_3^-(aq)$	-587	95
$\Delta H_{\text{рц.}}^0 = 9 \text{ кДж}$		

Найти: $\Delta G_{\text{рц.}}^0$; K_c

Решение:

Возможны два варианта расчета $\Delta G_{\text{рц.}}^0$:

Дано $K_c = 1 \cdot 10^{12}$ л/моль $C(SO_2) = 2$ моль/л $C(O_2) = 10$ моль/л $C(SO_3) = 2$ моль/л	Решение $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ Согласно закону действующих масс (ЗДМ): $K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = 1 \cdot 10^{12} \quad \frac{\text{л}}{\text{моль}}$ $\Delta G_{\text{рц}} = RT \ln \frac{p_c}{K_c}$ – уравнение изотермы химической реакции
--	---

$$\Pi_c = \frac{C(SO_3)^2}{C(SO_3)^2 \cdot C(O_2)} = \frac{2^2 \text{ моль}^2 / \text{л}^2}{2^2 \text{ моль}^2 / \text{л}^2 \cdot 10 \text{ моль} / \text{л}} = 0,1 \text{ л/моль}$$

Задача 2 (для самостоятельного решения). Используя результаты расчета задачи 1, ответьте на вопрос: будет ли система $\text{HCOOH}_{\text{aq}} \leftrightarrow \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{HCOO}^-_{\text{aq}}$ находиться в состоянии химического равновесия, если $\text{C}(\text{H}^+)_{\text{aq}} = \text{C}(\text{HCOO}^-)_{\text{aq}} = \text{C}(\text{HCOOH})_{\text{aq}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Ответ подтвердите расчетами.

1. Запишите данные задачи.
2. Запишите ЗДМ (закон действующих масс) для данного равновесия.
3. Рассчитайте P_c для данного равновесия.
4. Сравните значения константы равновесия K_c и стехиометрического соотношения концентраций P_c .
5. Сделайте вывод о направлении самопроизвольного протекания процесса, используя уравнение изотермы химической реакции: $\Delta G_{\text{рц}} = RT \ln \frac{P_c}{K_c}$.

.....

.....

.....

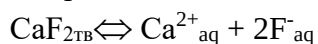
.....

.....

Часть 2. Гетерогенные равновесия

Пример 3. Рассчитать растворимость кальция фторида в воде при 25°C.

Гетерогенное равновесие для малорастворимого **сильного** электролита CaF_2 :



равновесные концентрации ионов, моль/л: $S \quad 2S$

где S – концентрация насыщенного раствора CaF_2 (растворимость соли, моль/л).

ЗДМ для гетерогенного равновесия:

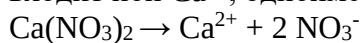
$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2$, где K_s – константа растворимости, $K_s = 4 \cdot 10^{-11}$ моль³/л³ (Справочное приложение, таблица 9).

$$K_s = S \cdot (2S)^2 = 4S^3; \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$$

Вопросы к примеру 3:

- В каком направлении сместится гетерогенное равновесие при прибавлении к насыщенному раствору CaF_2 кальция нитрата?

Решение: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – сильный, хорошо растворимый электролит. В состав электролита входит ион Ca^{2+} , одноименный с ионом малорастворимого электролита CaF_2 .



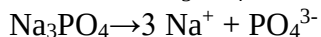
Условие гетерогенного равновесия: $K_s = P_{\text{с,равн}}, \Delta G_{\text{рц}} = 0$

При добавлении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ к равновесной гетерогенной системе $\text{CaF}_{2\text{тв}} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{F}^{-}_{\text{aq}}$ $S(\text{Ca}^{2+})$ возрастает, $P_{\text{с}}$ становится больше K_s , $\Delta G_{\text{рц}} > 0$ – равновесие смещается влево, в сторону выпадения осадка CaF_2 и увеличения его массы. Выпадение осадка будет продолжаться до тех пор, пока $P_{\text{с}}$ не станет численно равным K_s .

Добавление одноименного иона понижает растворимость малорастворимого электролита.

- В каком направлении сместится гетерогенное равновесие при прибавлении к насыщенному раствору CaF_2 натрия фосфата?

Решение: Na_3PO_4 – сильный, хорошо растворимый электролит.



При добавлении к равновесной гетерогенной системе $\text{CaF}_{2\text{тв}} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{F}^{-}_{\text{aq}}$ анионов PO_4^{3-} может произойти изменение состава твердой фазы: свободные ионы Ca^{2+} взаимодействуют с фосфат-ионами с образованием осадка $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, осадок CaF_2 начнет растворяться: $3\text{CaF}_{2\text{тв}} + 2\text{PO}_4^{3-}_{\text{aq}} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2_{\text{тв}} + 6\text{F}^{-}_{\text{aq}}$

Самопроизвольное протекание данного процесса возможно, поскольку сопровождается образованием менее растворимого соединения:

$$K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,0 \cdot 10^{-29}, \quad K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) \ll K_s(\text{CaF}_2).$$

Конкуренцию за общий катион (анион) выигрывает тот анион (катион), который с этим катионом (анионом) образует менее растворимое соединение

Решить самостоятельно:

1. Как изменяется растворимость сульфатов металлов IIА группы? Для ответа на вопрос используйте справочные данные по K_s сульфатов металлов.

.....
.....
.....
.....

2. Рассчитайте растворимость свинца(II) иодида (моль/л, г/л) при 25°C.

.....
.....
.....
.....
.....

Вопрос к № 2. В каком направлении сместится данное гетерогенное равновесие при прибавлении к насыщенному раствору PbI_2 : а) натрия йодида, б) натрия хромата?

.....

3. Рассчитать растворимость серебра хромата Ag_2CrO_4 в воде при 25^0C .

.....

Пример 4. Выпадет ли осадок свинца(II) хлорида, если к раствору свинца(II) нитрата с концентрацией 0,05 моль/л добавить равный объем раствора натрия хлорида с концентрацией 0,4 моль/л?

Дано

$$C(Pb(NO_3)_2) = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$C(NaCl) = 0,4 \text{ моль/л}$$

$$V_{p-p}(Pb(NO_3)_2) = V_1$$

$$V_{p-p}(NaCl) = V_2$$

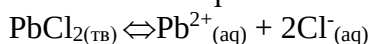
$$V_1 = V_2$$

$$K_s(PbCl_2) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Решение

$Pb(NO_3)_2 + 2 NaCl = PbCl_2 + 2 NaNO_3$ – стехиометрическое уравнение

Запишем гетерогенное равновесие для малорастворимого сильного электролита:



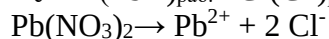
$K_s(PbCl_2) = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^2$ – ЗДМ для гетерогенного равновесия $K_s(PbCl_2) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

$\Delta G_{пр.} = RT \ln \frac{P_c}{K_s}$ – уравнение изотермы Вант-Гоффа в применении к гетерогенным равновесиям

Условие образования осадка: $\Delta G_{пр.} > 0$ при $P_c > K_s$

$$\Delta G_{пр.} - ?$$

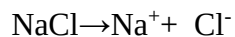
$$P_c = C(Pb^{2+})_{раб.} \cdot C^2(Cl^{-})_{раб.}$$



$$C_{исх, \text{ моль/л}} \quad 0,05 \quad 0,05 \quad 0,1$$

$$C(Pb^{2+})_{раб.} = \frac{n(Pb^{2+})_{исх}}{V_1 + V_2} = \frac{C(Pb^{2+})_{исх} \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

$$C(Pb^{2+})_{раб.} = \frac{0,05 \cdot V_1}{2 V_1} = 0,025 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$



$$C_{исх, \text{ моль/л}} \quad 0,4 \quad 0,4 \quad 0,4$$

$$C(Cl^{-})_{раб.} = \frac{n(Cl^{-})_{исх}}{V_1 + V_2} = \frac{C(Cl^{-})_{исх} \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,4 \cdot V_2}{2 V_2} = 0,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$P_c = C(Pb^{2+})_{раб.} \cdot C^2(Cl^{-})_{раб.} = 0,025 \text{ моль/л} \cdot 0,2^2 \text{ моль}^2/\text{л}^2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^3/\text{л}^3$$

$P_c > K_s; \frac{P_c}{K_s} > 1; \ln \frac{P_c}{K_s} > 0; \Delta G_{пр.} > 0$ – при данных условиях равновесие смещено влево, возможно самопроизвольное выпадение осадка $PbCl_2$, образование осадка прекратится, когда значение P_c станет равным K_s .

Таким образом:

$P_c > K_s (P_c > K_{пр})$ – условие образования осадка

$P_c < K_s (P_c < K_{пр})$ – условие образования ненасыщенного раствора

$P_c = K_s (P_c = K_{пр})$ – условие образования насыщенного раствора.

Часть 3. Ионные равновесия в растворах сильных электролитов

Теоретическая часть

Для характеристики реакции среды водных растворов используют понятие водородный показатель – **рН**. *рН – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации (активности) ионов водорода.*

$pH = -\lg a [H_3O^+] \approx -\lg [H_3O^+]$;

В кислых растворах $pH < 7$, $[H_3O^+] > 10^{-7}$ моль/л, в щелочных растворах $pH > 7$, в нейтральных $pH = 7$.

Аналогичным образом можно обозначить отрицательный десятичный логарифм (так называемая **р** – функция) любой переменной или константы. $pOH = -\lg [OH^-]$;

$pK_w = -\lg K_w$, где K_w – ионное произведение воды,

$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,008 \cdot 10^{-14}$ при $t = 25^\circ C$ (49)

Использование **р** – функций позволяет записывать многие уравнения в более компактной и удобной для расчетов форме:

$pH + pOH = pK_w$ (50)

При 298K $pK_w = 14$ $pH + pOH = 14$ (51)

При 310 K ($37^\circ C$) $pK_w = 13,6$ $pH + pOH = 13,6$

Расчет рН сильных кислот и оснований

1. Процесс диссоциации сильной *одноосновной* кислоты НВ протекает по схеме:

$HV + H_2O \rightarrow H_3O^+ + B^-$. Если концентрация кислоты не слишком мала ($C > 10^{-6}$ моль/л), то $[H_3O^+] = C(HV)$, $pH = -\lg C(HV)$. (52)

Процесс диссоциации сильной *многоосновной* кислоты протекает по схеме:

$H_nB + nH_2O \rightarrow nH_3O^+ + B^{n-}$
 $C, \text{ моль/л: } \quad C \quad \quad \quad n \cdot C \quad \quad C$

$pH = -\lg n \cdot C(H_nB) = -\lg \left(\frac{1}{z} C(H_nB) \right)$, $n=z$ – заряд аниона кислоты (53)

$\frac{1}{z}$ – фактор эквивалентности сильной многоосновной кислоты.

а) Зная рН раствора, можно определить концентрацию ионов водорода:

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$ (54)

б) Зная концентрацию ионов водорода в растворе, можно рассчитать концентрацию гидроксид – ионов: $[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$

2. В водных растворах сильные основания подвергаются полной диссоциации:

$Me(OH)_n \rightarrow Me^{n+} + nOH^-$, где Me^{n+} – катион металла, $n = z$ – заряд катиона

$pOH = -\lg \left(\frac{1}{z} C(Me(OH)_n) \right)$ (55)

$pOH = -\lg C(MeOH)$ при $\frac{1}{z} = 1$ (55a)

$[OH^-] = 10^{-pOH}$ (56)

$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{C(MeOH)}$; (57)

$pH = pK_w - pOH = 14 - pOH$.

Дано C(HCl) = 0,001 моль/л	Решение 1. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ HCl – сильная кислота, диссоциирует нацело.
pH – ?	2. $\text{pH} = -\lg C(\text{H}_3\text{O}^+)$; $C(\text{H}_3\text{O}^+) = C(\text{HCl})$ – формула (52)
3. $C(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,001 \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$	
4. $\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-3} = 3$	

1. Запишите данные задачи, процесс полной диссоциации H_2SO_4 в растворе.
2. Запишите исходную формулу для расчета pH (формула 53).
3. Определите концентрацию ионов водорода.
4. Подставьте полученные данные в исходную формулу и рассчитайте pH раствора.
5. Проанализируйте ответ.

.....(pH = 0,52)

Дано	Решение
$C(\text{NaOH}) = 0,001 \text{ моль/л}$	Процесс диссоциации сильного основания: $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
pH = ?	$C, \text{ моль/л:} \quad 0,001 \quad 0,001 \quad 0,001$ $\text{pH} = -\lg C(\text{H}_3\text{O}^+)$ $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 (\text{формула 49})$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$ $[\text{OH}^-] = 0,001 \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = (1 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2) / 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$ $\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-11} = 11$

Дано	Решение
$C(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,005 \text{ моль/л}$ $\text{pH} = ?$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ $5 \cdot 10^{-3} \qquad 5 \cdot 10^{-3} \qquad 1 \cdot 10^{-2}$
$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]; \text{pOH} = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$	

67

.....(pOH=2; pH =12)
Пример 8. Чему равна концентрация гидроксид – ионов в растворе, pH которого равно 10?

Дано pH = 10	Решение pOH = – lgC(OH ⁻) pOH = 14 – pH = 14 – 10 = 4
C(OH ⁻) =?	C(OH ⁻) = 1·10 ⁻⁴ моль/л

Задача 6. Чему равна концентрация ионов H₃O⁺ в растворе, pOH которого равно 2?

Алгоритм решения:

1. Запишите данные задачи.
2. Запишите исходную формулу (56) для расчета [OH⁻] по величине pOH.
3. Определите концентрацию ионов H₃O⁺, используя значение K_w – формула (49).
4. Проанализируйте ответ.

.....C(H₃O⁺) = 1· 10⁻¹² моль/л

Часть 4. Осмотические свойства растворов неэлектролитов и сильных электролитов

Теоретическая часть

Растворы обладают рядом свойств, которые определяются соотношением между количествами молекул растворителя и растворенных частиц, но практически не зависят от природы растворенных частиц. К таким свойствам, получившим название **коллигативных** (colligatus_{латинск.} – обобщать) относится осмотическое давление.

Осмотическое давление может быть непосредственно измерено с помощью осмометра (см. [1, с.73]) или рассчитано для растворов неэлектролитов по уравнению(закону) Вант-Гоффа:

$$\pi = C(X) \cdot R \cdot T, \quad (58)$$

где C(X) – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л;

X – растворенное вещество (неэлектролит);

π – осмотическое давление, кПа, если C(X) моль/л; Па, если C(X) моль/м³;

R – универсальная газовая постоянная:

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8,31 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 0,082 \frac{\text{атм} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

При равенстве молярных концентраций осмотические давления растворов электролитов всегда выше, чем неэлектролитов, а для веществ, молекулы которых склонны к образованию ассоциатов – ниже. Подобная закономерность объясняется тем, что диссоциация электролита сопровождается увеличением общего числа частиц, находящихся в растворе, что приводит к росту осмотического давления. Образование

ассоциатов молекул, а, следовательно, уменьшение числа молекул, снижает осмотическое давление.

Расхождение между экспериментальными и рассчитанными на основе уравнения Вант-Гоффа значениями осмотических давлений растворов электролитов определяет величину изотонического коэффициента i , введенного в уравнение (58).

Уравнение Вант-Гоффа для расчета осмотического давления растворов электролитов имеет вид:

$$\pi_{\text{факт}} = i \cdot C(X) \cdot R \cdot T \quad (59)$$

$$i = \frac{\pi_{\text{факт}}}{\pi} \quad (60) \quad \text{или так: } i = \frac{\pi_{\text{факт}}}{C(X) \cdot R \cdot T} \quad (61)$$

По определению, изотонический коэффициент равен отношению общего количества присутствующих в растворе частиц N (молекул, ионов, ассоциатов и др.) к количеству исходных частиц N_0 (исходных молекул, ионных пар и др.) растворенного вещества.

$$i = \frac{N}{N_0}; i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (62)$$

где α – степень диссоциации (ионизации) электролита; ν – число ионов, на которые распадается молекула электролита. $i = 1$ – для *неэлектролитов*; $i = \nu$ при $\alpha = 1(100\%)$

(Например, для сульфата натрия при $\alpha = 1(100\%)$ $i = 3$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$)

Пример 7. При 25°C осмотическое давление водного раствора глюкозы равно 1,24 кПа. Вычислить осмотическое давление этого раствора при 0°C.

Дано

$$T_1 = 298\text{K}$$
$$\pi_1 = 1,24 \text{ кПа}$$
$$T_2 = 273 \text{ K}$$
$$\pi_2 = ?$$

Решение

В соответствии с теорией: $\pi_1 = C_{\text{глюк.}} RT_1$; $\pi_2 = C_{\text{глюк.}} RT_2$

$$\pi_1/\pi_2 = T_1/T_2,$$

$$\pi_2 = \pi_1 \cdot T_2 / T_1 = \frac{1,24 \text{ кПа} \cdot 273 \text{ К}}{298 \text{ К}} = \mathbf{1,14 \text{ кПа}}$$

Задача 7. Раствор, содержащий в 500 мл 18 г растворенного вещества – неэлектролита обладает осмотическим давлением 48,58 кПа при 0°C. Определить молярную массу растворенного вещества.

Алгоритм решения задачи:

1. Запишите условия задачи.
2. Запишите закон Вант-Гоффа для расчета π (формула 58).
3. Запишите закон Вант-Гоффа для расчета π с учетом массы вещества, его молярной массы и объема раствора: $\pi = \frac{m(X)}{M(X)V_{p-pa}} RT$.
4. Запишите формулу для расчета молярной массы вещества по известной величине осмотического давления раствора: $M(X) = \frac{m(X)}{\pi \cdot V_{p-pa}} RT$.
5. Используя условия задачи, рассчитайте молярную массу вещества.

.....**M(X) = 1681 г/моль**

Вопросы к задаче 7.

1. Какой способ выражения концентрации используется при расчетах осмотического давления?
2. Приведите единицы измерения универсальной газовой постоянной R.....

Задача 8. Определите величину изотонического коэффициента K_2SO_4 в растворе с молярной концентрацией 0,05 моль/л и осмотическим давлением 266,4 кПа при 0°C.

Алгоритм решения задачи:

1. Запишите условия задачи.
2. Запишите уравнение Вант-Гоффа для расчета осмотического давления раствора электролита (формула 59).
3. Рассчитайте i (по формуле 61).

.....

(i=2,3)

Вопросы по теме занятия:

1. Раствор натрия хлорида какой массовой доли изотоничен плазме крови: 0,56%; 0,86% или 1,3%? Какие дополнительные данные нужны для ответа на вопрос?

.....

2. Каков физический смысл изотонического коэффициента? Как он связан со степенью диссоциации электролита?

.....

3. Одинаково ли осмотическое давление изомолярных водных растворов:

а) глюкозы; б) алюминия сульфата; в) калия нитрата?

.....

Задача 9. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы в 350 г H_2O при 293 К. Плотность раствора принять равной 1,0 г/мл. **Решить самостоятельно.**

.....

(311,2 кПа)

5. В каком из изомолярных растворов осмотическое давление минимально при одинаковой температуре?

а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; б) CuSO_4 ; в) фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; г) Na_2SO_4 .

(При одинаковой молярной концентрации растворов осмотическое давление **минимально в растворе неэлектролита – фруктозы**).

6. Осмотическое давление раствора Na_2SO_4 с $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л равно 2,63 атм при 0°C . Определить величину изотонического коэффициента.

Решение:

$\pi_{\text{факт}} = i \cdot C(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot R \cdot T$ – согласно уравнению (59).

$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4)$ – согласно уравнению (16).

$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 0,1$ моль/л = 0,05 моль/л; $i = \frac{\pi_{\text{факт}}}{\pi}$ – согласно уравнению (60).

$\pi = C(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot R \cdot T$ – согласно уравнению (58).

$\pi = 0,05$ моль/л $\cdot 0,082 \frac{\text{атм} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 273 \text{ К} = 1,1193$ атм.

$$i = \frac{\pi_{\text{факт}}}{\pi} = \frac{2,63}{1,1193} = 2,34$$

7. Какие растворы называются изотоническими?

а) имеющие одинаковое осмотическое давление;

б) имеющие одинаковую молярную концентрацию;

в) содержащие разные молярные доли растворенного вещества, находящиеся при одинаковой температуре;

г) имеющие одинаковые массовые доли растворенного вещества.

.....(а)

8. Какой из растворов имеет максимальное осмотическое давление при одинаковой температуре?

а) раствор глюкозы, $C(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 1$ моль/л;

б) раствор натрия хлорида, $C(\text{NaCl}) = 0,2$ моль/л;

в) раствор мочевины, $C(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 0,2$ моль/л;

г) раствор алюминия сульфата, $C(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1$ моль/л.

Решение: Глюкоза, мочевина – неэлектролиты. Осмотическое давление для растворов неэлектролитов зависит от концентрации растворенного вещества ($T = \text{const}$):

$\pi = C(X) \cdot R \cdot T$ – формула (58)

Следовательно, $\pi_{\text{глюкозы}} > \pi_{\text{мочевины}}$

Осмотическое давление растворов электролитов зависит от концентрации и природы электролита ($T = \text{const}$): $\pi = i \cdot C(X) \cdot R \cdot T$ – формула (59)

Для сильных электролитов $i = v$; $i(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)_{\text{max}} = 5$.

а) $\pi = 1$ моль/л $\cdot R \cdot T$;

б) $\pi = 2 \cdot 0,2$ моль/л $\cdot R \cdot T$;

в) $\pi = 0,2$ моль/л $\cdot R \cdot T$;

г) $\pi = 5 \cdot 1$ моль/л $\cdot R \cdot T$.

$\pi(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$ – максимально

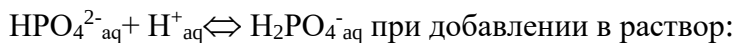
ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Часть 1. Химическое равновесие

Задача 1. Найти константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла 0,08 моль/л, а к моменту достижения равновесия диссоциации подверглось 45% N_2O_4 .

Задача 2. В каком направлении идет реакция: $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$ в растворе с начальными концентрациями $C_0(\text{K}_2\text{HPO}_4) = C_0(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,01$ моль/л и постоянной (буферной) концентрацией ионов водорода (H^+) = $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Константа равновесия $K_c = 1,6 \cdot 10^7$ л/моль при 25°C .

Задача 3. В каком направлении сместится равновесие реакции:



а) сильной кислоты; б) сильного основания?

Часть 2. Гетерогенные равновесия

Задача 4. Рассчитайте растворимость серебра сульфида в воде при 25°C. Изменится ли растворимость серебра сульфида при нагревании, если $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$?

($2,5 \cdot 10^{-17}$ моль/л)

Задача 5. Выпадет ли осадок бария карбоната, если к раствору бария нитрата с концентрацией 0,005 моль/л добавить равный объем раствора натрия карбоната с концентрацией 0,04 моль/л?

(осадок выпадет)

Часть 3. Ионные равновесия в растворах сильных электролитов

Задача 6. Рассчитайте pH раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,005 моль/л. Степень ионизации кислоты принять равной 1.

Вопрос к задаче 6. В каком из эквимольных растворов сильных кислот более низкое значение pH: 0,01 М HCl или 0,01 М H₂SO₄?

Задача 7. Рассчитать pH раствора Ca(OH)₂ с молярной концентрацией 0,005 моль/л. Степень ионизации принять равной 1.

Часть 4. Осмотические свойства растворов неэлектролитов и сильных электролитов

Задача 8. Рассчитать и сравнить осмотическое давление 0,9%-ного раствора мочевины (1) и 0,9%-го раствора хлорида натрия (2) при 37°C. Плотность растворов принять равной 1 г/мл.

($\pi_1 = 386$ кПа, $\pi_2 = 770$ кПа)

Вопрос к задаче 8. Одинаково ли осмотическое давление у изомольных растворов натрия хлорида и кальция хлорида?

Подготовиться к выполнению лабораторного практикума по теме занятия и оформить протокол лабораторной работы № 4.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Лабораторная работа № 4. Влияние различных факторов на положение равновесия химической реакции

*Опыты, отмеченные *, не выполняются; следует привести уравнения химических реакций, провести необходимые расчеты, сделать выводы*

№	Методика эксперимента	Уравнения химических реакций	Расчеты	Наблюдения	Выводы
Опыт 1. Влияние концентрации на положение равновесия химической реакции					
1.	К 20 мл воды в пробирке добавить 1–2 капли насыщенных растворов FeCl ₃ и KNCS. Полученный раствор разлить в 4 пробирки. Четвертую пробирку оставить для сравнения.	Комплексное соединение тиоцианат железа(III) образуется при взаимодействии ионов Fe ³⁺ и NCS ⁻ , имеет различный состав, что отражает следующая обратимая реакция: $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} + n\text{NCS}^{-}_{\text{aq}} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}_{\text{aq}}$, где n=1-6 $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{NCS}^{-}_{\text{aq}} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{NCS})_{3\text{aq}}$ при n=3 При изменении концентрации тиоционата железа(III) окраска раствора меняется, что указывает на смещение равновесия.	Закон действующих масс для Kc: Закон действующих масс для Pc: Уравнение изотемы химической реакции: Сопоставить P_c и K_c P_c K_c Оценить ΔG_{рц}. (> 0; < 0; = 0) 		
2.	В первую пробирку добавить несколько капель концентрированного раствора FeCl ₃				Объяснить изменение интенсивности окраски раствора за счет смещения равновесия

3.	Во вторую пробирку добавить несколько капель концентрированного раствора KNCS		<i>Сопоставить P_c и K_c</i> <i>$P_c \dots\dots K_c$</i> <i>Оценить ΔG_{pc}.</i> 		<i>Объяснить изменение интенсивности окраски раствора за счет смещения равновесия</i>
4.	В третью пробирку добавить <u>немного</u> кристаллического KCl		<i>Сопоставить P_c и K_c</i> <i>$P_c \dots\dots K_c$</i> <i>Оценить ΔG_{pc}.</i> <i>Закон действующих масс для K_s:</i>		<i>Объяснить изменение интенсивности окраски раствора за счет смещения гетерогенного равновесия.....</i>

	Опыт 2. Влияние температуры на положение равновесия химической реакции				
5.	В пробирку налить 5–6 мл раствора крахмала и добавить 3–4 капли 0,1М раствора йода. Отметить изменение цвета раствора. Полученный раствор разделить на две пробирки. Пробирку № 1 оставить для сравнения	йод + крахмал $\leftrightarrow$ комплекс йодокрахмал.			<i>При взаимодействии йода с крахмалом образуется синее вещество сложного состава (соединение включения)</i>
6.	Пробирку № 2 нагреть, а затем снова охладить. Что происходит?	а) нагревание б) охлаждение	<i>Экзо- или эндотермической является реакция образования йодокрахмала?</i>	а) б)	<i>Объяснить смещения равновесия</i> <i>Экзо- или эндотермической является реакция образования йодокрахмала?</i>

Лабораторная работа № 5. Ионные равновесия и реакции в растворах электролитов. Образование и растворение осадков

Опыты, отмеченные *, не выполняются, следует привести уравнения химических реакций, провести необходимые расчеты, сделать выводы

№	Методика эксперимента	Уравнения химических реакций	Расчеты	Наблюдения	Выводы
	Опыт 1.				
1.	а) В пробирку № 1 внести пипеткой 5 капель раствора Na_2SO_4 . В пробирку № 2 внести пипеткой 5 капель раствора Na_2CO_3 в каждую пробирку добавить по 2 капли раствора BaCl_2 . Отметить наблюдения	Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.			
	б) Добавить к полученным осадкам по 5 капель разбавленного раствора соляной кислоты. Отметить наблюдения Оба ли осадка растворились?	Написать уравнения гетерогенных равновесий Возможно ли смещение равновесий при добавлении сильной кислоты? Ответ проиллюстрировать уравнением реакции	Закон действующих масс для K_s: $K_s(\text{BaSO}_4) =$ $K_s(\text{BaCO}_3) =$		Дать объяснение различной растворимости сульфата и карбоната бария Реактивом на какой ион служит ион бария?.....

2*	А. В пробирку № 1 внесли 5 капель раствора соли железа(II) хлорида, в пробирку № 2 внесли 5 капель раствора сульфата меди. В каждую пробирку добавили по 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выпали осадки	Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.			Цвет осадков
3*	Б. К осадкам железо(II) сульфида и медь(II) сульфида прибавили 8–10 капель раствора соляной кислоты. Оба ли осадка растворились?	Написать уравнения гетерогенных равновесий	<i>Закон действующих масс для K_s:</i> $K_s(FeS) =$ $K_s(CuS) =$		Используя значения K_s, дать объяснение различной растворимости сульфидов Fe(II) и Cu(II) в растворе HCl

Задачи для подготовки к промежуточной аттестации

Тема: Химическое равновесие

1. Вычислите равновесные концентрации водорода и йода в реакции:
 $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$, если их начальные концентрации составляли 0,5 и 1,5 моль/л, соответственно, а равновесная концентрация HI равна 0,5 моль/л. Рассчитайте значение константы равновесия
2. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе:
 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ составляют; $[\text{SO}_2] = 0,03$ моль/л, $[\text{SO}_3] = 0,01$ моль/л. $[\text{O}_2] = 0,06$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации SO_2 и O_2 .
3. При 1000°C константа равновесия реакции $\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{газ})} \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{газ})}$ равна 0,5. Каковы равновесные концентрации углерод(II) оксида и углерод(IV) оксида, если начальные концентрации этих веществ составляли $C(\text{CO}) = 0,04$ моль/л и $C(\text{CO}_2) = 0,01$ моль/л ?
4. Исходные концентрации азот(II) оксида и хлора в системе $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$ составляли соответственно 0,5 моль/л и 0,1 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 10% NO.
5. В сосуд объемом 0,5 л было помещено 0,5 моль H_2 и 0,5 моль N_2 . В результате реакции к моменту равновесия образовалась 0,02 моль NH_3 . Вычислите константу равновесия данной реакции.
6. Константа равновесия реакции этерификации уксусной кислоты и этилового спирта при некоторой температуре равна 4. Вычислите равновесные концентрации всех участников реакции, если начальные концентрации кислоты и спирта были 2 моль/л и 1 моль/л соответственно.
7. В растворе протекает реакция $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ при исходных концентрациях ионов водорода и тиосульфат-ионов, равных 0,06 и 0,03 моль/л соответственно. Какова будет концентрация этих ионов, когда в растворе образуется 0,02 моль/л SO_2 ?
8. Для реакции $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ константа равновесия равна 10 (при 9°C). В каком направлении идет эта реакция при данной температуре, если $C(\text{NO}_2) = 0,05$ моль/л и $C(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,04$ моль/л?
9. Начальные концентрации водород йодида и водород пероксида в реакции:
 $2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ составляют 0,05 и 0,04 моль/л. Какова будет концентрация водород пероксида, если концентрация водород йодида в результате реакции уменьшится до 0,01 моль/л?

Тема: Гетерогенные равновесия

10. В 1 л насыщенного при некоторой температуре раствора Ag_2SO_4 содержится 7,5 г соли. Вычислите произведение растворимости Ag_2SO_4 .
11. Какой объем воды потребуется для растворения при комнатной температуре 2 г карбоната бария?
12. Образуется ли осадок свинец хлорида, если к 0,2М раствору свинец нитрата прибавить равный объем 0,3 М раствора натрия хлорида?
13. Выпадет ли осадок при сливании равных объемов 0,02 М раствора ZnCl_2 и 0,0002М раствора Na_2S .
14. Что будет результатом смешивания 100 мл 0,15М раствора лития нитрата и 200 мл 0,06 М раствора калия фторида?
15. Какой объем воды потребуется для растворения 1 г бария карбоната? Используйте табличные данные по константам растворимости.

Тема: Ионные равновесия в растворах сильных электролитов

16. Вычислите значение pH 3,12%-ного раствора соляной кислоты ($\rho = 1,02$ г/мл).
17. Определите pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г KOH.

Тема: Осмотические свойства растворов неэлектролитов и сильных электролитов

18. Вычислите осмотическое давление 1% водного раствора мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с плотностью 1,05 г/мл при 30°C.

19. Осмотическое давление 5% раствора неэлектролита с плотностью 1,1 г/мл при 20°C равно 23 атм. Определите молярную массу растворенного вещества.

20. Найдите осмотическое давление 4,0% раствора KNO_3 с плотностью 1,02 г/мл при 20°C, если изотонический коэффициент равен 1,6.

Вопросы для подготовки к промежуточной аттестации

1. Обратимые и необратимые по направлению химические реакции. Качественная характеристика состояния химического равновесия и его отличие от кинетически заторможенного состояния системы.

2. Закон химического равновесия (закон действующих масс) и его сущность.

3. Константа равновесия и её расчёт по стандартным изменениям энергии Гиббса. Определение направления протекания реакции в зависимости от концентраций реагентов и продуктов и значения константы равновесия.

4. Определение смещения химического равновесия при изменении условий на основании принципа ЛеШателье.

5. Учение о растворах. Основные определения: раствор, растворитель, растворимость. Растворы жидких, твёрдых, газообразных веществ.

6. Вода как один из наиболее распространённых растворителей. Роль водных растворов в жизнедеятельности организмов.

7. Химическое взаимодействие компонентов при образовании жидких и твёрдых растворов.

8. Растворимость газов в жидкостях и её зависимость от температуры и давления. Влияние физико-химических свойств газа и растворителя. Зависимость растворимости газа от концентрации электролита (закон Сеченова).

9. Осмос. Осмотическое давление разбавленных растворов. Закон Вант-Гоффа.

10. Осмотическое давление растворов неэлектролитов и электролитов. Изотонический коэффициент. Биологическая роль осмоса.

11. Влияние природы растворителя и растворённого вещества на ионизацию веществ в растворах.

12. Состояние ионов в водных растворах. Гидратация. Аквокомплексы. Сильные и слабые электролиты.

13. Равновесие между раствором и осадком труднорастворимого электролита. Произведение растворимости.

14. Ионизация воды. Ионное произведение воды.

15. Водородный показатель (pH) растворов сильных и слабых кислот и оснований.

ЗАНЯТИЕ 7. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ: ИОНИЗАЦИЯ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ГИДРОЛИЗ, БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Цель занятия.

Освоить и научиться применять для решения практических задач основные положения протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури; закон разведения Оствальда.

Уметь рассчитывать степень ионизации электролита; pH растворов слабых кислот, слабых оснований, гидролизующихся солей, а также буферных растворов.

Содержание темы:

Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Степень диссоциации (ионизации).

Константа ионизации. Закон разведения Оствальда.

Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури; расчёт pH растворов слабых кислот, слабых оснований.

Кислотно-основные буферные системы и растворы.

Реакции гидролиза.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.

2. [1] Глава 3, §§3.2–3.4, 3.6–3.9.

[2] Раздел V, глава 5, §§1,2, глава 3, §§3,5; с. 201–208, 225–243.

Домашнее задание для самоподготовки.

I. Запишите определения следующих понятий:

Электролитическая диссоциация

.....
.....

Степень диссоциации (ионизации)

.....
.....

Закон действующих масс (ЗДМ)

.....
.....

На конкретном примере записать ЗДМ для константы диссоциации слабого электролита

.....
.....
.....
.....
.....
.....

Закон разведения Оствальда, математическая запись

.....
.....
.....
.....
.....

Протолитические равновесия

С позиций теории две частицы, отличающиеся друг от друга по составу на один протон, представляют собой сопряженную кислотно-основную пару.



o – основание (b – base)

с.о – сопряженное основан



Количественной мерой способности кислоты отдавать протон, а основания – его принимать, являются константы кислотности (K_a) и основности (K_b) соответственно.

K C.O O C.K

Согласно протолитической теории:

K O C.O. C.K.

Пример:



$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Или: $\alpha = \frac{C - [CH_3COOH]}{C}$, где C , $[CH_3COOH]$ – исходная и равновесная концентрации кислоты соответственно

$$\alpha \cdot C = C - [CH_3COOH], \text{ откуда } [CH_3COOH] = C - \alpha \cdot C = C \cdot (1 - \alpha)$$

Если $C \gg K_a$, то α мала и $[CH_3COOH] = C$

Тогда $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$

$$\text{В общем случае: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C(\text{HB})} = K_a^{1/2} \cdot C_{\text{к-ты}}^{1/2} \quad (63)$$

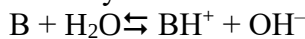
$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \lg C(\text{HB}) \quad (64)$$

$K_a(\text{HB})$ и $K_b(\text{B}^-)$ связаны между собой

$$K_a(\text{HB}) = K_w / K_b(\text{B}^-) \quad (65)$$

Чем слабее кислота, тем сильнее сопряженное ей основание. Чем слабее сопряженное основание, тем сильнее кислота.

б) В результате реакции ионизации слабое основание В превращается в сопряженную кислоту BH^+ :



о к с.к с.о

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} - \text{ЗДМ для константы основности } K_b$$

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-], \quad [\text{BH}^+]^2 = K_b \cdot [\text{B}]$$

Если $C(\text{B}) \gg K_b$, то α мала, $[\text{B}] \approx C(\text{B})$, откуда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C(\text{B})} = K_b^{1/2} \cdot C^{1/2}(\text{B}) \quad (66)$$

$$\text{pOH} = 1/2 \text{p}K_b - 1/2 \lg C(\text{B}) \quad (67); \quad \text{pH} = 14 - 1/2 \text{p}K_b + 1/2 \lg C(\text{B}) \quad (68)$$

$$K_b(\text{B}) \text{ и } K_a(\text{BH}^+) \text{ связаны между собой: } K_b(\text{B}) = K_w / K_a(\text{BH}^+) \quad (69)$$

Докажем это: домножим числитель и знаменатель выше приведенной записи ЗДМ на $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a(\text{BH}^+)}$$

Чем слабее основание, тем сильнее сопряженная ему кислота. Чем слабее сопряженная кислота, тем сильнее основание.

Таким образом, для любой сопряженной кислотно-основной пары достаточно знать лишь одну константу $K_a(\text{HB})$ или $K_b(\text{B}^-)$; $K_b(\text{B})$ или $K_a(\text{BH}^+)$, значение другой константы можно рассчитать из выражения (65, 69).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для закрепления основных понятий и законов по теме занятия рекомендуется разобрать алгоритмы решения типовых примеров, решить предложенные задачи, ответить на вопросы и выполнить задания:

ЧАСТЬ 1. Ионизация слабых электролитов. Буферные растворы

Пример 1. Рассчитайте степень ионизации, концентрацию ионов гидроксония и pH раствора молочной кислоты ($K_a = 1,38 \cdot 10^{-4}$ моль/л) с молярной концентрацией 0,1 моль/л (фармацевтические препараты лактат железа, лактат кальция являются солями этой кислоты).

Алгоритм решения:

1. Кратко запишем данные задачи

Дано

$$C_0(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}) = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } \text{p}K_a = 3,86$$

$$\alpha = ? \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = ? \quad [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-] = ? \quad \text{pH} = ?$$

Решение

2. Запишем уравнение кислотной ионизации молочной кислоты:



к о с.о с.к

Запишем ЗДМ для данного протолитического равновесия:

$$K_a = \frac{[CH_3CH(OH)COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3CH(OH)COOH]} \quad (\text{формула 36})$$

3. Для разбавленных растворов слабых электролитов ЗДМ имеет и другую форму записи (**закон разведения Оствальда**).

- $K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$
- $K_a \approx \alpha^2 \cdot C$ (при $\alpha \ll 1$, $C > 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Вычислим α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad (70); \quad \alpha = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}}{0,1 \text{ моль/л}}} = 3,70 \cdot 10^{-2} \quad (3,7\%)$$

4. Выразим равновесные концентрации ионов в растворе через исходную концентрацию кислоты (C) и степень ионизации (α):

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{[CH_3CH(OH)COO^-]}{C}$$

$$[H_3O^+] = [CH_3CH(OH)COO^-] = \alpha \cdot C$$

$$[H_3O^+] = [CH_3CH(OH)COO^-] = 3,70 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 3,70 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

5. Вычислим pH раствора:

По определению $pH = -\lg [H_3O^+]$

$$pH = -\lg (3,70 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 3,7 = 2,43$$

6. Анализ полученных результатов:

в результате кислотной ионизации pH раствора молочной кислоты меньше 7 (кислая среда).

Вопрос: можно ли рассчитать $[H_3O^+]$ и pH раствора, не используя значения α ?

Для ответа воспользуемся формулами (63) и (64).

$$\text{В соответствии с (63): } [H_3O^+] = \sqrt{1,38 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 3,71 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$pH = -1/2 pK_a - 1/2 \lg C(CH_3CH(OH)COOH) - \text{в соответствии с (64)}$$

$$pK_a(CH_3CH(OH)COOH) = -\lg K_a = -\lg 1,38 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 1,38 = 4 - 0,14 = 3,86$$

$$pH = 1/2 \cdot 3,86 - 1/2 \cdot \lg 10^{-1} = 1,93 + 0,5 = 2,43$$

Значения pK_a приведены в справочных таблицах (**Справочное приложение, таблица 7**).

Пример 2. Каковы значения pH и pOH водного раствора аммиака с концентрацией аммиака, равной 0,1 моль/л?

Алгоритм решения:

1. Кратко запишем данные задачи. Необходимые для расчета справочные величины выписываем из справочника.

Дано

$$C_0(NH_3) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

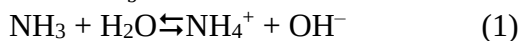
$$pK_b(NH_3) = 4,75$$

$$pH = ? \quad pOH = ?$$

Решение

2. Запишем уравнение основной ионизации $NH_{3(aq)}$:

K_b



о. ↑ H^+ к. с.к. с.о.

3. Запишем ЗДМ для данного протолитического равновесия (1):

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}, \text{ где } K_b - \text{константа основной ионизации аммиака}$$

4. Выразим равновесные концентрации частиц (ионов и недиссоциированных молекул) через исходную (аналитическую) концентрацию аммиака (C_0) и $K_b(NH_3)$:

$$[NH_3] = C_0(NH_3) = C_0 - \text{справедливо для разбавленных растворов слабых электролитов}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-] = \sqrt{K_b C_0} - \text{согласно ЗДМ.}$$

5. Вычислим рОН и рН раствора NH₃:

$pOH = 1/2 pK_b - 1/2 \lg C_0(NH_3)$ в соответствии с формулой (68).

$pH = 14 - pOH = 14 - 1/2 pK_b + 1/2 \lg C_0(NH_3)$

$pOH = 1/2 \cdot 4,75 - 1/2 \lg 10^{-1} = 2,38 + 0,5 = 2,88 \approx 2,9$

$pH = 14 - 2,9 = 11,1$

5. Анализ полученных результатов:

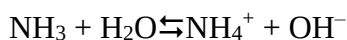
в результате основной ионизации рН водного раствора аммиака больше 7 (щелочная среда).

Вопрос 1. Как изменится рН данного раствора NH₃, если к 10 мл его добавить 10 мл водного раствора натрия гидроксида с концентрацией NaOH, равной 2 моль/л?

Теоретическое обоснование: Основная ионизация слабого основания (NH₃) подавляется в присутствии сильного основания (NaOH).

Кислотная ионизация слабой кислоты (CH₃CH(OH)COOH) подавляется в присутствии сильной кислоты (HCl).

Дано	Решение
$V_1(NH_3)_{p-p} = 10 \text{ мл}$ $C_0(NH_3) = 0,1 \text{ моль/л}$ $V_2(NaOH)_{p-p} = 10 \text{ мл}$ $C_0(NaOH) = 2 \text{ моль/л}$ $pH_{нач.} = 11,1$	1. Натрий гидроксид – сильный электролит и полностью распадается в растворе на ионы Запишем этот процесс: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \quad (2)$ 2. Определим, как процесс (2) влияет на протекание процесса (1): согласно принципу Ле Шателье появление в растворе одноименного иона (OH ⁻) должно привести к смещению равновесия (1) влево:
$\Delta pH = ?$	



о. к. с.к. с.о.

3. Сопоставим концентрации ионов (OH⁻) в исходных растворах:

а) в водном растворе NH₃: $pOH = 14 - 11,1 = 2,9$

$[OH^-] = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ [моль/л]}$

б) в водном растворе NaOH: $C_0(OH^-) = C_0(NaOH) = 2 \text{ моль/л}$

$C_0(OH^-) \gg [OH^-]$, поэтому после смешения растворов NH₃ и NaOH рОН смеси будет фактически определяться С (NaOH).

4. Определим С(OH⁻) после смешения растворов с учётом разведения:

$$C(OH^-) = \frac{n(NaOH)}{V_{p-pa}} = \frac{C_0(NaOH) \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{2 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл}}{10 \text{ мл} + 10 \text{ мл}} = 1 \text{ моль/л}$$

5. Определим рОН и рН конечного раствора:

$pOH = -\lg 1 = 0$; $pH = 14$

6. Определим ΔрН:

$\Delta pH = |pH_{конеч.} - pH_{нач.}| = 14 - 11,1 = 2,9$

7. Анализ полученных результатов:

при добавлении к раствору слабого основания (NH₃) сильного основания (NaOH, Ba(OH)₂ и т.д.) рОН раствора определяется молярной концентрацией эквивалента сильного основания в смеси.

Вопрос 2. Изменится или нет концентрация ионов аммония (NH₄⁺) и степень ионизации аммиака после добавления раствора щелочи?

Алгоритм ответа:

1. Согласно определению, в исходном растворе аммиака:

$$\alpha = \frac{[NH_4^+]}{C_0(NH_3)} = \frac{[OH^-]}{C_0(NH_3)}$$

2. Согласно ЗДМ для протолитического равновесия (1):

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

3. Расчет α : $\alpha = \frac{1,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}{0,1 \text{ моль/л}} = 1,26 \cdot 10^{-2} \approx 1,3\%$

4. После добавления раствора NaOH:

а) Расчет $[\text{NH}_4^+]$:

Согласно ЗДМ для протолитического равновесия (1):

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_b \cdot C(\text{NH}_3)}{C(\text{OH}^-)} = \frac{K_b \cdot C(\text{NH}_3)}{C(\text{NaOH})}$$

$$C(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл}}{10 \text{ мл} + 10 \text{ мл}} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ моль/л}}{1 \text{ моль/л}} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

б) Расчет α :

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C(\text{NH}_3)}, \text{ но } \alpha \neq \frac{C(\text{OH}^-)}{C(\text{NH}_3)} - \text{уметь объяснить}$$

$$\alpha = \frac{9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}}{0,05 \text{ моль/л}} = 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,0018\%$$

Анализ полученных результатов:

резкое уменьшение степени ионизации аммиака, и, следовательно, уменьшения концентрации ионов аммония, есть результат смещения протолитического равновесия (1) влево при добавлении иона, одноименного с ионами этого равновесия.

Вопрос 3. Как изменится pH водного раствора аммиака (пример 2), если к 10 мл этого раствора добавить 10 мл раствора аммония хлорида с $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1 \text{ моль/л}$.

Теоретическое обоснование: основная ионизация слабого основания подавляется в присутствии сильных электролитов – солей, образованных этим основанием и сильной кислотой.

Кислотная ионизация слабой кислоты подавляется в присутствии сильных электролитов – солей, образованных этой кислотой и сильным основанием.

Растворы, состоящие из слабой кислоты (основания) и соли, образованной этой кислотой (основанием) и сильным основанием (сильной кислотой) называются **буферными растворами**.

Важнейшее свойство буферных растворов – при разбавлении сохранять неизменным значение pH.

Примеры буферных растворов:

$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ – ацетатный буферный раствор (кислотный буфер)

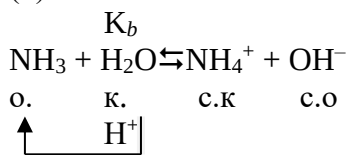
$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ – аммонийно-аммиачный буферный раствор (основной буфер)

Алгоритм ответа:

Дано	Решение
$V_2(\text{p-ра } \text{NH}_4\text{Cl}) = 10 \text{ мл}$	Аммоний хлорид – соль, образованная слабым основанием (NH_3) и сильной кислотой (HCl); NH_4Cl – сильный электролит, диссоциирует в растворе нацело. Запишем этот процесс:
$C_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1 \text{ моль/л}$	
$\text{pH}_{\text{нач.}} = 1,1$	
$\Delta \text{pH} = ? C_{\text{исх.}} = ?$	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \quad (3)$

Определим, как процесс (3) влияет на протекание процесса (1).

Согласно принципу Ле Шателье появление в растворе иона, одноименного с одним из ионов протолитического равновесия (NH_4^+), должно привести к смещению равновесия (1) влево:



3. Сопоставим концентрации ионов NH_4^+ в исходных растворах:

а) в водном растворе NH_3 : $[\text{NH}_4^+] = 1,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

б) в растворе NH_4Cl : $C(\text{NH}_4^+) = C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1$ моль/л.

$C(\text{NH}_4^+) \gg [\text{NH}_4^+]$, поэтому после смешения растворов NH_3 и NH_4Cl концентрация ионов NH_4^+ (сопряженная кислота) будет фактически определяться концентрацией соли (с учетом разведения!).

4. Определим концентрации NH_3 и NH_4Cl в растворе после смешивания:

$$C(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{C_0(\text{NH}_3) \cdot V_0(\text{NH}_3)}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл}}{20 \text{ мл}} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{NH}_4^+) = C(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{C_0(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V_0(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_1 + V_2};$$

$$C(\text{NH}_4^+) = C(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл}}{20 \text{ мл}} = 0,05 \text{ моль/л}$$

4. Согласно определению, полученный после смешения раствор является **основным буферным раствором**. Рассчитаем pOH и pH полученного буферного раствора. Согласно ЗДМ для протолитического равновесия (1) имеем:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{С учетом процесса (3) получим: } [\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

$$\text{В общем виде: } \text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{с.к}}} \quad \text{расчет pOH основного буферного раствора (70)}$$

$$\text{pOH} = 4,75 - \lg 0,05/0,05 = 4,75$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg C_{\text{осн.}} / C_{\text{с.к}} - \quad \text{расчет pH основного буферного раствора (71)}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$\begin{aligned} 5. \text{Рассчитаем } \Delta \text{pH} &= | \text{pH}_{\text{конечн.}} - \text{pH}_{\text{начальн.}} | \\ \Delta \text{pH} &= | 9,25 - 11,1 | = 1,85 \end{aligned}$$

6. Анализ полученных результатов: *смещение протолитического равновесия (1) влево, вызванное введением одноименного иона NH_4^+ (сопряженная кислота), увеличило кислотность исследуемого раствора.*

Вопрос 4. Изменится ли pH полученного буферного раствора, если его разбавить в 10 раз? (самостоятельно).....

.....

.....

.....

.....

Вопрос 5. Как рассчитать pH кислотного буферного раствора? (самостоятельно)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

К слабым основаниям относятся *гидроксиды металлов* (за исключением щелочных и щелочноземельных металлов). Поскольку большинство из них практически нерастворимы в воде, реакция среды даже в их насыщенных растворах близка к нейтральной.

Пример 3. Напишите уравнения возможных протолитических реакций в водных растворах *малорастворимых слабых оснований* на примере $Zn(OH)_2$.

Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах $Zn(OH)_2$ на основе протолитических реакций, протекающих в его водном растворе.

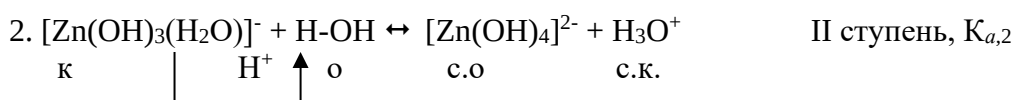
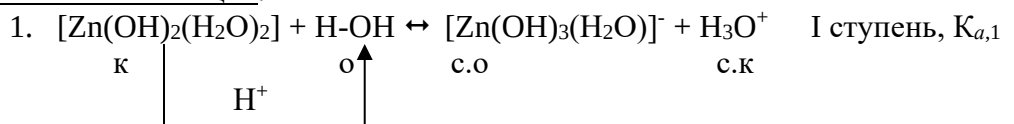
Приведите уравнения протолитических реакций растворения цинка гидроксида в сильной кислоте и в избытке щелочи.

Решение. В насыщенном водном растворе $Zn(OH)_2$ имеет место гетерогенное равновесие между осадком и веществом в растворе. При этом молекулы цинка гидроксида в растворе находятся в виде аквакомплексов $[Zn(OH)_2(H_2O)_2]_{p-p}$,

которые ступенчато подвергаются ионизации по кислотному или основному типам:

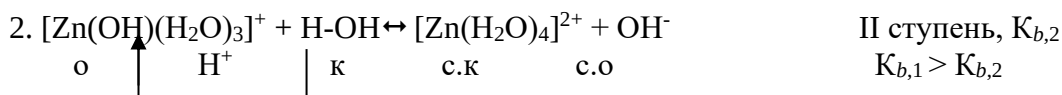
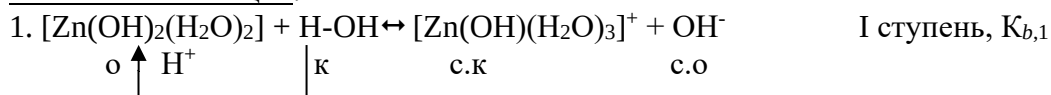


Кислотная ионизация:



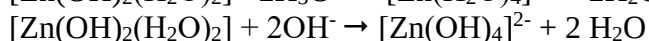
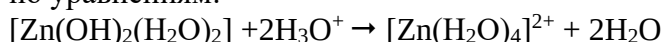
$$K_{a,1} > K_{a,2}$$

Основная ионизация:



$$K_{b,1} > K_{b,2}$$

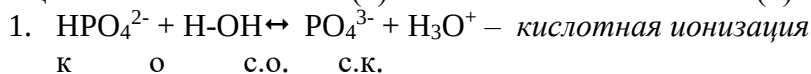
Взаимодействие раствора цинка гидроксида с сильной кислотой или со щелочью протекает по уравнениям:



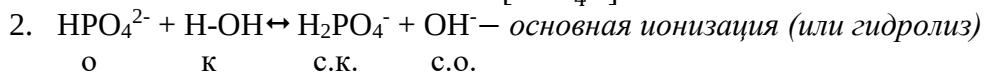
Пример 4. Напишите уравнения протолитических реакций HPO_4^{2-} в водном растворе и оцените pH. Для оценки значения pH в растворе используйте табличные значения констант кислотной и основной ионизации частицы.

Кислотные или основные свойства преобладают у HPO_4^{2-} ?

Решение: анион HPO_4^{2-} в водном растворе является амфолитом, т.е. может выполнять функции анионной кислоты (1) или анионного основания (2):



$$K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} - \text{согласно ЗДМ}$$



$$K_b = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} - \text{согласно ЗДМ}$$

Находим в **Справочном приложении (таблица 7, 8)** K_b и K_a иона HPO_4^{2-} :

$K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 4,8 \cdot 10^{-13}$ моль/л; $K_b(\text{HPO}_4^{2-}) = 1,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $K_b(\text{HPO}_4^{2-}) > K_a(\text{HPO}_4^{2-})$

Сопоставив значения констант кислотной и основной ионизации, делаем вывод о преобладании основной функции у иона HPO_4^{2-} : **pH раствора**, содержащего ион HPO_4^{2-} , больше 7.

ЧАСТЬ 2

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз солей относится к протолитическим равновесиям, в которых одним из реагентов является вода.

*Гидролизу подвергаются определенные ионы, образующиеся при необратимой диссоциации солей и соответствующие **сильным катионным кислотам** или **сильным анионным основаниям Бренстеда** (анионам слабых кислот или катионам слабых оснований Аррениуса). Например, CO_3^{2-} , S^{2-} , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, NH_4^+ .*

Константы гидролиза таких ионов имеют достаточно высокие значения: $K_h(\text{S}^{2-}) = 1 \cdot 10^{-1}$.

Анионы сильных кислот Аррениуса (*слабые анионные основания*) Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- и т.д. **гидролизу не подвергаются**. Константы гидролиза этих ионов ничтожно малы:

$K_h(\text{SO}_4^{2-}) = 8,3 \cdot 10^{-13}$

Катионы сильных оснований Аррениуса (*слабые катионные кислоты*) Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ **гидролизу не подвергаются**. Константы гидролиза этих ионов также ничтожно малы

Задание. Составьте ионные уравнения реакций гидролиза солей в протолитической форме и качественно оцените реакцию среды.

Алгоритм написания уравнений реакций гидролиза

1. Определите ионы, на которые распадается соль в растворе.
2. Определите, какие из этих ионов подвергаются гидролизу.
3. Выпишите гидролизующийся ион. Катион запишите в гидратированной форме. Схематически можно считать, что катион имеет формулу $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_{2n}]^{n+}$.
4. Укажите функцию ионов. Гидратированный катион в реакции гидролиза всегда является катионной кислотой, анион в реакции гидролиза – анионным основанием.
5. Укажите стрелкой направление переноса протона между гидролизующимся ионом и молекулой воды (гидролиз записываем по первой ступени).
6. Напишите продукты реакции гидролиза, имея в виду, что кислота превращается в сопряженное основание, а основание – в сопряженную кислоту.
7. Гидролиз – процесс обратимый, поставьте знак $\leftrightarrow$.
8. На основе уравнения реакции гидролиза укажите pH раствора.
9. Проверьте равенство зарядов в левой и в правой частях уравнения.

10. При совместном гидролизе двух солей перенос протона происходит между *катионом* (катионной кислотой) *одной соли* *анионом* (анионным основанием) *другой соли*.

Пример 1. Гидролиз соли Na_2CO_3 .

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ – процесс диссоциации сильного электролита.

1. В растворе образуются ионы CO_3^{2-} и ионы Na^+ .
2. Ион CO_3^{2-} подвергается гидролизу, ион Na^+ не гидролизуется.
3. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ – процесс гидролиза анионного основания
о к с.к с.о (гидролиз по аниону).

4. Щелочная реакция среды, $\text{pH} > 7$

Пример 2. Гидролиз соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{NO}_3^-$ – процесс диссоциации сильного электролита.

$\text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – процесс гидратации катиона Fe^{3+} с образованием аквакомплекса.

1. В растворе ионы: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, NO_3^- .
2. Участвуют в реакции гидролиза ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ионы NO_3^- не гидролизуются.
3. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ – I ступень гидролиза катионной
к H⁺ о с.о с.к кислоты (гидролиз по катиону).

4. Кислая реакция среды, $\text{pH} < 7$

Пример 3. Гидролиз соли $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$ – процесс диссоциации соли.

$\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – процесс гидратации катиона Zn^{2+} .

1. В растворе присутствуют ионы Zn^{2+} в форме $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и ионы CH_3COO^- .
2. Участвуют в реакции гидролиза оба иона: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и CH_3COO^- (необратимый гидролиз).
3. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{CH}_3\text{COOH}$ – 1 ступень гидролиза.
к H⁺ о с.о с.к

$$K_b [\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ = \frac{K_w}{K_a([\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-10}} = 4 \cdot 10^{-5}$$

$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Значения констант $K_b([\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+)$ и $K_a([\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+})$ практически равны. pH раствора ≈ 7 .

4. Ответить на вопросы:

4.1. Каким протолитическим реакциям, рассмотренным ранее, аналогичны реакции гидролиза?.....

4.2. Обратимы ли реакции гидролиза?.....
Какие типы солей подвергаются гидролизу?.....

Пример 4. Рассчитайте степень гидролиза и pH раствора калий карбоната с концентрацией 0,2 моль/л.

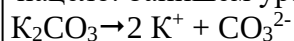
1. Запишем кратко данные задачи. Необходимые для расчета справочные величины выписываем из справочника.

Дано

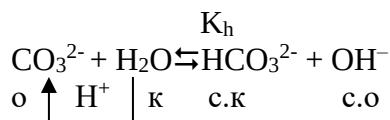
$\text{C}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,2$ моль/л
 $K_h(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л
 $\text{p}K_h(\text{CO}_3^{2-}) = 3,6$
 $\alpha_h = ?$ $\text{pH} = ?$

Решение

2. K_2CO_3 – сильный электролит, в растворе диссоциирует нацело. Запишем уравнение диссоциации соли:



3. Запишем уравнение I стадии гидролиза анионного основания CO_3^{2-} (гидролиз соли по аниону):



4. Запишем ЗДМ для данного протолитического равновесия:

$$K_h(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}, \text{ где } K_h(\text{CO}_3^{2-}) - \text{константа гидролиза анионного основания } \text{CO}_3^{2-}$$

Отметим, что $K_h(\text{CO}_3^{2-}) = K_b(\text{CO}_3^{2-})$, где $K_b(\text{CO}_3^{2-})$ – константа основности аниона CO_3^{2-}

5. Рассчитаем степень гидролиза α_h :

Согласно закону разведения Оствальда применительно к процессам гидролиза солей имеем:

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_h(\text{CO}_3^{2-})}{C(\text{CO}_3^{2-})}}, \quad \alpha_h = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}}{0,2 \text{ моль / л}}} = 3,5 \cdot 10^{-2} (3,5\%)$$

6. Вычислим pH раствора:

а) Согласно ЗДМ: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot C(\text{CO}_3^{2-})}$

pOH = 1/2 pK_h – 1/2 lg C (CO₃²⁻), в общем виде: **pOH = 1/2 pK_h – 1/2 lgC(B⁻)** (71)

pH = 14 – 1/2 pK_h + 1/2 lg C (CO₃²⁻)

pH = 14 – 1/2 · 3,6 + 1/2 lg 2 · 10⁻¹ = 14 – 1,8 – 0,35 = 11,85

б) Альтернативное решение:

$$\text{по определению } \alpha_h = \frac{[\text{OH}^-]}{C(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C(\text{CO}_3^{2-})}$$

$[\text{OH}^-] = \alpha_h \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2 \text{ моль/л} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

pOH = – lg 7 · 10⁻³ = 3 – 0,84 = 2,16, pH = 14 – 2,16 = 11,85

7. Ответить на вопросы (не проводя расчетов):

7.1. Как изменится степень гидролиза соли K₂CO₃ при:

- а) разбавлении.....
- б) добавлении раствора NaOH
- в) добавлении раствора HNO₃.....
- г) добавлении Na₂CO₃; K₂CO₃.....
- д) добавлении Fe(NO₃)₃.....
- е) как влияет на гидролиз нагревание (охлаждение) растворов солей?.....

7.2. Какова взаимосвязь между K_h анионного основания CO₃²⁻ и K_a сопряженной ему кислоты HCO₃⁻?

7.3. Каково значение pK_a сопряженной кислоты (HCO₃⁻)?

Вычислим pK_a сопряженной кислоты HCO₃⁻:

$K_h(\text{CO}_3^{2-}) \cdot K_a(\text{HCO}_3^-) = K_w$, (уметь доказать)

основание сопряженная

кислота
1 · 10⁻¹⁴

$$K_a(\text{HCO}_3^-) = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-4}} = 4 \cdot 10^{-11}$$

Чем сильнее анионное основание, тем слабее сопряженная ему кислота, тем полнее протекает гидролиз

$$pK_a(\text{HCO}_3^-) = -\lg 4 \cdot 10^{-11} = 11 - \lg 4 = 11 - 0,6 = 10,4$$

8. Анализ полученных результатов: водные растворы калий карбоната вследствие гидролиза сильного анионного основания (CO_3^{2-}) имеют щелочную реакцию среды: $pH > 7$. В ходе гидролиза образуется слабая сопряженная кислота HCO_3^- , поэтому K_2CO_3 – хорошо гидролизующаяся соль.

Пример 5.

Рассчитать степень гидролиза и pH раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 0,1 моль/л.

Дано	Решение
$C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,1$ моль/л $K_h[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 1,4 \cdot 10^{-5}$	1. Процесс диссоциации сильного электролита: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{NO}_3^-$ $C, \text{ моль/л} \quad 0,1 \quad 0,1 \quad 0,3$ 2. Процесс гидратации иона Al^{3+} : $\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ гексакоординатный(III) ион
	3. Процесс гидролиза катионной кислоты $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (гидролиз соли по катиону): $\underset{\text{к}}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}} + \underset{\text{о}}{\text{H}_2\text{O}} \leftrightarrow \underset{\text{с.о}}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}} + \underset{\text{с.к.}}{\text{H}_3\text{O}^+}, \text{ I стадия, кислая среда, } pH < 7$ $K_h = \frac{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}$
	4. $\alpha_h = \sqrt{\frac{K_h}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{1,4 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,18 \cdot 10^{-2}$ 5. $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha_h \cdot C_{\text{соли}} = 1,18 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; pH = 2,74$ Или $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_h \cdot C_{\text{кт}^{z+}}} \quad pH = \frac{1}{2}pK_h - \frac{1}{2}\lg C_{\text{кт}^{z+}} \quad (72)$
	Вопрос: Каково значение pK_b сопряженного основания? Отметим, что $K_h([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) = K_a([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+})$ В соответствии с формулой (65): $K_h = K_a = \frac{K_w}{K_{b,c.o}}$
	$K_h[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = \frac{K_w}{K_b[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}}$ $K_b[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-5}} = 7 \cdot 10^{-8}$

Чем сильнее катионная кислота, тем слабее сопряжённое ей основание.

III. Задания для самостоятельного решения

Задача 1. Рассчитать степень гидролиза и pH раствора натрия сульфида с концентрацией 0,2 моль/л.

Алгоритм решения:

1. Запишите данные задачи, внесите в них необходимые табличные значения
2. Запишите уравнения диссоциации соли, гидролиза анионного основания (I стадии гидролиза соли по аниону), ЗДМ для константы гидролиза анионного основания. Значение константы гидролиза (K_h) найдите в Справочном приложении (таблица 8).
3. Определите степень гидролиза (α_h) по закону разведения Оствальда.
4. Рассчитайте концентрацию гидроксидных ионов, pOH, pH раствора

.....

.....

.....

.....

.....

.....

$$\alpha = 70,7\%, \text{pH} = 13,15$$

8. Проанализируйте ответ.....

Какова взаимосвязь между K_h анионного основания S^{2-} и K_a сопряженной ему кислоты HS^- ?

Задача 2. Вычислите константу гидролиза аммоний хлорида, используя справочные данные, определите степень гидролиза и значение pH в растворе этой соли с концентрацией 0,01 моль/л.

Задача 3. Определите значение pH в растворе калий сульфита с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л.

Задача 4. Значение pH раствора натриевой соли некоторой одноосновной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л равно 10. Вычислите константу ионизации этой кислоты.

IV. Образец билета входного тест-контроля по теме:

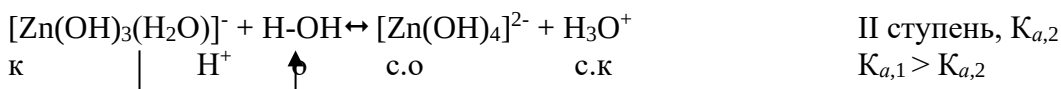
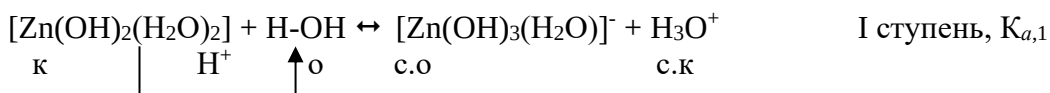
«Ионные равновесия в растворах электролитов»

1. Напишите равновесие кислотной ионизации цинка гидроксида в водном растворе. Что образуется при добавлении к раствору с осадком цинка гидроксида избытка щелочи?

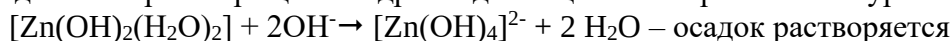
а) $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; б) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; в) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; г) $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Эталон ответа:

$\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{тв} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{р-р}}$ – гидратированная форма осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$



Взаимодействие раствора цинка гидроксида со щелочью протекает по уравнению:



2. Какая из частиц:

а) CH_3COO^- б) OI^- в) NO_2^- г) OCl^-

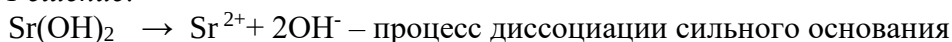
является наиболее сильным анионным основанием?

Дайте ответ, исходя из значений констант гидролиза анионных оснований (Справочное приложение, таблица 8).

3. Вычислите pH раствора $\text{Sr}(\text{OH})_2$ с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\alpha = 1$).

а) 11 б) 2,31 в) 11,69 г) 3

Решение:



C, моль/л $5 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3}$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 1 \cdot 10^{-3} = 3.$$

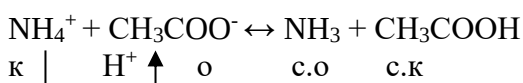
$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 3 = 11.$$

4. Напишите в протолитической форме уравнение гидролиза соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Укажите реакцию среды, если $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

а) нейтральная; б) слабокислая; в) слабощелочная; г) сильно щелочная

Решение:

1. Соль гидролизуеться по катиону и по аниону – *необратимый гидролиз*.

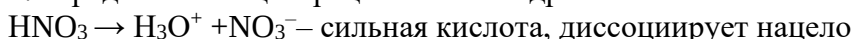


Поскольку $K_{a, \text{с.к}} = K_{b, \text{с.о}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, то среда нейтральная, pH = 7

5. Определите pH в 0,001M растворе HNO_3 .

Решение:

1. Определите концентрацию ионов гидроксония:



C, моль/л $1 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$

2. Определите pH раствора азотной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-3} = 3.$$

V. Задания, выполняемые на занятии.

Расчет концентраций ионов в растворе, степени ионизации слабого электролита, pH растворов.

Задача 1. Вычислить концентрацию ионов водорода, pH, степень ионизации муравьиной кислоты в растворе с молярной концентрацией 0,1 моль/л.

Задача 2. Рассчитать степень ионизации аммиака в 0,1 моль/л растворе, концентрацию ионов NO^- и H^+ и pH раствора.

Задача 3. Рассчитать pH и степень ионизации азотистой кислоты α (HNO_2) в её 0,1 моль/л растворе и те же величины – α (HNO_2) и pH в смеси, содержащей 0,1 моль/л HNO_2 и 0,1 моль/л HCl . Сравните полученные значения.

Задача 4. Рассчитать pH раствора, содержащего аммиак с молярной концентрацией 0,0011 моль/л и хлорид аммония с молярной концентрацией 0,0010 моль/л.

Задача 5. Рассчитать pH раствора, содержащего 0,003 моль/л уксусной кислоты и 0,0031 моль/л ацетата натрия.

Составление уравнений реакций гидролиза солей; ионизации и гидролиза амфотерных электролитов с точки зрения протолитической теории кислот и оснований Бренстеда–Лоури.

Задача 6. Рассчитать степень гидролиза, концентрацию ионов H_3O^+ и pH 0,01 моль/л раствора цинка сульфата.

Задача 7. Рассчитать объем газа (н.у.), выделяющегося при смешивании растворов, содержащих 85,5 г алюминия нитрата и 31,8 натрия карбоната.

Задача 8. Спрогнозируйте реакцию среды в водных растворах: 1) калия водородфосфата; 2) калия диводородфосфата.

Приведите уравнения протекающих реакций в протолитической форме.

Вопрос к задаче 8. Что произойдет при добавлении к раствору натрия дигидрофосфата сильной кислоты или щелочи?

VI. Подготовиться к выполнению лабораторного практикума по теме занятия и оформить протокол лабораторной работы № 5.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Лабораторная работа № 6. Равновесия в водных растворах электролитов. Гидролиз солей

Опыты, отмеченные *, не выполняются; следует привести уравнения химических реакций, провести необходимые расчеты, сделать выводы.

№	Методика эксперимента	Уравнения химических реакций	Расчеты	Наблюдения	Выводы
	Опыт 1. Гидролиз солей				
1.	Приготовить четыре пробирки. В пробирки налить по 1–2 мл растворов следующих солей: в 1-ю – раствор Na_2CO_3 во 2-ю – раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в 3-ю – раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в 4-ю – раствор NaCl	<i>Составить уравнения реакций диссоциации солей; реакции гидролиза записать в протолитической форме:</i>	<i>Записать закон действующих масс для гидролизующихся ионов и привести значения их констант гидролиза</i>	<i>Отметить цвет индикаторной бумаги, указать pH р-ров</i>	
	Универсальной индикаторной бумагой испытать pH растворов. Какие соли подвергаются гидролизу? По каким ионам происходит гидролиз этих солей?				

	Опыт 2. Совместный гидролиз				
2.	В пробирку налить 1–2 мл раствора соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Прилить такое же количество раствора Na_2CO_3 . Что наблюдается? К осадку прибавить несколько капель соляной кислоты. Выделяется ли при этом газообразный продукт? Сделать вывод.	<i>Составить уравнение реакции совместного гидролиза солей в молекулярном и ионном виде, в протолитической форме.</i>			
3.	* <i>Ситуационная задача.</i> В пробирку налили 1–2 мл раствора соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Прилили такое же количество раствора Na_2S . К полученному белому осадку прибавили несколько капель соляной кислоты. При этом выделился бесцветный газ с запахом тухлых яиц.	<i>Написать уравнения протекающих реакций в протолитической форме.</i>	<i>Привести значения необходимых справочных величин</i>		<i>Сделать выводы</i>
	Опыт 3. Амфотерные электролиты				
4.	В пробирку налить 2 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и по каплям приливать к нему раствор щелочи до выпадения аморфного осадка. Раствор с осадком разделить на две пробирки. В одну пробирку прилить избыток щелочи, в другую – сильной кислоты (HCl). Что наблюдается?	<i>Написать уравнения всех реакций в ионном виде, в протолитической форме.</i>	<i>Привести значение константы растворимости $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)$</i>		<i>Сделать вывод о растворимости амфотерных гидроксидов в сильных кислотах и щелочах</i>

Задачи по теме занятия для подготовки к промежуточной аттестации

1. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов HS^- , если к 2 л раствора H_2S с концентрацией 0,1 моль/л прибавить 0,01 моль HCl , а коэффициент активности ионов водорода в растворе равен 0,9?
2. Рассчитайте значение pH раствора муравьиной кислоты с концентрацией 0,04 моль/л.
3. При какой концентрации раствора степень ионизации азотистой кислоты будет равна 30%?
4. Степень ионизации кислоты HCN в ее 0,1М растворе при 18°C равна 0,007%. Найдите константу кислотности кислоты для этой температуры. Как изменится концентрация ионов CN^- с разведением раствора в 4 раза?
5. Рассчитайте степень ионизации и концентрацию ионов водорода в растворе уксусной кислоты с концентрацией 0,2 моль/л.
6. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода при разбавлении водой в 4 раза?
а) раствора HBr с концентрацией 0,1 моль/л;
б) уксусной кислоты с такой же концентрацией.
7. Вычислите pH раствора аммиака с концентрацией 0,1 моль/л.
8. Рассчитайте степень гидролиза натрия ацетата в 0,1 М растворе.

Ситуационная задача. При получении гидроксида марганца в лаборатории использовали раствор аммиака и раствор нитрата марганца. Последний готовили из порошка нитрата марганца, взятого из двух разных склянок, в одной из которых соль марганца была загрязнена примесью хлорида аммония.

Одинаковое ли количество осадка гидроксида марганца образуется при добавлении одинаковых количеств $\text{NH}_3(\text{aq})$ к пробам раствора нитрата марганца, приготовленных из разных склянок? Ответ подтвердить уравнениями возможных реакций.

Вопросы для подготовки к промежуточной аттестации.

1. Состояние ионов в водных растворах. Гидратация. Аквокомплексы. Сильные и слабые электролиты. Применение закона химического равновесия к ионизации слабых электролитов. Константа ионизации.
2. Закон разбавления Оствальда. Ступенчатый характер ионизации слабых электролитов. Смещение ионных равновесий.
3. Равновесие между раствором и осадком труднорастворимого электролита. Произведение растворимости.
4. Ионизация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH) растворов сильных и слабых кислот и оснований.
5. Теория кислот и оснований Аррениуса и её недостатки. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури. Основные понятия: кислота, основание, протолитическая реакция, кислотно-основные пары.
6. Количественная характеристика силы кислот и оснований. Константы кислотности и основности.
7. Типы протолитических реакций. Константы равновесия протолитических реакций. Ионизация кислот и оснований в растворах. Применение закона химического равновесия к ионизации слабых электролитов. Константа ионизации.
8. Закон разбавления Оствальда. Ступенчатый характер ионизации слабых электролитов. Смещение ионных равновесий.
9. Гидролиз катионов, анионов, совместный гидролиз солей. Катионы и анионы как катионные кислоты и анионные основания Бренстеда.
10. Недостатки протолитической теории кислот и оснований. Представление о жёстких и мягких кислотах и основаниях.

ЗАНЯТИЕ 8. РУБЕЖНАЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ И РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ: ИОНИЗАЦИЯ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ГИДРОЛИЗ, БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Цель занятия: контроль уровня знаний и практических навыков, приобретенных студентами при изучении следующих разделов курса общей и неорганической химии:

1. Химическое равновесие.
2. Ионные равновесия в растворах сильных и слабых электролитов.
3. Осмотические свойства растворов.
4. Гидролиз солей.
5. Буферные растворы.

При подготовке к контрольной работе необходимо еще раз проработать материал лекций, лабораторных работ, алгоритмы решения типовых примеров, выполнить расчеты по задачам для самостоятельного решения по изученным разделам курса.

К контрольной работе допускаются студенты, рабочая тетрадь которых имеет подписи группового преподавателя по каждому пройденному занятию.

Образец варианта рубежной контрольной работы № 2

Контрольная работа № 2

1. Рассчитайте концентрации ионов в растворе кальций хлорида с концентрацией 0,05 моль/л.
а) 0,1 и 0,5; б) 0,05 и 0,1; в) 0,1 и 0,1 моль/л; г) для ответа необходимо знать константу ионизации вещества.

2. Рассчитайте степень ионизации HClO в растворе, содержащем 0,01 моль/л HClO .
а) 0,0024%; б) 0,24%; в) 0,24%; г) 2,4%.

3. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в растворе, содержащем 0,001 моль/л угольной кислоты и 0,001 моль/л натрий водородкарбоната.
а) $7,1 \cdot 10^{-4}$; б) $2 \cdot 10^{-2}$; в) $3 \cdot 10^{-7}$; г) $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

4. Напишите протолитическую реакцию гидролиза цинк сульфата. Какая среда создается в этом растворе?
а) нейтральная; б) кислая; в) щелочная.

5. Рассчитайте значение константы основности иона PO_4^{3-} , используя значение константы кислотности сопряженной кислоты.
а) $1,7 \cdot 10^{-2}$; б) $4,8 \cdot 10^{-13}$; в) 10^{-14} ; г) 55,6.

6. При добавлении, какого вещества равновесие $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$ сместится влево?
а) цинк сульфат; б) натрий гидроксид; в) водород хлорид; г) натрий хлорид.

7–8. Смешали 250 мл раствора калий иодида с концентрацией 0,003 моль/л и 500 мл раствора свинец(II) нитрата с концентрацией 0,0012 моль/л

7. Рассчитайте концентрации ионов I^- и Pb^{2+} в первый момент после смешивания, моль/л:
а) 0,001 и 0,0008; б) 0,002 и 0,0004; в) 0,003 и 0,0012; г) 0,0075 и 0,0075.

8. Будет ли выпадать осадок свинец иодида?
а) будет; б) не будет; в) образуется насыщенный раствор; г) образуется ненасыщенный раствор.

9. Константа химического равновесия и ее расчет с использованием значений стандартной энергии Гиббса образования участников реакции. Определение направления протекания реакции в условиях, отличных от стандартных.

10. Теория кислот и оснований Аррениуса, ее достоинства и недостатки. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда–Лоури. Основные понятия: кислота, основание, протолитическая реакция, кислотно-основные сопряженные пары.

ЗАНЯТИЕ 9. СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Цель занятия: на основе квантово-механических представлений о строении атома и образовании химической связи научиться прогнозировать химическое поведение и реакционную способность простых веществ и их соединений.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1] Глава 4, §§ 4.1–4.7, 3.6–3.9.
[2] Раздел I, глава 1, §1, с. 6; глава 2, §§1–3, с. 16–27; глава 3, §§1,2, с. 27–38; глава 4, §§1–4, с. 38–45. Раздел II, главы 1–4, с. 46–107.
[5] Глава 1, §§1.1–1.8, с. 14–52.

Домашнее задание для самоподготовки

Дать ответы на следующие вопросы:

1. Химический элемент – это

.....

2. Атом состоит из

.....

.....

3. Ядро атома состоит из

.....

.....

4. Массовое число и порядковый номер элемента связаны между собой соотношением.....

.....

.....

№№ 1÷4 проиллюстрировать конкретными примерами

5. Изотопы — это

.....

.....

Привести примеры

.....

.....

6. Модель атома по Бору основана на постулатах: а) о радиусах стационарных орбит;
б) о квантовании излучения.

Сформулировать постулаты

.....

.....

.....

.....
...

.....
...

.....
...

7. Корпускулярные свойства электрона
(перечислить).....

.....
...

8. Волновые свойства электрона
(перечислить).....

.....
...

9. Корпускулярно-волновой дуализм материальных частиц, уравнение Луи де Бройля:.....

.....
...

.....
...

10. Понятие волновой функции $\varphi(x, y, z)$, квадрата волновой функции $\varphi(x, y, z)^2$

.....
.....

.....
.....

.....
.....

.....
.....

11. Орбиталь (определение):

.....
.....

.....
.....

12. Главное квантовое число n
характеризует.....

.....
...

принимает
значения.....

13. Энергия главного энергетического уровня водород-подобного атома (E_n) может быть
рассчитана по
уравнению:.....

.....
...

14. С ростом значения n

а) энергия притяжения электрона к ядру атома: *уменьшается, увеличивается, остается постоянной* (выбранный ответ подчеркнуть);

б) орбитальный радиус и радиус атома: *уменьшаются, увеличиваются, остаются постоянными* (выбранный ответ подчеркнуть).

15. Орбитальное квантовое число ℓ

характеризует.....

.....
... принимает значения

число возможных значений ℓ при данном n
равно.....

...
*Проиллюстрировать
примерами*.....

16. Магнитное квантовое число m

характеризует.....

.....

...
принимает значения.....

число возможных значений m при данном ℓ
равно.....

...
*Проиллюстрировать
примерами*.....

17. Спиновое квантовое число s

характеризует.....

.....

...
принимает значения

18. Орбиталь (квантовая ячейка) – это совокупность квантовых чисел:

- а) n, ℓ, m, s ;
- б) n, ℓ, m ;
- в) n, ℓ, s ;
- г) ℓ, m, s .

Ответ:.....

19. Привести формулировки и проиллюстрировать примерами правила заполнения электронных оболочек атома:

а) принцип запрета
Паули.....

...
б) принцип Гунда

...
в) принцип наименьшей
энергии.....

.....
...

.....
...

20. Однотипные соединения элементов
(понятие).....

.....
...

Примеры.....

.....
.....
.....

21. Периодический закон Д.И. Менделеева, формулировка

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

22. Перечислить основные принципы построения:

а) среднепериодной формы Периодической системы Д.И. Менделеева.....

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

б) длиннопериодной формы Периодической системы Д.И. Менделеева.....

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

23. Дать определения, указать единицы измерения физических характеристик атома:

а) радиуса

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

б) первой энергии ионизации.....

.....
.....
.....
.....

в) энергии сродства к электрону

.....
.....
.....
.....
.....
.....

г) электроотрицательности.....
.....
...
д) валентности.....
.....
..
.....
...
24. Химическая связь, определение
.....
.....
....
.....
...
.....
...
.....
...
25. Дать определения, проиллюстрировать примерами, указать единицы измерения физических характеристик химической связи:
а) длина химической связи
.....
.....
...
.....
....
б) прочность химической связи
.....
.....
.....
.....
в) кратность (порядок связи)
.....
.....
.....
.....
г) ориентация химической связи
.....
.....
.....
.....
д) полярность химической связи
.....
.....
....
.....
.....

[illegible]

...

.....

...

.....

...

.....

...

.....

[illegible]

.....

.....
...
.....
...
.....
...
30. Молекулярная орбиталь, взаимодействие электронов на которой с атомными ядрами
а) способствует образованию молекулы
(название):.....
.....
.....

.....
б) приводит к отталкиванию атомов
(название):.....
.....
.....
.....

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В основе современной теории строения атомов и молекул лежит представление о двойственной природе микрообъектов (электронов, протонов, нейтронов, атомов гелия, молекул водорода и т.д.), которые могут проявлять себя как частицы (*корпускулы*) и как волны. *Корпускулярно-волновой дуализм* микрочастиц, сформулированный в виде гипотезы (*уравнение де Бройля, 1924 г.*), был затем надежно подтвержден экспериментально.

Механика, описывающая законы движения микрообъектов, получила название *квантовая механика (соотношение неопределенностей Гейзенберга, уравнение Шредингера, 1925–1926 гг.)*.

В соответствии с этими законами электрон может находиться в любой точке атома, однако вероятность его пребывания в различных областях пространства неодинакова.

Совокупность положений электрона в атоме называется *атомной орбиталью (АО)*. Каждой орбитали соответствует определенная волновая функция ϕ (переменная величина, входящая в уравнение Шредингера).

Квантовые числа **n**, **l**, **m** были получены при решении уравнения Шредингера для атома водорода. Эти числа, принимающие только целочисленные значения, характеризуют движение электрона не только в атоме водорода, но и в любом другом атоме. Они определяют энергетические и геометрические особенности атомной орбитали.

Квантовая механика также предоставила возможность описания движения электронов в молекуле – в поле нескольких атомных ядер (*работы Гейгера и Лондона, 1927 г.*).

Квантово-механические методы рассмотрения химической связи носят название *теории химической связи*. К ним относятся *метод валентных связей (ВС)* и *метод молекулярных орбиталей МО – ЛКАО – линейная комбинация атомных орбиталей*.

Метод ВС исходит из предположения, что:

- 1) химическая связь между атомами осуществляется обобществленными электронными парами при перекрывании внешних атомных орбиталей;
- 2) при образовании молекулы индивидуальность каждого атома, его электронная структура сохраняется;

- 3) в образовании связи участвуют только неспаренные электроны внешних электронных оболочек атома – валентные электроны (*обменный механизм образования связи*). Образование связи возможно и по *донорно-акцепторному механизму* за счет неподеленных электронных пар атома-донора и вакантных электронных орбиталей атома-акцептора;
- 4) электроны, ответственные за образование химической связи, должны обладать антипараллельными спинами;
- 5) связь локализована между каждой парой атомов в месте перекрывания АО;
- 6) связь называется **ковалентной**, ее образование приводит к понижению энергии системы;
- 7) при образовании ковалентной связи возможна гибридизация атомных орбиталей.

В основе метода МО-ЛКАО лежит представление о полной потере индивидуальности атомов, соединяющихся в молекулу. Молекула состоит из атомных ядер и движущихся в их поле электронов. При сближении двух атомов и перекрывании двух атомных орбиталей возникают две молекулярные орбитали, но одна из них обладает меньшей энергией по сравнению с атомной, а другая – большей. Первая, как более устойчивая, называется *связывающей*, а вторая, энергетически менее устойчивая – *разрыхляющей*. Молекулярные орбитали принято обозначать буквами **σ , π , δ , ϕ** . Образование молекулы из атомов с переходом электронов на связывающую молекулярную орбиталь сопровождается выделением энергии (E).

Правила построения энергетических диаграмм молекул по методу МО-ЛКАО

1. Построить энергетические (электронные) уровни взаимодействующих атомов.
2. Построить энергетические уровни связывающих МО и разрыхляющих(*) МО с учетом того, что энергия связывающих орбиталей меньше, а разрыхляющих МО больше энергии каждой атомной орбитали, из которой они образовались.

При построении МО нужно учитывать, что:

- а) общее число МО равно общему числу АО
- б) число связывающих МО равно числу разрыхляющих МО

3. Распределить электроны взаимодействующих атомов по МО. Распределение всех имеющихся в молекуле электронов по энергетическим уровням МО подчиняется тем же правилам, что и распределение электронов по АО:

- *принцип наименьшей энергии* – сначала заполняются МО с наименьшей энергией;
- *принцип запрета Паули* – на каждую МО помещают не более двух электронов с антипараллельными спинами;
- *правило Гунда* – при наличии МО с одинаковыми энергиями заполняется их максимальное количество.

4. Оценить порядок химической связи N . Понятие введено для качественной характеристики прочности химической связи, как *полуразность числа электронов на связывающих ($N_{\text{связ.}}$) и разрыхляющих ($N_{\text{разр.}}$) орбиталях*. $N = (N_{\text{связ.}} - N_{\text{разр.}}) / 2$

Если число электронов на связывающих и разрыхляющих МО одинаково, то такая молекула образоваться не может. Порядок связи равен 0.

В общем случае образование молекул возможно при условии, что число электронов на связывающих орбиталях больше числа электронов на разрыхляющих орбиталях.

Изучение молекулярных спектров показало, что молекулярные орбитали, образованные из атомов элементов II периода, располагаются в порядке возрастания их энергии следующим образом: $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2pz} < \pi_{2px} \approx \pi_{2py} < \pi_{2px}^* \approx \pi_{2py}^* < \sigma_{2pz}^*$

Энергии электронов на орбиталях $\sigma_{2pz}, \pi_{2px}, \pi_{2py}$ близки в некоторых молекулах (B_2, C_2, N_2, O_2) и если уровень σ_{2pz} лежит выше $\pi_{2px} \approx \pi_{2py}$, то расположение орбиталей по энергиям будет обратно приведенному:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2px} \approx \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \sigma_{2pz}^* < \pi_{2px}^* \approx \pi_{2py}^* < \sigma_{2pz}^*.$$

Эти последовательности определяют порядок заполнения молекулярных орбиталей: при образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с наиболее низкой энергией.

Пример 1. Начертить энергетическую диаграмму молекулы Li_2 – см. **рис. 3**.

Образование молекулы Li_2 возможно: общее число электронов равно 6, на связывающих орбиталях – 4 электрона, на разрыхляющей – 2 электрона. Избыток связывающих электронов – 2, в молекуле Li_2 – одинарная связь, $N = (4 - 2) / 2 = 1$.

Пример 2. Начертить энергетическую диаграмму молекулы N_2 , **рис. 4**.

Образование молекулы N_2 возможно: общее число электронов равно 18, на связывающих орбиталях – 10 электронов, на разрыхляющих – 4 электрона. Избыток связывающих электронов – 6, в молекуле N_2 – тройная связь, $N = (10 - 4) / 2 = 3$.

Пример 3. Начертить энергетическую диаграмму молекулы F_2 , **рис. 5**.

Образование молекулы F_2 возможно: общее число электронов равно 18, на связывающих орбиталях – 10 электронов, на разрыхляющих – 8 электронов. Избыток связывающих электронов – 2, в молекуле F_2 – одинарная связь, $N = (10 - 8) / 2 = 1$.

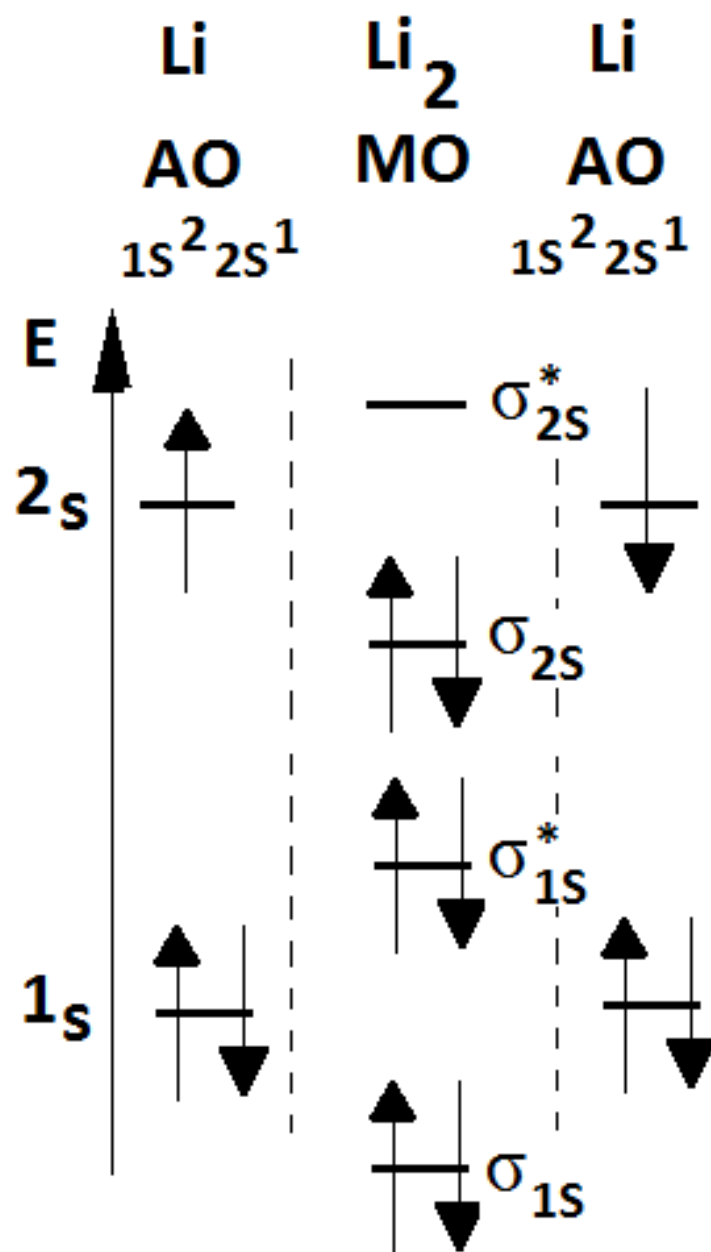
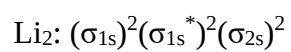


Рис. 3. Энергетическая диаграмма молекулы Li_2



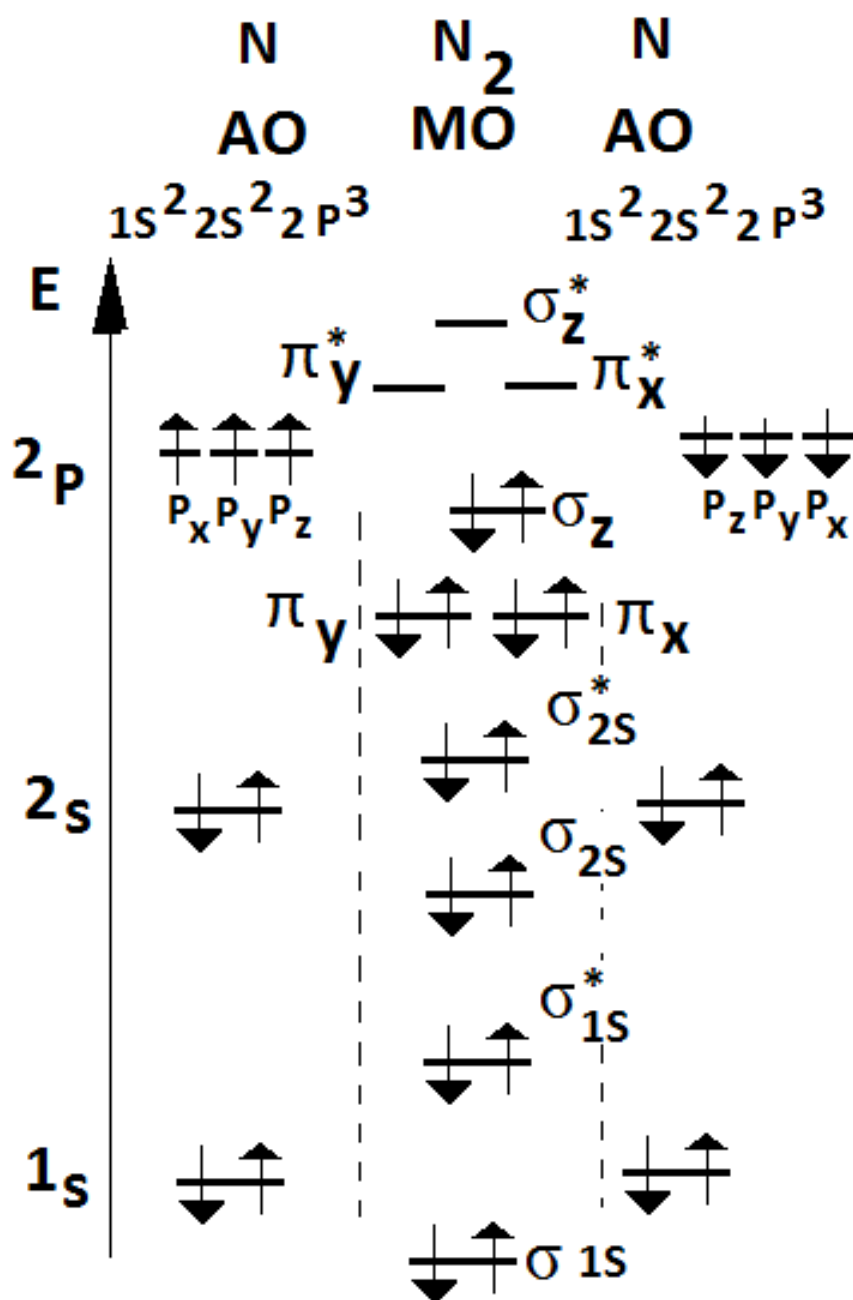
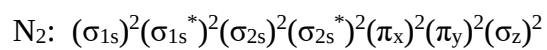


Рис. 4. Энергетическая диаграмма молекулы N_2



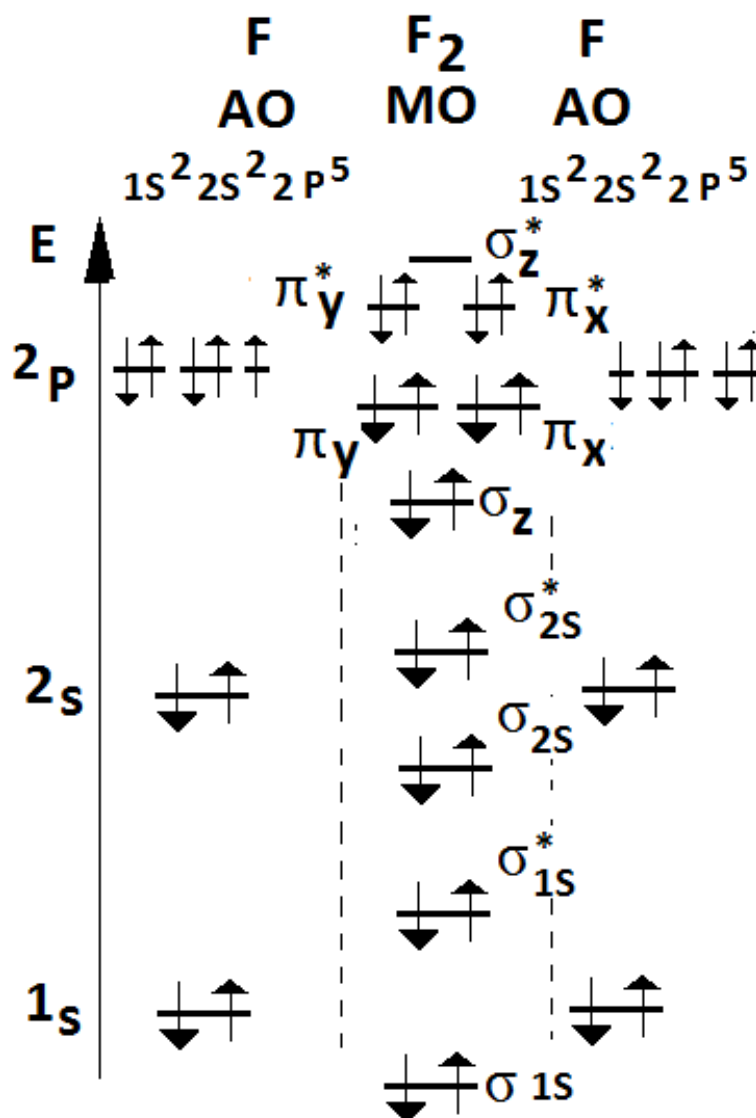


Рис. 5. Энергетическая диаграмма молекулы F_2 :

$$F_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2$$

Задачи и вопросы для самостоятельного решения:

1. Вычислите длину волны де Бройля (λ_B) для:

а) атома He массой $6 \cdot 10^{-27}$ кг и скоростью движения 1367 м/с

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

б) теннисного мяча массой 50 г и скоростью движения 20 м/с

.....

.....

.....

2. Изобразите пространственное распределение относительно осей x , y , z следующих орбиталей:

- а) $2 p_z$ б) $3 s$ в) $3 d_{x^2-y^2}$ г) $3 d_{xy}$

3. Вычислите первую энергию ионизации [кДж] атома цезия, если первая энергия ионизации цезия, отнесенная к 1 моль, равна 376 кДж/моль.

4. Предскажите эмпирическую формулу хлорида элемента с порядковым номером 112:

- а) ЭCl_2 ; б) ЭCl_3 ; в) ЭCl ; г) ЭCl_4 .

5. Почему при стрельбе из автоматической винтовки не обнаруживаются волновые свойства пули, тогда как они проявляются при исследовании пучка электронов? Ответьте на вопрос, используя одно из уравнений:

- а) $E = k/h^2$; б) $\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq h/4\pi$; в) $E = h \cdot \nu$; г) $\lambda = h/mv$.

6. Какие три квантовых числа вводятся при решении уравнения Шредингера для атома водорода? Какие значения могут принимать эти числа и что они означают?

- | | | | |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------|
| а) $n = +\frac{1}{2}$ | б) $n = 0, 1, 2, \dots$ | в) $n = 1, 2, 3, \dots$ | г) $n = 0, +1, +2$ |
| $l = 1, 2, 3, \dots, n$ | $l = +1, +2, +3$ | $l = 0, 1, \dots, (n-1)$ | $l = (n-1)$ |
| $m_l = +n$ | $m_l = +1$ | $m_l = \pm 1, 0$ | $m_l = + (n-1)$ |
| $s = 1$ | $s = -1$ | $s = \pm 1/2$ | $s = 0$ |

.....
.....

7. Напишите полную и сокращенную электронную формулу атома *кальция*; сокращенные электронные формулы атомов *хрома, железа, меди, брома*.

.....
.....
.....
.....
.....

8. Объясните, почему у атомов хрома, железа и меди подуровень 3d записывают после 4s, а у атома брома до 4s?.....

9. Каковы значения квантовых чисел n , l , m для орбиталей, входящих в 3d-подуровень?.....

.....
..
.....
..

10. Приведите электронные формулы для атомов *ванадия, хрома, марганца*. Объясните различия в заполнении 3d-подуровня у этих атомов.....

.....
...
.....
...
.....
...

11. Энергия какой молекулярной орбитали меньше, а какой больше соответствующей атомной орбитали?

.....
.....
..
.....
...

12. Какие из приведенных ионов изоэлектронны друг другу: As^{3-} , Na^+ , Rb^+ , Cl^- , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Br^- ?

а) все приведенные ионы; б) As^{3-} , Rb^+ , Sr^{2+} , Br^- ;
в) Na^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} ; г) As^{3-} ; Cl^- ; Br^- .

.....
.....
.....
.....
..
.....

13. Изобразите диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулярных ионов и молекулы водорода: H_2^+ , H_2 , He_2^+

.....
.....

9. Структура периодической системы элементов: периоды, группы, семейства. Длиннопериодный и короткопериодный варианты системы.
10. Периодический характер изменения свойств атомов в газообразном состоянии. Периодический характер изменения свойств простых веществ, гидридов, оксидов.
11. Экспериментальные характеристики химических связей: энергия, длина, направленность, полярность.
12. Метод валентных связей. Двухэлектронная химическая связь на примере молекулы водорода. Перекрывание атомных орбиталей. Обменный и донорно-акцепторный механизм образования связи. Кратность связи.
13. Сигма- и пи-связи. Простые, двойные и тройные связи. Энергия химических связей.
14. Пространственное строение молекул. Направленность ковалентной связи. Длины связей и валентные углы. Гибридизация атомных орбиталей.
15. Полярность ковалентной связи. Применение относительной электроотрицательности атомов для приближённой оценки полярности связи. Эффективные заряды атомов в молекулах. Полярные и неполярные молекулы.
16. Метод молекулярных орбиталей в приближении ЛКАО-МО. Заполнение молекулярных орбиталей электронами на примере молекулы водорода, гелия и иона H_2^+ .
17. Межмолекулярное взаимодействие и его природа. Энергия межмолекулярного взаимодействия. Ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействие.
18. Водородная связь и её природа. Разновидности водородных связей. Биологическая роль водородной связи.

ЗАНЯТИЕ 10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель занятия: приобрести системные знания о строении, устойчивости и реакционной способности комплексных (координационных) соединений и на практике изучить поведение комплексных соединений в растворе.

Содержание темы:

Основные положения координационной теории Вернера.
 Природа химической связи в комплексных соединениях.
 Полидентатные лиганды. Хелатирование.
 Устойчивость комплексов.
 Токсичность солей тяжелых металлов.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1] Глава 4, §4.8–4.7, с. 191–203.
 [2] Раздел II, глава 5, §§1–3. Раздел V, глава 3, §4, с. 206.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

Комплексные

соединения.....

.....

...

.....

...

Общая запись в виде формулы.....

.....

...

Центральный
атом.....

...

*Привести
примеры*.....

....

Лиганды.....

..

Привести примеры, указав названия
лигандов.....

...

Координационное
число.....

...

Внутренняя
сфера.....

...

Внешняя сфера.....

.....

....

Донорно-акцепторная связь.....

.....

..

Донор.....

.....

.....

Примеры.....

..

...

Акцептор.....

...

...

Примеры.....

..

.....
.....
Типы гибридизации орбиталей металла-комплексобразователя и соответствующие им пространственные конфигурации.....
.....
.....

...
Дентатность лиганда.....
.....
.....

...
Примеры.....
.....

.....
Константа нестойкости комплексного иона.....

Запись ЗДМ процесса диссоциации комплексного иона на конкретном примере.....
.....

...
Константа устойчивости комплексного иона.....
.....

..
Хелатирование.....
.....

...
Примеры.....
.....

...
Антидоты, комплексоны.....
.....

...
Примеры.....
..
.....
...

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Комплексные (координационные) соединения металлов

В структуре большинства координационных соединений металлов выделяют **центральный атом (ион) металла-комплексобразователя (М)**, в непосредственной близости от которого располагается некоторое число противоположно заряженных ионов или нейтральных молекул, называемых **лигандами (L)**.

Лиганды связаны с центральным атомом ковалентными взаимодействиями и образуют внутреннюю координационную сферу. Каждый лиганд имеет один или несколько координационных центров, в роли которых обычно выступают атомы азота, кислорода, серы и

других неметаллов, непосредственно образующие координационные связи с центральным атомом.

Образование таких связей происходит по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленных электронных пар лигандов и вакантных электронных орбиталей центрального атома.

Общее число σ -связей, образуемых центральным атомом с окружающими его лигандами, называется **координационным числом (к.ч.)** данного атома, а число σ -связей, образуемых одним лигандом с центральным атомом – **дентантностью** данного лиганда.

Монодентатные лиганды F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, NH_3 , H_2O имеют один электронодонорный центр и образуют одну координационную связь с атомом металла – комплексообразователя.

Пример:

$[PtCl_2(NH_3)_4]Br_2$ – дихлородиаминоплатины(IV) хлорид
внутренняя сфера внешняя сфера

Cl^- , NH_3 – монодентатные лиганды

$Pt(IV)$ – ион-комплексообразователь, к.ч. = 6

Лиганды, содержащие несколько электронодонорных центров (N, O, S и т.д.) и способные образовывать несколько ковалентных связей с центральным атомом, называются **полидентатными**.

Пример:

$[Ni(En)_3]Cl_3$, где En – этилендиамин ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$) – бидентатный лиганд.

$Ni(III)$ – металл-комплексообразователь, к.ч. = 6

По знаку заряда внутренней сферы все комплексные соединения можно разделить на четыре типа:

Катионные комплексные соединения содержат один или несколько положительно заряженных комплексных ионов. Лигандами, как правило, являются молекулы аммиака, воды, аминов.

Примеры: $[Al(H_2O)_6]Cl_3$; $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$; $[Pt(En)_2]Cl_2$

Нейтральные комплексные соединения, в которых сумма электрических зарядов центрального атома и лигандов равна нулю. В соединениях данного типа внешняя координационная сфера отсутствует.

Примеры: $[PtCl_2(NH_3)_2]^0$; $[Fe(CO)_5]^0$

Анионные комплексные соединения содержат комплексный анион. В роли лигандов, как правило, выступают анионы кислот и гидроксид-ионы.

Примеры: $K_2[HgI_4]$; $K_3[Fe(CN)_6]$; $Na_3[Cr(OH)_6]$.

Комплексные соединения смешанного типа содержат одновременно и комплексные катионы, и комплексные анионы

Пример: $[Cu(NH_3)_4]_2[Fe(CN)_6]$

Комплексным соединениям присуще явление *изомерии*: *сольватная (гидратная), координационная, геометрическая и др.* Сольватная изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя (воды) между внутренней и внешней сферами комплексного соединения.

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – гексаквохрома(III) хлорид – серо-синий.

$[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ – хлоропентаквохрома(III) хлорид моногидрат – светло-зеленый.

$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ – дихлоротетраквохрома(III) хлорид дигидрат – темно-зеленый.

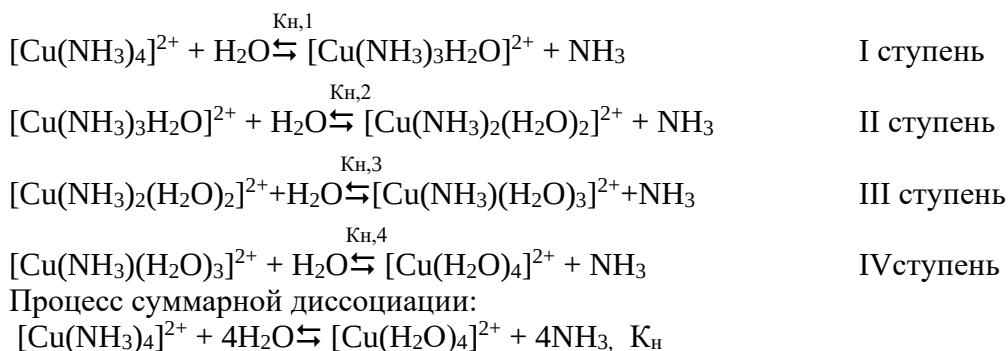
Поведение координационных соединений в растворах определяется природой химических связей между центральным атомом, лигандами и ионами внешней сферы.

При растворении в воде *комплексные соединения катионного и анионного типа* ведут себя как *сильные электролиты и подвергаются полной диссоциации на внешнюю и внутреннюю сферу*. Нейтральные комплексы обычно малорастворимы в воде, а та часть, которая растворена, ведет себя как слабый электролит.

Пример:

$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$ – чисто ионный характер взаимодействия внутренней и внешней координационных сфер.

Диссоциация **внутренней сферы** всегда **частичная, обратимая**, при наличии нескольких лигандов многоступенчатая:



Константа суммарной диссоциации комплексного иона называется **константой нестойкости ($K_{н}$)** и равна произведению констант ступенчатых диссоциаций:

$$K_{н} = K_{н,1} \cdot K_{н,2} \cdot K_{н,3} \cdot K_{н,4}$$

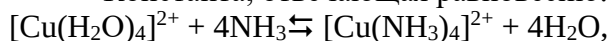
$$\text{ЗДМ для } K_{н} \text{ комплексного иона: } K_{н} = \frac{[\text{Cu(H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}}$$

$K_{н}$ некоторых комплексных ионов – см. **Справочное приложение, таблица 10.**

Чем больше величина $K_{н}$, тем менее устойчив в растворе комплексный ион.

В растворах прочных комплексов концентрации свободных (гидратированных) ионов - комплексообразователя обычно очень малы, а основная часть этих ионов остается прочно связанной с лигандами.

Константа, отвечающая равновесию:



в котором образуется комплексный ион $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$, называется **константой устойчивости**

$$\text{комплексного иона (комплекса): } K_y = \frac{[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu(H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]^4}$$

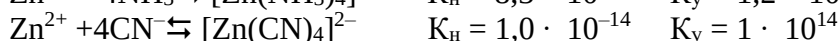
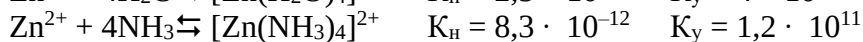
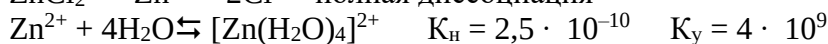
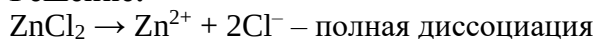
$$\text{кратко: } K_y = \frac{[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]^4}; \quad K_y = \frac{1}{K_{н}}$$

Чем больше значение константы устойчивости K_y , тем прочнее комплекс.

Пример:

К раствору цинка хлорида с концентрацией 0,1 моль/л добавлено одинаковое количество натрия цианида и аммиака. Прогнозировать возможный результат химического взаимодействия.

Решение:



Сравнение констант устойчивости данных комплексных ионов показывает, что наиболее прочным является цианидный комплекс, процесс образования которого будет преобладать в данном растворе.

Константы устойчивости и нестойкости комплексных ионов зависят от температуры, поэтому изменение температуры смещает равновесие комплексообразования в ту или иную сторону в соответствии с принципом Ле Шателье.

Сродство ионов или атомов к различным лигандам можно оценить с помощью **концепции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)**. В ее основу положена **электронная теория кислот и оснований Льюиса**.

По Льюису **кислоты** – частицы, содержащие атомы-акцепторы неподеленной пары электронов, **основания** – частицы, содержащие атомы, являющиеся донорами электронной пары.

Примеры:



$Zn^{2+} + 4CN^- = [Zn(CN)_4]^{2-}$, где BF_3 ; H^+ ; Al^{3+} ; Zn^{2+} – кислоты Льюиса; NH_3 ; NOH ; OH^- ; CN^- – основания Льюиса.

В соответствии с теорией ЖМКО мягкие частицы характеризуются достаточно большим радиусом и низким зарядом (низкая плотность заряда q/r). Этим обусловлена большая поляризуемость мягкой частицы. Для жестких частиц характерна низкая поляризуемость, достаточно высокий заряд при небольшом радиусе (высокая плотность заряда).

Внутри подгруппы по мере продвижения вниз по Периодической системе для ионов одинаковых зарядов наблюдается переход от жестких частиц к мягким. Например, ионы Mg^{2+} ; Ca^{2+} ; Al^{3+} – жесткие кислоты; Pb^{2+} ; Hg^{2+} ; Tl^+ – мягкие кислоты; F^- ; Cl^- , OH^- – жесткие основания; S^{2-} ; I^- – мягкие основания.

Мягкие кислоты имеют большое сродство к мягким основаниям (лигандам), а жесткие кислоты – к жестким основаниям (лигандам), что находит отражение как в константах нестойкости комплексных ионов, так и в константах растворимости малорастворимых электролитов: $K_n [HgI_4]^{2-} = 1,5 \cdot 10^{-30}$; $K_s (Mg(OH)_2) = 4,5 \cdot 10^{-13}$. Основываясь на правилах теории ЖМКО, можно успешно предсказать прочность и устойчивость того или иного комплексного соединения.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для закрепления основных понятий и законов по теме занятия рекомендуется разобрать алгоритмы решения типовых задач, решить предложенные задачи, ответить на вопросы и выполнить задания.

Пример. Определить концентрацию ионов серебра в 1 л раствора диаминсеребро(І)хлорида с концентрацией 0,01 моль/л в присутствии 1 моль аммиака. Что произойдет при добавлении к этому раствору 0,01 моль калий йодида?

Согласно условиям задачи имеют место следующие химические процессы:

$[Ag(NH_3)]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ – диссоциация комплексного соединения (необратимая);

$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$ – диссоциация комплексного иона (обратимая);

$KI \rightarrow K^+ + I^-$ – диссоциация сильного электролита (необратимая);

$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- \leftrightarrow AgI + 2NH_3$ – разрушение комплексного иона, приводящее к установлению гетерогенного равновесия;

$AgI_{тв.} \leftrightarrow Ag^+_{aq} + I^-_{aq}$ – гетерогенное равновесие, смещение которого определяет возможность выпадения (или нет) осадка AgI .

Дано

$C([Ag(NH_3)_2]Cl) = 0,01$ моль/л

$C(NH_3) = 1$ моль/л

$C(KI) = 0,01$ моль/л

$K_n ([Ag(NH_3)_2]^+) = 5,7 \cdot 10^{-8}$ моль²/л²

$K_s (AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ моль²/л²

Найти: $C(Ag^+) - ?$

$\Delta G_{рц} = ?$

Решение

$$1. K_{нест} [Ag(NH_3)_2]^+ = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

2. В присутствии аммиака с концентрацией 1 моль/л равновесие (2) значительно смещено влево (принцип Ле Шателье):

а) $[Ag(NH_3)_2]^+ = C[Ag(NH_3)_2]^+ = 0,01$ моль/л

б) $[NH_3] \approx C(NH_3) = 1$ моль/л

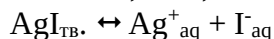
$$3. [Ag^+] = \frac{K_{нест} [Ag(NH_3)_2]^+ \cdot [Ag(NH_3)_2]^+}{[NH_3]^2} =$$

$$= \frac{5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01}{1^2} = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

4. Оценим возможность образования осадка AgI



C, моль/л: 0,01 0,01



$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

$$\Delta G_{\text{рц}} = RT \ln \frac{\Pi_c}{K_s}$$

$$\Pi_c = C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{I}^-) = 5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01 = 5,7 \cdot 10^{-12} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

$$\frac{\Pi_c}{K_s} = \frac{5,7 \cdot 10^{-12}}{8,3 \cdot 10^{-17}} = 6,87 \cdot 10^4 > 1,$$

$$\ln \frac{\Pi_c}{K_s} > 0; \Delta G_{\text{рц}} > 0$$

При добавлении KI образуется осадок AgI

Анализ решения:

1. К какому типу относится данное комплексное соединение?.....

.....

2. Укажите комплексообразователь, его степень окисления, лиганды, дентатность лиганда, координационное число, пространственную конфигурацию комплексного иона и тип гибридизации

.....

.....

3. Укажите внешнюю и внутреннюю сферу комплексного соединения. Какой тип связи между ними?.....

.....

.....4. Какова химическая связь в комплексном ионе между центральным атомом и лигандами?

.....

5. Что произойдет при добавлении к раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ избытка калия цианида?

Алгоритм решения:

а) Уравнение диссоциации комплексного соединения

.....

.....

б) Уравнение диссоциации калия цианида

.....

в) Уравнение обменной реакции между комплексным катионом и анионом CN^-

.....

.....

г) Значение $K_{\text{н}}$ комплексного

катиона.....

.....				
....				
д)	Значение	$K_{\text{н}}$	комплексного	аниона
.....				
.....				

Вывод:

.....

.....

.....

Вопрос. Какова степень окисления комплексообразователя в следующих комплексных ионах:
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^+$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_4]^-$

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^+$

$[\text{AuCl}_4]^-$

$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$

$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$

Задача (решить самостоятельно).

К раствору, содержащему 23,35 г комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, добавили в достаточном количестве раствор AgNO_3 . Масса осажженного AgCl составила 14,35 г. Определить координационную формулу соли.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

..... $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$
 Cl

III. Образец билета входного тест-контроля по теме: «Комплексные соединения»

1. Какая из формул соответствует названию калия гексагидроксоантимонат(V)?

а) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$; б) $[\text{Sb}(\text{OH})_4](\text{OH})$; в) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

(в)

2. Укажите координационное число и степень окисления комплексообразователя в данном комплексном соединении $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

а) 6 и +2; б) 3 и +6; в) 6 и +3.

Решение: заряд комплексного иона равен сумме зарядов металла-комплексообразователя и лигандов. Молекула комплексного соединения нейтральна, заряд иона натрия +1, заряд

комплексного иона равен -3. С учетом заряда лиганда (-2), имеем: $x + (-2) \cdot 3 = -3$, $x = +3$. Координационное число комплексообразователя равно произведению числа лигандов (3) на дентатность лиганда (2): $3 \cdot 2 = 6$. (в)

3. Действием какого реактива можно растворить осадок AgCl? **Приведите уравнение реакции.**

- а) H₂O б) NaNO₃(раствор) в) NH₃(избыток)

Уравнение реакции: $\text{AgCl} + \text{NH}_3(\text{избыток}) \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (в)

4. Используя **метод валентных связей**, укажите какой из комплексных ионов диамагнитен:

- а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; б) $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$; в) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Решение

Краткие электронные формулы ионов-комплексообразователей:

а) Ag^+ : $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$;

б) Co^{2+} : $[\text{Ar}]3d^74s^0$;

в) Fe^{3+} : $[\text{Ar}]3d^54s^0$.

В электронной структуре комплексообразователя Ag^+ нет неспаренных электронов, комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ диамагнитен. (а)

Какова пространственная форма выбранного комплексного иона? (опишите электронную конфигурацию комплексного иона, укажите тип гибридизации.)

Решение

Электронная конфигурация иона – комплексообразователя Ag^+ : $[\text{Kr}] 5s^0 4d^{10} 5p^0$. Ковалентная донорно-акцепторная связь между комплексообразователем и лигандами образуется за счет двух гибридизованных вакантных орбиталей 5s и 5p комплексообразователя:

5s ⁰	5p ⁰		
↓↑	↓↑		
NH ₃	NH ₃		
4d ¹⁰			
↓↑	↓↑	↓↑	↓↑

Гибридизация – sp, форма – линейная.

Задачи по теме занятия для подготовки к промежуточной аттестации

1. Определить концентрацию ионов Cu(II) в 0,005 моль/л растворе глицината меди $[\text{Cu}(\text{Gly})_2]$ в присутствии 0,05 моль/л глицинат-ионов, если константа нестойкости комплекса $K_n = 5,6 \cdot 10^{-15}$ моль²/л². Пользуясь МВС опишите строение комплекса, укажите тип гибридизации ЦА, пространственную конфигурацию комплекса, охарактеризуйте его магнитные свойства.

2. Какая масса серебра выделится при действии избытка цинка на 300 мл раствора диаминсеребро(I)хлорида с концентрацией 0,2 моль/л? Изобразить строение комплексного иона, пользуясь методом валентных связей. Определить тип гибридизации и пространственную форму комплекса.

Вопросы для подготовки к промежуточной аттестации

1. Современное содержание понятия комплексные соединения. Структура комплексных соединений. Пространственное строение комплексных соединений.
2. Природа химических связей в комплексных соединениях. Способность атомов различных элементов к образованию комплексных соединений.
3. Образование и диссоциация комплексных соединений в растворах. Константы образования и константы нестойкости. Роль комплексообразования в жизнедеятельности.
4. Типы комплексных соединений. Катионные и анионные комплексы, комплексные кислоты, основания, соли. Комплексы со смешанными лигандами. Хелатные и макроциклические комплексные соединения.
5. Биологическая роль комплексных соединений. Применение комплексных соединений в медицине и фармации.

IV. Подготовиться к выполнению лабораторного практикума по теме занятия и оформить протокол лабораторной работы № 6.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Лабораторная работа № 6. Химия координационных соединений

Опыты, отмеченные, не выполняются, следует привести уравнения химических реакций, провести необходимые расчеты, сделать выводы.*

1	2	3
№ п/п	Методика проведения эксперимента	Уравнение химической реакции
Опыт 1. Образование комплексных соединений.		
1.1.	К 1–2 мл разбавленного и подкисленного раствора – железо(III)хлорида прибавьте раствор калия гексацианоферрата(II) – <i>желтой кровяной соли</i> – $K_4[Fe(CN)_6]$ Получается осадок <i>берлинской лазури</i> . Отметьте цвет осадка и запишите уравнение реакции	
1.2.	Несколько кристалликов железо(II) сульфата или соли Мора растворите в 2–3 мл воды и прибавьте раствор калия гексацианоферрата(III) – <i>красной кровяной соли</i> $K_3[Fe(CN)_6]$. Получается осадок <i>турнбулевой сини</i> . Отметьте цвет осадка и запишите уравнение реакции.	
1.3	Налейте в пробирку 1–2 мл раствора $CuSO_4$ и подействуйте на него раствором щелочи. Добавьте к образовавшемуся осадку концентрированный раствор аммиака.	

4	5	6
Расчеты	Наблюдения	Выводы
	Отметить растворение осадка и изменение окраски раствора вследствие образования иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.	

1	2	3
№ п/п	Методика проведения эксперимента	Уравнение химической реакции
Опыт 2. Ионизация двойных солей.		
2.1.	Налейте в 4 пробирки по 1–2 мл раствора соли Мора. $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ В 1-ю пробирку добавьте раствор щелочи и встряхните. Определите по запаху и испытайте выделяющийся газ влажной универсальной индикаторной бумагой. Во 2-ю пробирку налейте раствор калия гексацианоферрата(III), * в 3-ю пробирку – раствор аммоний сульфида, в 4-ю пробирку – раствор барий хлорида.	1. Запишите уравнение ионизации двойной соли: 2. Запишите уравнения реакций обнаружения каждого из ионов двойной соли в ИОННОМ виде:
Опыт 3. Ионизация комплексных соединений.		
3.1.	Возьмите растворы FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Налейте в пробирку 1 мл раствора FeCl_3 и подействуйте на него раствором щелочи. То же самое проделайте с раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В обоих ли случаях образуется осадок? Запишите уравнение реакции. Таким же образом испытайте растворы обоих веществ, подействовав на каждый из них аммоний	Запишите уравнения ионизации солей: FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Внимание! Следует записать уравнение первичной ионизации комплексного соединения, а затем уравнение вторичной ионизации комплексного иона, обращая особое внимание на символы обратимости и необратимости процессов!!

	тиоцианатом. Сделайте вывод.	
--	------------------------------	--

4	5	6
Расчеты	Наблюдения	Выводы
	Какие и какого цвета выпадают осадки?	

		Меняется ли окраска раствора в обоих случаях?	
1	2	3	
№ п/п	Методика проведения эксперимента	Уравнение химической реакции	
Опыт 4. Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений.			
4.1	*Ситуационная задача К 1–2 мл хлорной воды прилили несколько капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Прокипятили раствор для удаления хлора, не вступившего в реакцию. К полученному раствору добавили раствор соли Мора. Получили раствор насыщенно-синего цвета. Запишите уравнения реакций. Какое химическое соединение было получено?	Составить ИЭБ	

4.2.	К 1–2 мл раствора H_2O_2 добавьте несколько капель раствора щелочи для создания щелочной среды, а затем раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдается ли выделение газа? По окончании реакции часть раствора отлейте, подкислите его и прибавьте к нему раствор FeCl_3. Что образуется? Составьте уравнения реакций. Сделайте выводы.	Составить ИЭБ

4	5	6
Расчеты	Наблюдения	Выводы

Часть 2

Физическая химия

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Ф.И.О. студента _____

№ группы _____

специальность _____

Москва

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73
Р13

Составители:

*Хачатурян Марина Ашотовна
Слонская Татьяна Кимовна
Плахотная Ольга Николаевна
Жукова Анна Александровна*

**Под редакцией заведующего кафедрой
аналитической, физической и коллоидной химии,
профессора, доктора фармацевтических наук
И.И. Краснюка (мл.)**

Компьютерный набор — Жукова А.А.

Р13

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Рабочая тетрадь по физической химии» предназначено для студентов 1 и 2-го курсов Образовательного департамента Института фармации им. А.П. Нелюбина и Международной школы «Медицина будущего», обучающихся по специальностям 33.05.01 «Фармация», 30.05.01 «Медицинская биохимия», 30.05.02 «Медицинская биофизика», 06.05.01 «Биоинженерия и биоинформатика», 19.03.01 «Биотехнология».

Пособие составлено согласно требованиям Федерального Государственного Образовательного Стандарта, соответствует примерным программам по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для вышеуказанных специальностей и подготовлено с целью организации и контроля учебной работы студентов по курсу физической и коллоидной химии в часы аудиторных занятий и в часы внеаудиторной подготовки к ним.

Учебные материалы, представленные в Рабочей тетради, включают задания по каждому разделу дисциплины как для самоподготовки, так и для аудиторной работы.

Задания для самоподготовки составлены на основе лекционного курса, соответствующих разделов рекомендованной учебной литературы, материалов *Учебного пособия для самостоятельной работы студентов и Учебного пособия к лабораторным занятиям по физической и коллоидной химии, часть 1.*

В помощь для самоподготовки к ряду лабораторно-практических занятий даются краткие теоретические введения.

Готовясь к текущему практическому занятию, студент изучает теоретический материал, ссылки на который указаны в разделе «Учебный материал для решения целевых задач», а затем работает с материалами рабочей тетради по текущей теме, письменно отвечая на предложенные ему задания, включая расчетные задачи.

Значительное место в рабочей тетради отведено материалам лабораторного практикума, который содержит 4 лабораторных модуля, 8 лабораторных работ, включающих 12 лабораторных заданий.

Работа по лабораторному модулю проходит на протяжении трех занятий:

1. *Семинар по теме лабораторного модуля.*
2. *Допуск и выполнение лабораторной работы.*
3. *Защита лабораторного модуля.*

Для оптимизации процесса подготовки студента к лабораторному практикуму в рабочей тетради использована единая форма протоколов лабораторных работ:

1. *Название лабораторного модуля. Целевые задачи.*
2. *Название лабораторной работы.*
3. *Краткое теоретическое введение (основные законы, формулы, уравнения, относящиеся к данному методу исследования).*
4. *Ответы на вопросы для допуска к выполнению лабораторной работы*
Решение задач для допуска.
5. *Экспериментальная часть:*
 - цель работы;
 - объекты исследования, реактивы;
 - оборудование, схема прибора, установки;
 - условия проведения эксперимента (концентрация растворов, температура, pH раствора и т.д.);
 - таблица для записи результатов измерений, наблюдений, а также справочных данных;
 - расчеты по экспериментальным данным;
 - вывод или заключение о результатах данной работы;
 - решение задач к защите лабораторной работы.

Все записи в лабораторном протоколе должны быть выполнены ручкой, причем экспериментальные данные и наблюдения заносятся в протокол **по мере выполнения эксперимента**, а теоретические расчеты по соответствующим уравнениям должны быть сделаны и записаны во время домашней подготовки к выполнению лабораторного практикума. Графические зависимости, требуемые условиями выполненного эксперимента, необходимо чертить строго на **миллиметровой бумаге**, соблюдая общие правила построения графиков ([5], с.6). График нужно вклеить в Рабочую тетрадь на место, которое для него отведено.

При заполнении отдельных граф протоколов лабораторных работ, а также при решении задач необходимые справочные данные можно найти в [5], а также в Кратком справочнике физико-химических величин под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономаревой.

Завершив выполнение эксперимента, **студент обязан подписать его результаты у группового преподавателя (при этом делается запись в маршрутном листе) и привести в порядок свое рабочее место.**

Чтобы работа считалась *полностью выполненной*, необходимо сделать расчеты по экспериментальным данным, построить требуемые графики, грамотно сформулировать выводы, включающие решение ряда задач. *В маршрутном листе преподавателем также делается запись.*

При защите лабораторного модуля студент отвечает на вопросы контрольного билета по теории двух лабораторных работ и экспериментальной части выполненной им лабораторной работы.

Образцы входных тест-контролей к практическим занятиям и к лабораторному практикуму, образцы контрольных работ №№ 1–4 приведены в части «**Приложение**» данного пособия.

Подготовка учебно-методических материалов Рабочей тетради была распределена между авторами следующим образом:

Хачатурян М.А. – **темы:** 1; 7(I,II,*); 9.II; 14; 14*;

Слонская Т.К. – **темы:** 3; 5; 6(I); 10; 13;

Плахотная О.Н. – **темы:** 5; 5*; 9.I; 12;

Жукова А.А. – **темы:** 2; 2*; 6(II); 10*; 13*.

Работая над Пособием, авторы ставили перед собой ряд задач:

- оптимизировать подготовку студентов к практическим занятиям и к лабораторному практикуму за счет развития навыков работы с лекциями, с учебной и справочной литературой
- ориентировать студента на серьезную подготовку и грамотное проведение физико-химического и коллоидно-химического эксперимента, с соблюдением правил работы в химической лаборатории
- сформировать у студента осознанный подход к обработке экспериментальных данных, построению графических зависимостей и расчетов по ним.

Приобретенные практические навыки, безусловно, помогут студентам при изучении последующих базовых химических и специальных дисциплин Учебного плана, при выполнении студенческих НИР, послужат успешному прохождению промежуточных и итоговой аттестаций и, несомненно, будут востребованы в работе по будущей специальности.

Желаем успеха!

Коллектив авторов

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Харитонов Ю.Я. Физическая химия: учебник. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник / Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2013
3. Физическая и коллоидная химия: учебник / Под ред. А.П. Беляева. – М.: «ГЭОТАР-Медиа», 2012.
4. Харитонов Ю.Я., Хачатурян М.А. Электронная библиотека. Том 13. Физическая и коллоидная химия. – М.: Русский врач, 2005.
5. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов по курсам физической, физической и коллоидной химии / Под ред. И.И. Краснюка (мл.), Ю.Я. Харитонova. – М.: Издательство Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, 2020.
6. Учебное пособие к лабораторным занятиям по физической и коллоидной химии. Часть 1, часть 2 / Под ред. И.И. Краснюка (мл.), Ю.А. Ершова. – М.: Издательство Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, 2020.
7. Рабочая тетрадь по общей химии / Под ред. И.И. Краснюка (мл.). – М.: Издательство Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, 2020.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983.

При подготовке Рабочей тетради были использованы методические разработки к практическим занятиям по курсу физической и коллоидной химии кафедры неорганической, физической и коллоидной химии ММА им. И.М. Сеченова (авторы: Ю.А. Ершов, Т.В. Плетенева, А.М. Кононов, Л.Е. Приезжева, М.А. Хачатурян, Л.В. Иванова, К.М. Салимова, А.С. Тютюнищикова).

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. В химической лаборатории студенты работают в *белом халате*, соблюдают тишину и порядок в лаборатории.
2. Рабочее место не должно быть загромождено лишними вещами, за исключением книг, тетрадей, химической посуды, необходимых для выполнения текущего задания. *Портфели, сумки, прочие предметы должны находиться в специально отведенном для них месте (по указанию преподавателя).*
3. Студенты должны бережно обращаться с аппаратурой, химической посудой и реактивами, за порчу аппаратуры и посуды каждый студент несет личную материальную ответственность.
4. Горящие горелки, а также включенные электроприборы оставлять без надзора **ВОСПРЕЩАЕТСЯ**. Включать в сеть электронагревательные приборы можно только сухими руками и в розетку с соответствующим напряжением. Следует помнить, что ток напряжением 127–220 В **опасен для жизни**.
5. Нельзя засорять раковины бумагой, использованные фильтры бросать только в специальную посуду.
6. Соблюдать **ОСОБУЮ ОСТОРОЖНОСТЬ** при работе с концентрированными кислотами и щелочами. Работать с ними разрешается только под тягой. Если концентрированную кислоту или щелочь требуется наливать в пробирку, необходимо держать ее на расстоянии вытянутой руки от глаз.
7. При разбавлении водой минеральных кислот (серной, соляной и др.), концентрированных растворов едких щелочей, выделяющих при этом тепло, следует приливать их тонкой струей в холодную воду при одновременном помешивании.
8. Нельзя выливать хромовую смесь и растворы концентрированных кислот и щелочей в раковину. Если это необходимо, надо предварительно их нейтрализовать.
9. Работу с огнеопасными веществами, бензином, спиртами производить вдали от пламени.
10. Нельзя пить воду из химической посуды, употребляемой в работе.
11. Нельзя пробовать на вкус и вдыхать химические вещества.
12. Нельзя набирать ядовитые и едкие вещества в пипетку ртом. Для этого использовать пипетку с резиновой грушей.
13. При попадании раствора едких щелочей и кислот на *кожу* необходимо обмыть пораженное место водой, а затем раствором NaHCO_3 , $\omega = 3\%$ (при попадании кислоты) или раствором CH_3COOH , $\omega = 2\%$ (при попадании щелочи).
14. При попадании агрессивных веществ в *глаза* необходимо промыть водой, а затем 3% раствором NaHCO_3 (если кислота), или насыщенным раствором борной кислоты (если щелочь).
15. **По окончании работы студент обязан привести в порядок свое рабочее место.**

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

ТЕМА 1.

**Первое начало термодинамики. Некруговые процессы.
Закон Гесса, следствия. Зависимость тепловых эффектов химических
реакций от температуры. Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа**

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 1. §§ 1.1–1.4, с. 15–18.
[1], Глава 2. §§ 2.1–2.7, с. 61–86.
[5], с. 9–10.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

- 1.1. физическая химия —
.....
методы физической химии (перечислить).....
.....
- 1.2. идеальный газ (перечислить основные характеристики)
.....
- 1.3. химическая термодинамика.....
.....
- 1.4. термодинамическая система.....
.....
- 1.5. открытая т/д система.....
.....
- 1.6. закрытая т/д система.....
.....
- 1.7. изолированная т/д система.....
.....
- 1.8. равновесное состояние т/д системы.....
.....
- 1.9. функция состояния системы.....
.....
....., *примеры*.....

1.10. термодинамические параметры.....	
<i>примеры.....</i>	
1.11. экстенсивные свойства (параметры).....	
<i>примеры.....</i>	
1.12. интенсивные свойства.....	,
<i>примеры.....</i>	
1.13. термодинамический процесс.....	
1.14. самопроизвольные процессы.....	
1.15. равновесный процесс.....	
1.16. термодинамически обратимый процесс.....	
1.17. адиабатический процесс.....	
1.18. внутренняя энергия системы U, ...	
1.19. энтальпия системы H.....	
1.20. теплота Q, система знаков.....	
1.21. работа W, система знаков.....	
1.22. первое начало термодинамики (формулировка, математическая запись).....	
1.23. термохимия.....	
1.24. тепловой эффект (ΔH), единицы измерения, условия, соблюдение которых необходимо при использовании данного понятия.....	

1.25. закон Гесса (закон постоянства сумм теплот реакций), формулировка, математическая запись.....

.....
.....

1.26. молярная теплота образования соединения ($\Delta H_{\text{обр.}i}$, $\Delta H_{\text{обр.}j}$), единицы измерения

.....
.....

1.27. молярная теплота сгорания соединения ($\Delta H_{\text{сг.}i}$, $\Delta H_{\text{сг.}j}$), единицы измерения.....

.....
.....
.....

1.28. первое следствие из закона Гесса, математическая запись.....

.....
.....

1.29. второе следствие из закона Гесса, математическая запись.....

.....
.....
.....

1.30. стандартные теплоты образования $\Delta H^0_{\text{обр.}}$ и сгорания $\Delta H^0_{\text{сг.}}$ соединений, единицы измерения.....

.....

1.31. стандартное состояние твердого вещества.....

.....

1.32. стандартное состояние газообразного вещества.....

.....
.....

1.33. термохимическое уравнение.....

.....

1.34. теплоемкость C (удельная, молярная), единицы измерения.....

.....

1.35. средняя теплоемкость C , единицы измерения.....

.....

1.36. истинная молярная теплоемкость C_v ($V=\text{const}$), единицы измерения.....

.....

1.37. истинная молярная теплоемкость C_p ($P=\text{const}$), единицы измерения.....

2. Привести уравнения и формулы для расчета:

2.1. Работы W , теплоты Q , изменения внутренней энергии U в изохорном процессе с идеальным газом.....

2.2. Работы, теплоты, изменения внутренней энергии в изобарном процессе с идеальным газом.....

2.3. Работы, теплоты, изменения внутренней энергии в изотермическом процессе с идеальным газом.....

2.4. Работы, теплоты, изменения внутренней энергии в адиабатном процессе с идеальным газом.....

2.5. Стандартной теплоты реакции с учетом стандартных теплот образования участников химической реакции.....

2.6. Стандартной теплоты реакции с учетом стандартных теплот сгорания участников химической реакции.....

2.7. Теплоты Q_v (или ΔU), поглощенной веществом при нагревании ($V=\text{const}$).....

2.8. Теплоты Q_p (или ΔH), поглощенной веществом при нагревании ($P=\text{const}$).....

3. Записать уравнение Кирхгофа:

3.1. в дифференциальной форме.....
.....,
где.....

• Как рассчитать ΔC_p ; ΔC_v ?.....
.....

3.2. в интегральной форме (неопределенное интегрирование, $\Delta C_p=\text{const}\neq f(T)$).....
.....

3.3. в интегральной форме (определенное интегрирование, $\Delta C_p=\text{const}\neq f(T)$)

а) для интервала температур $\Delta T=T_2 - T_1$, ...

б) для интервала температур $\Delta T = T - 298$

4. Ответить на вопросы:

4.1. Как следует записать I начало термодинамики для процесса, идущего с выделением теплоты и совершением работы над внешней средой?.....

4.2. Как следует записать I начало термодинамики, если при выделении теплоты над системой совершается работа?.....

4.3. Как следует записать I начало термодинамики для изолированной системы?.....

4.4. В каком из т/д процессов с идеальным газом:

а) $Q = 0$?..... б) $W = 0$?..... в) $\Delta U = 0$?.....

4.5. В каких процессах теплота приобретает свойства функции состояния?.....

4.6. Как рассчитать работу, совершенную в ходе газофазной химической реакции, если известны температура и приращение (или убыль) количества моль газообразных веществ?.....

4.7. Как связаны между собой изобарная и изохорная истинные молярные теплоемкости идеального газа?.....

4.8. Какова связь между тепловым эффектом реакции при постоянном объеме Q_v и тепловым эффектом при постоянном давлении Q_p ?.....

4.9. Зависят ли истинные молярные теплоемкости от температуры? Если зависят, то приведите возможный вариант этой зависимости.....

4.10. Может ли $\Delta C_{p, \text{ рц.}}$ быть: а) больше 0.....? б) меньше 0.....? в) равным 0.....?

4.11. Допускается ли при расчетах $\Delta H_{\text{рц, T}}$ ($T \neq 298$) принимать $\Delta C_{p, \text{ рц, T}}^0$ равным $\Delta C_{p, \text{ рц, 298}}^0$? (выбранный ответ подчеркнуть)

а) да б) нет в) лишено смысла

4.12. В каком случае $\Delta H_{\text{рц, T}}$ не зависит от температуры?.....

5. Начертить графики в предложенной системе координат:

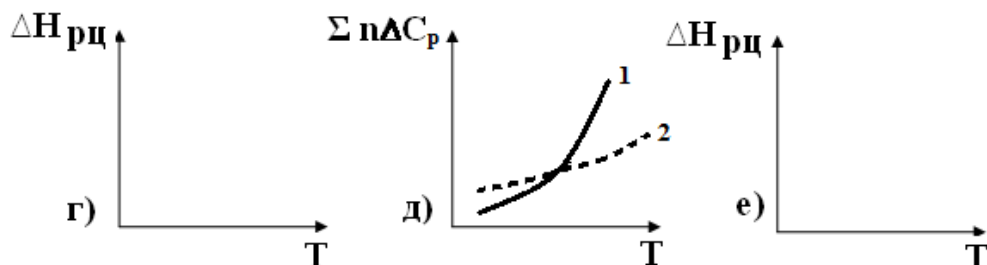
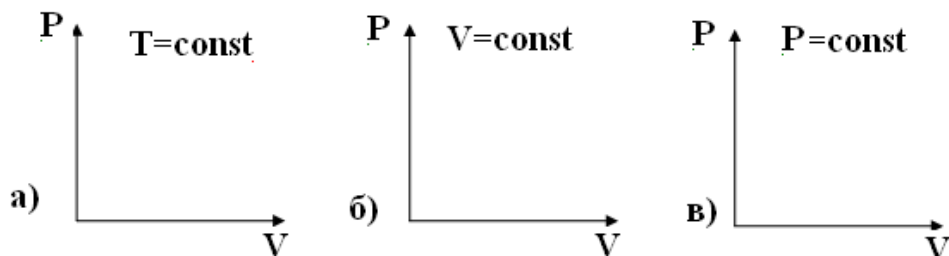
а) $P - V$, $T = \text{const}$; б) $P - V$, $V = \text{const}$; в) $P - V$, $P = \text{const}$.

Оценить по графикам работу в т/д процессах.

г) $\Delta H_{\text{рц.}} - T$ при: 1) $\Delta C_{p, \text{ рц.}} > 0$; 2) $\Delta C_{p, \text{ рц.}} < 0$; 3) $\Delta C_{p, \text{ рц.}} = 0$

д) на основе графика $\sum n \Delta C_p - T$ построить график:

е) $\Delta H - T$ (1 – реагенты, 2 – продукты).



6. Выбрать правильный ответ:

6.1. Дано уравнение $\exp(-\frac{\Delta G^0}{RT}) = K$, логарифм натуральный которого:

а) $RT \ln K = -\Delta G^0$; б) $\lg \Delta G = \frac{K}{RT}$; в) $-\frac{\Delta G}{RT} = K$

6.2. Дана функция G двух переменных T и P: G (T, P)

Записать полный дифференциал данной функции:

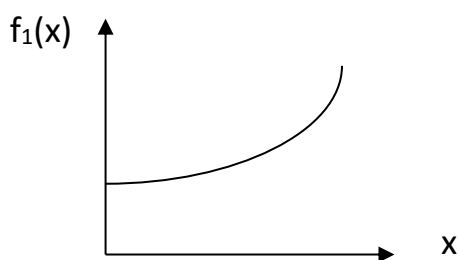
а) $dG = \frac{dG}{dT} \cdot dT + \frac{dG}{dP} \cdot dP$; б) $dG = \frac{\partial G}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial G}{\partial P} \cdot dP$; в) $dG = \frac{\delta G}{\delta T} + \frac{\delta G}{\delta P} \cdot dP$.

6.3. Дано уравнение $A = K C^{1/n}$

C – переменная, n – целое число, большее единицы, K – const.

Прологарифмировать обе части этого уравнения: а) $\lg A = \lg K \lg C + \frac{1}{n}$;

б) $\lg A = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$; в) $\lg A = \lg K + \lg \frac{1}{n} + \lg C$



6.4. Дан график функции $f_1(x)$.

Убывает или возрастает производная функции x?

а) $\frac{df_1(x)}{dx} < 0$; б) $\frac{df_1(x)}{dx} > 0$; в) $\frac{df_1(x)}{dx} = 0$.

6.5. Найти производную сложной функции:

$\ln(1 + Ax); A = \text{const}$

а) $\frac{1}{1 + Ax}$; б) $(1 + Ax)^2$; в) $\frac{A}{1 + Ax}$

6.6. Записать формулу: $\log_C x = \frac{\log_B x}{\log_B C}$ для случая,

когда $C = e$ (e – основание системы натуральных логарифмов), $B = 10$

а) $\ln x = \frac{\lg x}{\lg e}$; б) $\ln x = \frac{\lg x}{\ln 10}$; в) $\ln x = \lg x$.

6.7. Открытой называется такая система, для которой:

а) $\Delta m = 0, \Delta U = 0$; б) $\Delta m \neq 0, \Delta U \neq 0$; в) $\Delta m = 0, \Delta U \neq 0$; г) $\Delta m \neq 0, \Delta U = 0$.

6.8. В соответствии с I началом термодинамики для изохорного процесса справедливо выражение:

а) $\Delta U = Q_v$; б) $Q_t = -W_t$; в) $W_t = RT \ln P_1/P_2$; г) $\Delta U = W$.

6.9. Равновесное состояние – это состояние, при котором:

а) в системе отсутствуют потоки вещества и энергии, все свойства системы не меняются во времени;

б) имеются потоки вещества и энергии;

в) все свойства системы меняются во времени;

г) система переходит из одного стационарного состояния в другое.

6.10. Энтальпией называется функция состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой:

а) в изобарном процессе;

б) в изохорном процессе;

в) в адиабатическом процессе; г) в изотермическом процессе.

6.11. Для процесса превращения глюкозы в лактат:

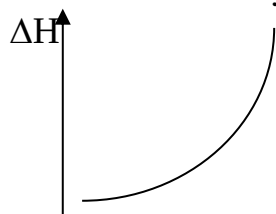
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow \dots \rightarrow \text{лактат}$ закон Гесса следует записать так:

$\Delta H_1 \quad \Delta H_2 \quad \Delta H_n$

а) $\Delta H_{\text{обр.}}(\text{глюкозы}) - \Delta H_{\text{обр.}}(\text{лактат}) = \Delta H_{\text{рц}}$; б) $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n = \Delta H_{\text{рц}}$;

в) $\Delta H_{\text{сг.}}(\text{лактат}) - \Delta H_{\text{сг.}}(\text{глюкозы}) = \Delta H_{\text{рц}}$.

6.12. В соответствии с уравнением Кирхгофа и на основании графика можно



утверждать, что для исследуемой реакции изменение теплоемкости:

_____Т а) $\Delta C_p < 0$ б) $\Delta C_p > 0$
 в) $\Delta C_p = 0$ г) $\Delta C_p \rightarrow \infty$

7. Решить задачи.

7.1. Какова связь между тепловым эффектом реакции при постоянном объеме (Q_v) и тепловым эффектом при постоянном давлении (Q_p) для реакции:



7.2. При температуре 298 К идеальный газ обратимо и изотермически расширяется от 1,5 л до 10 л, при этом поглощается 9620 Дж.

Какое количество моль газа участвует в этом процессе?

см. образец решения, пример [1], с. 76

7.3. Теплота испарения метилового спирта при температуре его кипения (64,7°C) и давлении 101,3 кПа равна 29,7 кДж/моль. Определить изменение внутренней энергии при испарении спирта, считая его пары идеальным газом. Объемом жидкости пренебречь

см. образец решения, пример [1], с. 75

7.4. Стандартная теплота образования жидкого нитробензола при 298 К равна 11,3 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится этот тепловой эффект.....

7.5. Определить теплоту реакции изомеризации: глюкоза $\rightarrow$ фруктоза, если теплота сгорания фруктозы равна -15795 Дж/г, а глюкозы – -2820 кДж/моль?.....

7.6. Теплота растворения безводного меди сульфата равна – 66,11 кДж/моль, а его кристаллогидрата ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – 11,51 кДж/моль. Определить теплоту реакции гидратации безводной соли.

см. образец решения, пример 15, [7], с. 31

7.7. Рассчитать стандартное значение энергии Гиббса реакции гидратации этилена: $\text{C}_2\text{H}_{4,\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{ж}}$ при 25°C, используя справочные данные. Оценить роль энтальпийного и энтропийного факторов для этого процесса.

см. образец решения, пример 17, [7], с. 33

.....

.....

.....

.....

7.8. Как изменится тепловой эффект реакции с повышением температуры от T_1 до T_2 , если теплоемкость исходных веществ $\sum n_i C_{p,i} = 21$ Дж/моль•К, а теплоемкость продуктов $\sum n_j C_{p,j} = 12,5$ Дж/моль•К в заданном интервале температур?.....

.....

7.9. Пользуясь справочными данными, определить теплоту реакции:

$3C_2H_2 = C_6H_{6,g}$ при температуре 798 К. Принять, что теплоемкости веществ в интервале температур 298 – 798 К постоянны и равны $C_{p, 298}^0$.

Справочные данные:

Вещество	$\Delta H_{cr.,298}$, кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/моль К
$C_2H_{2,g}$	-1300	43,9
$C_6H_{6,g}$	-3302	81,7

см. образец решения, пример 1, [5], с. 9

.....

.....

.....

• **Разберите (серьезно и внимательно!)** решение примера [1], с. 84 – типовая экзаменационная задача по теме текущего занятия «Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры»

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. Основные понятия.

Понятия, определения, формулировки: т/д. система, классификация, 1-е начало термодинамики, математическая запись, функция состояния, примеры, функция процесса, примеры, тепловой эффект реакции (изменение энтальпии системы ΔH или энтальпия реакции $\Delta H_{pc.}$), закон Гесса, математическая запись, следствия из закона Гесса, математическая запись, расчеты $\Delta H_{pc.}^0$. **обсуждены ранее** в лекционном курсе по химии биогенных элементов, практическом занятии и в Рабочей тетради *по общей химии*. К ним следует обращаться по ходу решения заданий практического занятия по курсу физической и коллоидной химии

• **Обсудить понятия:** равновесное состояние системы, параметры состояния-интенсивные, экстенсивные, примеры.

2. Тестовые задания.

3. Некруговые процессы в закрытых системах для идеальных газов

Расчет ΔU , Q , W в различных т/д процессах

- Записать I начало термодинамики для **изохорного** процесса, предложить формулировку. Является ли теплота изохорного процесса функцией состояния или функцией процесса?

Вопрос 1. Тепловой эффект химической реакции равен изменению внутренней энергии. Выбрать условия, при которых это возможно:

- а) $T = \text{const}$; б) $T, P = \text{const}$; в) $V = \text{const}$; г) $V, T = \text{const}$; д) $P = \text{const}$

Задача 1. Теплота реакции синтеза газообразного хлороформа

$\text{CH}_4_{\text{г}} + 3\text{Cl}_{2,\text{г}} = \text{CHCl}_{3,\text{г}} + 3\text{HCl}_{\text{г}}$ равна -276 кДж. Чему равно изменение внутренней энергии?

- Записать I начало термодинамики для **изотермического** процесса, предложить формулировку.

Задача 2. Рассчитать работу, совершенную 1 кмоль идеального газа при изотермическом расширении от 10 до 100 л и температуре 1000 К. Определить теплоту, поглощенную в этом процессе. Является ли работа функцией состояния или функцией процесса?

- Записать I начало термодинамики для **изобарного** процесса, предложить формулировку. Является ли теплота изобарного процесса функцией состояния или функцией процесса?

Задача 3. В каком из следующих процессов работа расширения наибольшая?

а) два моль водорода расширяются изобарически (101,3 кПа) при нагревании от 300 до 1300 К

б) один моль водорода расширяется изотермически при температуре 1000 К от 10 м³ до 100 м³

- Записать I начало термодинамики для **адиабатического** процесса, предложить формулировку. Является ли работа процесса функцией состояния системы или функцией процесса?

Задача 4. Рассчитать изменение внутренней энергии в процессе окисления газообразного ацетальдегида дикислородом в газообразную уксусную кислоту при нормальном давлении и температуре 500К, если при этом выделяется 268 кДж теплоты на 1 моль образующейся кислоты.

4. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа.

- Обсудить понятия: теплоемкость, средняя, истинная, молярная C_p , C_p^0 , C_v , C_v^0 , единицы измерения.

Вопрос 2. Как связаны между собой C_p и C_v для одного моль идеального газа?

Вопрос 3. $W = P \cdot \Delta V = \Delta nRT$, $\Delta n = \sum n_{j,\text{газ.}} - \sum n_{i,\text{газ.}}$

Как связаны между собой Q_p и Q_v ? ΔH и ΔU ?

- Оценить теплоту, поглощенную в процессе нагревания 2 моль аммиака от 280 К до 380 К: **а)** при $P = \text{const}$, $C_p = 33,7$ Дж/моль К, **б)** при $V = \text{const}$

Вопрос 4. Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры. Каким уравнением нужно воспользоваться, чтобы оценить это влияние? Дифференциальная форма уравнения? Интегральная форма? Какие физико-химические характеристики участников реакции влияют на величину и знак температурного коэффициента энтальпии реакции?

- Как рассчитать ΔC_p^0 ?

Разобрать графическую иллюстрацию уравнения Кирхгофа в координатах: $\Delta H_{\text{рц.}} = f(T)$ при $\Delta C_p \neq f(T)$.

- Рекомендовать студентам** разобрать решение примера [1], с. 84, как иллюстрацию учета влияния температуры на ΔC_p химической реакции.

Задача 5. Рассчитать теплоту реакции получения газообразного хлороформа $\text{CH}_{4,\text{г}} + 3 \text{Cl}_{2,\text{г}} = \text{CHCl}_{3,\text{г}} + 3 \text{HCl}_{\text{г}}$ при температуре 600 К и давлении 101,3 кПа. Теплоемкости веществ C_p^0 ,₆₀₀ принять равными C_p^0 ,₂₉₈

Задача 6. Пользуясь справочными данными, рассчитать тепловой эффект ($\Delta H_{\text{рц.},798}$) реакции: $2\text{Cl}_{2,\text{г}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = 4\text{HCl}_{\text{г}} + \text{O}_{2,\text{г}}$, протекающей при 798 К и давлении 101,3 кПа. Теплоемкости веществ C_p^0 ,₇₉₈ принять равными C_p^0 ,₂₉₈.

- Обсудить** ряд заданий централизованного тестирования по теме данного практического занятия

1. Как соотносятся величины ΔH и ΔU для следующей химической реакции: $4\text{NO}_{\text{г}} + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = 4 \text{NH}_{3,\text{г}} + 5\text{O}_{2,\text{г}}$

- а)** $\Delta H > \Delta U$ **б)** $\Delta H < \Delta U$ **в)** $\Delta H = \Delta U$

2. Если реакция протекает при постоянном давлении, то:

- а)** $\Delta H = (C_p + C_v) \Delta T$; **б)** $\Delta H = Q_v$; **в)** $\Delta H = C_v \Delta T$; **г)** $\Delta H = C_p \Delta T$

3. В каком случае правильно рассчитана стандартная энтальпия образования СО из простых веществ:

I. $\text{CO}_{\text{г}} + 0,5\text{O}_{2,\text{г}} = \text{CO}_{2,\text{г}}$; ΔH^0_1

II. $\text{C}_{\text{(ГРАФИТ)}} + \text{O}_{2,\text{г}} = \text{CO}_{2,\text{г}}$; ΔH^0_2

а) $\Delta H^0_1 - \Delta H^0_2$, **б)** $\Delta H^0_2 - \Delta H^0_1$, **в)** $\Delta H^0_1 + \Delta H^0_2$.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 1–9, с. 19.

2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 2**.

ТЕМА 2.

**Процессы. II начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса.
Энергия Гельмгольца. Критерии возможности протекания процессов.
Химический потенциал**

***Термодинамика химического равновесия.**

Уравнение изотермы химической реакции

**Процессы. II начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса.
Энергия Гельмгольца. Критерии возможности протекания процессов.
Химический потенциал**

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 3. с. 87–11.
3. [5], с. 11, 14, 15.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

- 1.1. процесс.....
.....
- 1.2. самопроизвольный (естественный) процесс.....
.....
.....
- 1.3. несамопроизвольный процесс.....
.....
- 1.4. равновесный процесс.....
.....
.....
- 1.5. неравновесный процесс.....
.....
- 1.6. термодинамически обратимый процесс.....
.....
.....
- 1.7. термодинамически необратимый процесс.....
.....
.....
- 1.8. стационарный процесс.....
.....
.....
- 1.9. характеристические функции.....
.....
.....

к характеристическим функциям относятся:.....

.....
.....

1.10. парциальная мольная величина.....

.....
.....

1.11. химический потенциал.....

.....
.....

2. Записать:

2.1. формулировки II начала термодинамики.....

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

2.2. энтропийную формулировку II начала термодинамики.....

а) для обратимого процесса.....

.....
б) для необратимого процесса.....

.....
2.3. формулировку и математическую запись III начала термодинамики.....

.....
.....

2.4. определение энтропии

по Клаузиусу

.....
по Больцману

.....
2.5. определение термодинамического цикла.....

.....
.....

2.6. определение замкнутого (кругового) процесса.....

.....
.....

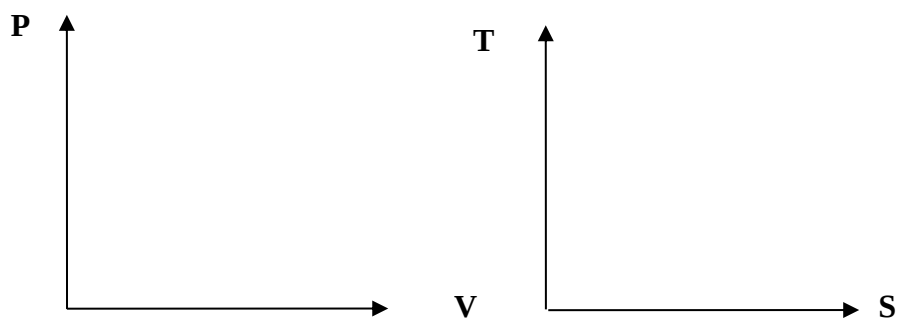
2.7. связанная энергия – это

.....
.....

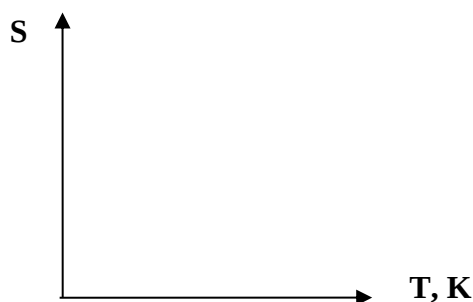
2.8.	энергия Гельмгольца – это.....
.....	
2.9.	энергия Гиббса – это.....
.....	
2.10.	термодинамические условия самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе:
	в закрытой системе:
а)	$V = \text{const}, T = \text{const}$
б)	$P = \text{const}, T = \text{const}$
2.11.	условия выбора стандартного состояния вещества.....
.....	
2.12.	уравнения Гиббса–Гельмгольца.....
.....	
3.	Привести уравнения для расчета:
3.1.	коэффициента полезного действия тепловой машины в цикле Карно.....
.....	
3.2.	стандартного изменения энтропии химической реакции.....
.....	
3.3.	изменения энтропии в закрытой системе при фазовом переходе.....
.....	
3.4.	изменения энтропии при нагревании вещества от температуры T_1 до температуры T_2
.....	
3.5.	изменения энтропии при изотермическом расширении (сжатии) 1 моля идеального газа.....
.....	
3.6.	изменения энтропии при смешении химически не взаимодействующих идеальных газов.....
.....	
3.7.	химического потенциала идеального газа.....
.....	
3.8.	химического потенциала реального газа.....
.....	
3.9.	химического потенциала идеального раствора.....
.....	
3.10.	химического потенциала реального раствора.....
.....	

4. Начертить графики в предложенной системе координат:

а) цикла Карно



б) изменение энтропии при нагревании вещества от $T = 0 \text{ К}$ до T ($T > T_{\text{кип.в-ва}}$).



5. Выбрать правильный ответ:

5.1. Какие термодинамические характеристики из перечисленных ниже являются функциями состояния:

а) энтальпия б) энергия Гиббса в) теплота г) работа д) энтропия.

5.2. Изменение энтропии при фазовом переходе описывается формулой:

а) $\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}$ б) $\Delta S = -R \sum x_i \ln x_i$

в) $\Delta S = \sum n \Delta S_{\text{пр}} - \sum n \Delta S_{\text{исх}}$ г) $\Delta S = -R \ln P_2 / P_1$

5.3. Энтропия микрокристалла равна $0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, при этом число микросостояний (ω) в термодинамической системе равно:

а) 1 б) 0 в) e г) 10^e

5.4. Вычислить энтропию плавления $\text{H}_2\text{O}_{\text{кр.}}$, если при $T_{\text{пл}} = 273 \text{ К}$ теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 6,02 \text{ кДж/моль}$

а) $22,0 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$ б) $22,0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$
в) $92,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ г) $5,13 \text{ Кал/г} \cdot \text{К}$

5.5. В изохорно-изотермическом обратимом процессе изменение энергии Гельмгольца системы:

а) $-\Delta A > W'_{\text{макс}}$, б) $-\Delta A < W'_{\text{макс}}$, в) $\Delta A > W'_{\text{макс}}$, г) $-\Delta A = W'_{\text{макс}}$

6. Решить задачи.

6.1. Найти изменение энтропии (Дж/К) при нагревании 1 моль пара H_2O при постоянном давлении от 100°C до 150°C , если удельная теплоемкость пара равна $1,99 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$

.....
.....
.....

6.2. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса реакции $\text{C}_2\text{H}_{4,\text{г}} + 3\text{O}_{2,\text{г}} = 2\text{CO}_{2,\text{г}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ при 25°C по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий реагентов, а также по стандартным энергиям Гиббса образования веществ, используя табличные данные.

.....
.....
.....
.....
.....

6.3. Найти изменение энтропии при превращении 1 г жидкой воды ($t = 0^\circ\text{C}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) в пар ($t = 150^\circ\text{C}$, $P = 10,13 \text{ кПа}$), используя справочные данные. Считать $C_{p,\text{г}} = C_{p,298}^0$, $\Delta H \neq \Delta H(T)$.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

6.4. Рассчитать изменение энтропии при смешении 2,3 г этилового спирта при 70°C с 5,8 г этого спирта при -110°C . Теплоемкость спирта принять постоянной и равной $111,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Изменением объема в процессе смешения пренебречь.

.....
.....
.....
.....
.....
.....

ТЕМА 2.*Термодинамика химического равновесия. Уравнение изотермы химической реакции

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 5. §§ 5.1–5.6, с. 124–150.
3. [5], 11–15.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать:

1.1. состояние химического равновесия характеризуется.....

.....
.....
.....

1.2. принцип Ле Шателье.....

.....
.....
.....

1.3. условия химического равновесия для случаев:

а) $P, T = \text{const}$ б) $V, T = \text{const}$

в) $P, S = \text{const}$ г) $V, S = \text{const}$

д) $V, U = \text{const}$

1.4. ЗДМ для реакции $aA + bB = cC + dD$

для реальных растворов.....

для разбавленных растворов.....

для реальных газов.....

для идеальных газов.....

1.5. уравнение изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа)

.....
.....
.....

2. Ответить на вопросы и выполнить задания

2.1. На примере гомогенной химической реакции $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ вывести ЗДМ для химического равновесия с помощью химических потенциалов участников реакции (см. [1], с. 134).

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

2.2. Показать связь между константами химического равновесия K_p и K_c для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

.....
.....
.....

2.3. Указать направление протекания процесса и знак изменения энергии Гиббса при следующих условиях:

$P_C < K_C$

$P_C > K_C$

$P_C = K_C$

2.4. Как рассчитать константу равновесия реакции, зная стандартное изменение энергии Гиббса реакции?.....

3. Выбрать правильный ответ:

3.1. Уравнение изотермы химической реакции имеет вид:

а) $\Delta G_{pc} = -RT \ln \frac{K_a}{P_a}$; б) $\Delta G_{pc} > 0$; в) $\Delta G_{pc} = RT \ln K_a/P_a$; г) $\Delta G_{pc} = RT \ln P_a$

3.2. Химический потенциал i -го компонента реального раствора:

а) $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i$ б) $\mu_{i,j} = \mu_i^0(P) + RT \ln P_i + RT \ln \gamma_i$

в) $\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln N_i$ г) $\mu_{i,j} = \mu_{i,j}^0(T, P) + RT \ln a_i$

3.3. Если $\mu_i = 0$, то стандартный химический потенциал i -го компонента предельно разбавленного раствора равен:

а) $\mu_i^0 = -RT \ln a_i$ б) $\mu_i^0 = RT \ln a_i$ в) $\mu_i^0 = -RT \ln C_i$ г) $\mu_i^0 = RT \ln C_i$

4. Решить задачи.

4.1. Константа равновесия реакции: $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$ при стандартной температуре равна 0,1 кПа. В каком направлении идет реакция при следующих парциальных давлениях: этилена – 2 кПа, водорода – 4 кПа, этана – 6 кПа?

.....

4.2. Рассчитать константу равновесия реакции $2Ag_{(тв)} + \frac{1}{2} O_2 = Ag_2O_{(тв)}$ при 298 К, если давление диссоциации Ag_2O при этой температуре равно $5 \cdot 10^{-9}$ Па.

.....

4.3. Возможно ли разложение марганец карбоната при 298 К $MnCO_3 = MnO + CO_2$, если $P(CO_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ атм?

.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

- Понятия: химическая и термодинамическая обратимость процесса, их различие
- Энтропия как критерий самопроизвольного протекания процесса, как критерий равновесия в изолированных системах. Расчет $\Delta S_{\text{проц.}}$, $S^0_{298}(X)$
- Формулировки II и III начала термодинамики, их обсуждение

Задача 1. Определите направление самопроизвольного протекания процесса при стандартных состояниях веществ: $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{газ})$

а) в изолированной системе

б) в закрытой системе. Оцените температуру, при которой в системе наступит равновесие.

Задача 2. Рассчитайте стандартное значение энтропии воды S^0_{298} , Дж/(моль•К), используя данные ([8], с.54) по средней молярной изобарной теплоемкости воды $\overline{c_p}$, Дж/(моль•К). $\Delta H_{\text{пл}}(\text{H}_2\text{O}) = 6,02$ кДж/моль.

Сравните рассчитанную величину стандартной энтропии воды со справочной $S^0_{298} = 70,0$ Дж/(моль•К). Объясните причину расхождений.

Интервал температур $T_1 - T_2$	$\overline{c_p}$, Дж/(моль•К)	$S(\text{H}_2\text{O})_{T_2} = S(\text{H}_2\text{O})_{T_1} + \overline{c_p} \ln(T_2/T_1)$
1–15	0,5	$S(\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}})_{15} = 0 + \overline{c_p} \ln(15/1) = 1,35$
15–30	3	$S(\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}})_{30} = 1,35 + \overline{c_p} \ln(30/15) = 3,43$
30–50	6	
50–100	11	
100–200	20	
200–273	33	
273–298	75	

Задача 3. Определите направление самопроизвольного протекания процесса при стандартных состояниях веществ:

$\text{Zn}_{(\text{тв})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{р-р})} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{р-р})} + \text{Cu}_{(\text{тв})}$ для: **а)** изолированной и **б)** закрытой систем.

Оцените максимальную полезную работу, которую можно получить за счет этой реакции.

Задача 4. Для изучения равновесия гомогенной химической реакции приготовили смесь: 3 мл 0,005 моль/л раствора KI и 4,5 мл 0,005 моль/л раствора железа хлорида (III). После окончания реакции равновесная концентрация диioda в смеси оказалась равной 0,0009 моль/л. Требуется:

- рассчитать выход диioda (%) от максимально возможного;
- рассчитать численное значение концентрационной константы равновесия K_c ;
- рассчитать численное значение термодинамической константы K_a . Объяснить вероятные причины расхождения K_a и K_c .

Дополнительно разберите следующие вопросы.

В каком направлении сместится равновесие при:

- а) прибавлении в систему железа (II) сульфата;
- б) прибавлении диiodа;
- в) разбавлении раствора водой в 2–3 раза;
- г) повышении температуры системы;
- д) прибавлении в систему катализатора.

Изменяется ли при этих воздействиях на систему численное значение константы равновесия? От каких факторов зависит численное значение константы равновесия?

Задача 5. В каком направлении протекает процесс $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ при концентрациях всех реагентов по 0,001 моль/л, если константа равновесия равна $1 \cdot 10^5$ л/моль?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 19, 21, 25, 27, 32, 36, 40, 42, 44, с. 19.
2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 3**.

ТЕМА 3.

Зависимость константы химического равновесия от температуры.

Уравнения изобары и изохоры химической реакции

(изобары и изохоры Вант-Гоффа)

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 1. §§ 5.7–5.10, с. 150–161.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать следующие уравнения:

1.1. изобары Вант-Гоффа (дифференциальная форма):

.....,

где

1.2. изохоры Вант-Гоффа (дифференциальная форма):.....

.....,

где

1.3. изобары Вант-Гоффа в интегральной форме (неопределенное интегрирование):

.....

• Учитывается ли влияние температуры на ΔH реакции?.....

1.4. изобары Вант-Гоффа в интегральной форме (определенное интегрирование):.....

• Учитывается ли влияние температуры на ΔH реакции?.....

2. Ответить на вопросы:

2.1. Согласно принципу Ле Шателье в каком направлении смещается равновесие в реакции:

а) с ростом температуры?.....

б) с понижением температуры?.....

2.2. Какое уравнение определяет зависимость константы химического равновесия от температуры?.....

2.3. Как изменяется $K_{\text{равн}}$ экзотермической реакции с ростом температуры в соответствии с уравнением изобары химической реакции?

2.4. При каких условиях протекания химической реакции используют уравнение изохоры химической реакции?.....

2.5. Как графически можно определить средний тепловой эффект химической реакции?



2.6. При точных расчетах температурной зависимости $K_{\text{равн}}$ следует учитывать температурную зависимость:

$\Delta H_{\text{пр.}} = f(T)$:.....

$\Delta C_p(i,j)_{\text{пр.}} = f(T)$:.....

3. Выбрать правильные ответы:

3.1. Из уравнения изобары химической реакции следует, что если $\Delta H_{p,T} > 0$, то с ростом температуры константа равновесия:

а) уменьшается; б) растёт; в) не изменяется.

3.2. В соответствии с уравнением изобары химической реакции если $\Delta H_{p,T} < 0$, то с ростом температуры константа равновесия:

а) уменьшается; б) увеличивается; в) не изменяется.

3.3. В соответствии с уравнением изобары химической реакции если $\Delta H_{p,T} = 0$, то с ростом температуры константа равновесия:

а) увеличивается; б) уменьшается; в) остаётся постоянной.

3.4. Из уравнения изобары химической реакции следует, что в экзотермическом процессе с ростом температуры константа равновесия:

а) уменьшается; б) увеличивается; в) остаётся постоянной.

• **Разберите (серьезно и внимательно!)** решение примера 12 [5], с.16 – типовая экзаменационная задача по теме текущего занятия «Зависимость константы химического равновесия от температуры»

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Решить задачу.

Задача 1. Константа равновесия реакции: $2\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2\text{I}^{-}_{(\text{aq})} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{I}_{2(\text{aq})}$ при температуре 298 К равна $1,2 \cdot 10^5$ л/моль, энтальпия реакции $\Delta H_{\text{рц.}} = 89$ кДж. Рассчитать значение константы равновесия при температуре 291 К.

Задача 2. При температуре 369 К парциальное давление аммиака над твердыми компонентами в системе: $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_{3(\text{тв.})} \leftrightarrow \text{LiCl}_{(\text{тв.})} + \text{NH}_{3(\text{газ})}$ равно 49 кПа, а при температуре 382 К – 86 кПа. Найти теплоту процесса разложения твёрдого аммиаката лития хлорида на твёрдый хлорид лития и газообразный аммиак. Рассчитать парциальное давление аммиака над твердыми компонентами в указанной системе при температуре 392 К.

Задача 3. (для сильных студенческих групп)

Теплота гидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв.})}$ равна -106,7 кДж/моль, а давление пара над системой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв.})} \leftrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ при 30°C равно 1,43 кПа. Определить константу равновесия при 20°C.

Задача 4.

Для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ при 893 К $K_p = 7,1 \cdot 10^{-16} \text{ Па}^{-2}$, а при 973 К $K_p = 2,1 \cdot 10^{-16} \text{ Па}^{-2}$. Определить теплоту реакции в данном температурном интервале и вычислить константу равновесия при 933 К.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 36, 37, 46–49, 53, с. 23.
2. Подготовиться к контрольной работе № 1. «Основные понятия и законы термодинамики» (ТЕМА 4).

ТЕМА 4.
КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1.
«Основные понятия и законы термодинамики»

Цель занятия: проверить уровень знаний теоретического материала и навыков решения задач по теме контрольной работы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМАМ 1-3.**
2. [1] Главы 2, 3, 5.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Проработать материал лекций по теме контрольной работы.
2. Проработать материал учебника по теме контрольной работы.
3. Ответить на вопросы к контрольной работе № 1.
[5] с. 25–26.
4. Решить задачи со знаком * по теме контрольной работы № 1.
[5] с. 19–24. **Образцы решений:** [5] с. 9–16.
5. Проработать образец варианта контрольной работы № 1
(см. Приложение).

Для допуска к контрольной работе необходимо подписать результаты самостоятельной работы по соответствующим разделам Рабочей тетради у группового преподавателя.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 5.**

ТЕМА 5.
Фазовые равновесия. Основные понятия. Правило фаз Гиббса.
Расчеты по уравнению Клапейрона–Клаузиуса.
Диаграмма состояния воды. Диаграммы плавкости с простой эвтектикой
***Свойства разбавленных растворов. Коллигативные свойства растворов**

Фазовые равновесия. Основные понятия. Правило фаз Гиббса. Расчеты по уравнению Клапейрона–Клаузиуса. Диаграмма состояния воды. Диаграммы плавкости с простой эвтектикой

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 7. §§ 7.1–7.4; с. 203–208.
[1], Глава 7. §§ 7.5, 7.6; глава 8, с. 209–226.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

- 1.1. фаза.....
.....
- 1.2. гомогенная система.....
.....
- Примеры
- 1.3. гетерогенная система.....
.....
- Примеры
- 1.4. составляющее вещество системы.....
.....
- 1.5. независимые составляющие вещества – компоненты системы.....
.....
.....
- 1.6. термодинамические степени свободы системы.....
.....
.....
- 1.7. фазовое равновесие.....
.....
.....
- 1.8. диаграмма состояния
- 1.9. фигуративная точка
- 1.10. тройная точка воды.....
.....
- 1.11. изоморфно кристаллизующиеся вещества.....
.....
- 1.12. неизоморфно кристаллизующиеся вещества
- 1.13. диаграмма плавкости
- 1.14. нода (коннода)
- 1.15. эвтектическая смесь.....
.....
- 1.16. термический анализ
- 1.17. правило рычага.....
.....

1.18. конгруэнтное плавление	
.....	
2. Записать:	
2.1. условия фазового равновесия	
.....	
2.2. правило фаз Гиббса (формулировка, математическая запись)	
.....	
•Применимо ли правило фаз Гиббса для гетерогенной системы пар–жидкость, не находящейся в состоянии термодинамического равновесия?.....	
2.3. дифференциальную форму уравнения Клапейрона–Клаузиуса	
.....	
2.4. дифференциальную форму уравнения Клапейрона–Клаузиуса для процессов парообразования и возгонки	
.....	
2.5. интегральную форму уравнения Клапейрона–Клаузиуса (неопределенное интегрирование)	
2.7. интегральную форму уравнения Клапейрона–Клаузиуса (определенное интегрирование) при $\Delta H \neq f(T)$	
2.8. интегральную форму уравнения Клапейрона–Клаузиуса (определенное интегрирование) при $\Delta H = f(T)$	
.....	
2.9. Отношение dP/dT равно при:	
а) испарении	
б) возгонке.....,	
в) плавлении воды	
3. Ответить на вопросы:	
3.1. Что такое фазовые переходы?	
.....	
3.1.1. Что такое фазовые переходы первого рода?	
.....	
<i>Примеры</i>	
3.1.2. Что такое фазовые переходы второго рода?	
.....	
<i>Примеры</i>	
4. Начертить графики в предложенной системе координат:	
а) $P - T$ (диаграмма состояния воды); б) $\ln P - 1/T$; в) $T_{пл.} - \text{состав}$ (диаграмма плавкости неизоморфно кристаллизующихся веществ)	

а) диаграмма состояния воды

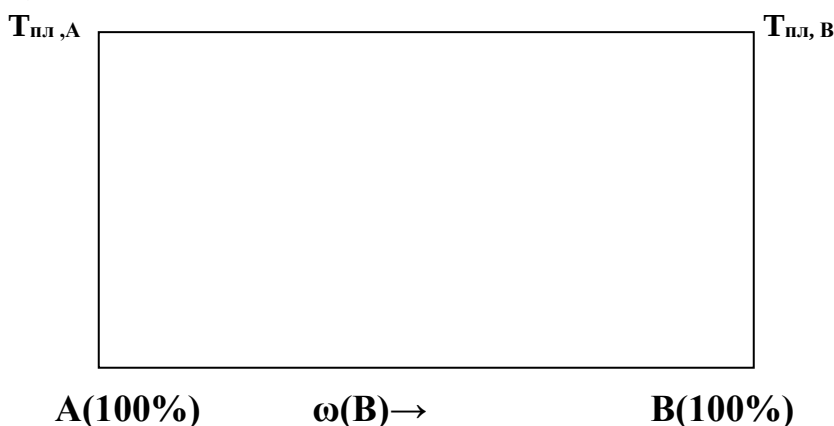


На диаграмме укажите: **а)** фазовые равновесия, которые соответствуют представленным кривым, **б)** фигуративные точки, в которых число степеней свободы равно 0, 1, 2.

б) $\ln P$ от $1/T$. Какие величины можно найти по данному графику?



в) $T_{пл.}$ -состав (диаграмма плавкости для неизоморфно кристаллизующихся веществ)



Указать на диаграмме линии ликвидуса, солидуса, эвтектику, область существования жидкого расплава, область существования кристаллов каждого из компонентов и расплава.

5. Выбрать правильный вариант ответа.

5.1. Рассчитать число степеней свободы в системе, представляющей собой раствор аспирина и амидопирина с кусочками льда и парами воды над раствором (принять $n = 2$)

- а)** 0 **б)** 1 **в)** 2 **г)** 3

5.2. С ростом давления температура замерзания воды:

- а)** растет; **б)** падает; **в)** остается постоянной

5.3. Число степеней свободы на кривой **ж ↔ пар** фазовой диаграммы воды равно:

- а)** 3; **б)** 2; **в)** 1; **г)** 0

5.4. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса позволяет определить, как надо изменить давление при изменении температуры, чтобы сохранить равенство:

- а) энтропий $S_{(ж)} = S_{(п)}$ б) температур $T_{(ж)} = T_{(п)}$
в) энтальпий $H_{(ж)} = H_{(п)}$ г) химических потенциалов $\mu_{(ж)} = \mu_{(п)}$

5.5. По уравнению Клапейрона–Клаузиуса можно оценить, как при фазовом превращении с изменением температуры изменяется:

- а) энтальпия фазового перехода б) энтропия фазового перехода
в) химический потенциал г) давление

5.6. В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса теплота фазового перехода может быть найдена по тангенсу угла наклона экспериментальной прямой в координатах:

- а) $\lg P - 1/T$ б) $\Delta H_{фп} - 1/T$ в) $\Delta S_{фп} - 1/T$ г) $\mu_{пар} - \mu_{ж}$

5.7. В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса для процессов возгонки dP/dT принимает значения:

- а) только положительные б) только отрицательные
в) ноль г) больше или меньше нуля

6. Решить задачи.

6.1. Рассчитать число степеней свободы в системе, представляющей собой раствор аспирина над порошком аспирина и пары воды над раствором (принять $n = 2$).....

6.2. Рассчитать число степеней свободы в системе, представляющей собой раствор аспирина и амидопирина над порошком аспирина с кусочками льда и парами воды над раствором (принять $n = 2$).....

6.3. Давление пара теллура при 671°C и 578°C соответственно равно 18,85 Па и 4,46 Па. Определить среднее значение молярной теплоты испарения в этом температурном интервале.....

6.4. Температура кипения бутанола под давлением 1013 гПа равна 117,8°C, теплота испарения 591,2 кДж/кг. Определить температуру кипения бутанола при давлении 1000 гПа ($1 \text{ гПа} = 1 \cdot 10^2 \text{ Па}$).....

6.5. Давление пара четыреххлористого углерода 82,8 кПа при 70°C, теплота испарения 1 кмоль CCl_4 составляет 30781 кДж/кмоль. Рассчитать нормальную температуру кипения.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Задание 1. Вычислить максимальное число степеней свободы и максимальное число фаз, находящихся в равновесии:

а) в однокомпонентных системах.....

б) в двухкомпонентных (бинарных) системах.....

Задание 2. Определить число степеней свободы для следующих систем:

а) $S_{\text{ромбическая}} \Leftrightarrow S_{\text{моноклинная}} \Leftrightarrow S_{\text{пар}}$

б) $S_{\text{ж}} \Leftrightarrow S_{\text{пар}}$

в) $S_{\text{ромбическая}} \Leftrightarrow S_{\text{моноклинная}} \Leftrightarrow S_{\text{ж}}$

г) $S_{\text{ромбическая}}$

Задание 3. Ответить на вопрос: возможно ли следующее равновесие фаз:

$S_{\text{ромб.}} \Leftrightarrow S_{\text{монокл.}} \Leftrightarrow S_{\text{ж}} \Leftrightarrow S_{\text{пар}}?$

Задание 4. Определить число степеней свободы в системах:

4.1. водный раствор KCl и NaCl в присутствии льда, кристаллов NaCl, KCl, паров H_2O .

4.2. $\text{CaCO}_{3(\text{тв.})} \Leftrightarrow \text{CaO}_{(\text{тв.})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$

При выполнении задания 4.2. обратите внимание на расчет числа компонентов:

число компонентов **К** равно числу веществ (**В**) минус число уравнений (**У**), связывающих их концентрации: **К = В – У**

Задание 5. Диаграмма состояния воды. Какие зависимости выражают линии на диаграмме фазового состояния воды? Какое уравнение и в какой форме описывает ход линий диаграммы? Что такое тройная точка? Параметры тройной точки? Рассчитать число степеней свободы в фигуративных точках диаграммы.

Объяснить, почему: **а)** давление насыщенного пара над жидкой и над твердой фазой растет при увеличении температуры, **б)** рост кривой $\text{тв} \leftrightarrow \text{пар}$ более крутой, чем у кривой $\text{ж} \leftrightarrow \text{пар}$.

Задание 6. Решить задачи:

6.1. Давление паров воды при 97°C равно 90,92 кПа, а при 103°C – 112,65 кПа. Определить давление паров воды при 110°C .

6.2. Удельная теплота плавления нафталина при его нормальной $T_{\text{пл.}} = 79,9^\circ\text{C}$ равна 149,25 Дж/г. Разность удельных объемов в жидком и твердом состояниях при температуре плавления (ΔV) 0,146 см³/г. Определить изменение $T_{\text{пл.}}$ нафталина при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением (101325 Па).

Задание 7. Разбор диаграммы плавкости бинарных систем с простой эвтектикой

Вопросы:

1. Температура плавления эвтектики, содержащей 47% ацетилсалициловой кислоты (аспирина) и 53% амидопирина (пирамидона): 70°C . Какой компонент

- будет выкристаллизоваться при охлаждении расплава, содержащего 50% амидопирин, в первую очередь?
2. Вещества А и В имеют одинаковые $T_{пл}$. Докажите, что это разные вещества, используя термический анализ.
 3. Какая смесь называется эвтектической? Как отличить ее от: а) чистого вещества, б) смеси любого состава по температурам плавления?
 4. Можно ли выписать в одной рецептурной прописи камфору с антипирином или с ментолом в виде порошков?

ТЕМА 5. *Свойства разбавленных растворов.

Коллигативные свойства растворов

Домашнее задание для самоподготовки по теме практического занятия:

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 12, §§ 12.1–12.5, с. 286–298.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

- 1.1. коллигативные свойства:**
-
-
- 1.2. к коллигативным свойствам относятся:**
- 1.2.1.**
- 1.2.2.**
- 1.2.3.**
- 1.2.4.**
- 1.3. температура кипения жидкости:**
-
- 1.4. эбулиоскопическая постоянная:**
-
- эбулиоскопическая постоянная зависит от:**
-
- 1.5. изотонический коэффициент:**
-
- 1.6. криоскопическая постоянная:**
-
-
- криоскопическая постоянная зависит от:**
-

1.7. осмос:

.....

1.8. осмотическое давление:

.....

1.9. обратный осмос:

.....

1.10. ультрафильтрация:

.....

1.11. закон Генри –

.....

2. Записать уравнения и формулы для расчета:

2.1. $\Delta T_{\text{кип}}$ разбавленных растворов нелетучих веществ–неэлектролитов:

а) используя моляльную концентрацию....., где

.....

б) используя температуры кипения чистого растворителя и раствора.....

....., где

.....

2.2. $\Delta T_{\text{кип}}$ разбавленных растворов сильных электролитов, используя моляльную концентрацию....., где

.....

2.3. изотонического коэффициента электролита ($\alpha < 1$).....

.....

• изотонический коэффициент неэлектролита равен:

• изотонический коэффициент сильного электролита ($\alpha = 1$) равен:.....

.....

2.4. эбулиоскопической постоянной

.....

2.5. молярной массы растворенного вещества (метод эбулиоскопии)

.....,

где

2.6. $\Delta T_{\text{зам}}$ разбавленных растворов нелетучих веществ–неэлектролитов:

а) используя моляльную концентрацию.....,

где

б) используя температуры замерзания чистого растворителя и раствора....., где

.....

2.7. $\Delta T_{\text{зам}}$ разбавленных растворов сильных электролитов, используя моляльную концентрацию.....

- 2.8. криоскопической постоянной
- 2.9. молярной массы растворенного вещества (метод криометрии)....., где
- 2.10. осмотического давления (по Вант-Гоффу), где.....
- 2.11. молярной массы растворенного вещества на основании измерения осмотического давления....., где
- 2.12. молярной массы растворенного вещества по относительному уменьшению давления насыщенного пара растворителя над раствором, где
- 2.13.растворимости газов в жидкостях..... где.....

3. Выбрать правильный вариант ответа:

3.1. Над каким из растворов давление насыщенного пара при данной температуре будет минимальным?

- а) 1 М р-р NiSO_4 б) 1 М р-р $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в) 1 М р-р сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
г) 1 М р-р Na_2SO_4

3.2. Раствор какого вещества кипит при более низкой температуре, при равных моляльных концентрациях?

- а) CaCl_2 б) NaCl в) глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ г) KNO_3

3.3. Раствор, содержащий 0,05 моль меди нитрата в 1000 г воды, замерзает при $-0,23^\circ\text{C}$. Вычислить изотонический коэффициент.

- а) 2,40 б) 2,27 в) 2,47 г) 2,51

3.4. Найдите давление насыщенного пара над водным раствором глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 100°C , если мольная доля ее составляет 0,007.

- а) 101,3 кПа б) 102,0 кПа в) 100,7 кПа г) 100,0 кПа

3.5. От каких факторов зависит криоскопическая константа?

- а) от природы растворителя;
б) от природы растворенного вещества;
в) от природы растворителя и растворенного вещества;
г) от концентрации растворенного вещества.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

- Решить задачи [5], №№ 1, 6, 7, 13, с. 35; №№ 37, 39, 43, 44, 45, 49, с. 41.
- Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 6**.

ТЕМА 6.

I. Идеальные растворы. Закон Рауля. Диаграммы Р-состав, Т-состав.

1-й закон Коновалова. Перегонка. Ректификация

II. Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля.

2-ой закон Коновалова. Перегонка летучих бинарных систем с азеотропами

I. Идеальные растворы. Закон Рауля. Диаграммы Р-состав, Т-состав.

1-й закон Коновалова. Перегонка. Ректификация

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 9. §§ 9.1–9.3, с. 236–242, §§ 9.4–9.9, с. 245–255.

3. [5], с. 29–30.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Дать определение понятий:

1.1. *Раствор*.....

Привести примеры.....

1.2. *Идеальные растворы*.....

Привести примеры.....

• $\Delta H_{см.} = \dots$, $\Delta V_{см.} = \dots$, $E_{A-A} \dots E_{B-B} \dots E_{A-B}$

1.3. *Предельно разбавленные растворы*

1.4. *Летучие жидкости*.....

Привести примеры.....

2. Дать определение величины:

2.1. *Мольная доля i-го компонента в растворе (N_i , x_i)*.....

формула для расчёта.....

2.2. *Моляльная концентрация (моляльность) i-го компонента в растворе (b_i)*.....

формула для расчёта *единицы измерения*.....

2.3. *Химический потенциал компонента раствора*

а) для индивидуального вещества в жидком состоянии $\mu(X)$

б) для компонента идеального раствора μ_i

3. Записать формулировки законов:

3.1. Закон Рауля:.....

.....

.....

математическое выражение:.....,

где.....

область применимости:.....

.....

Примеры жидких бинарных систем, подчиняющихся закону Рауля:.....

.....

3.2. Закон Дальтона.....

.....

математическое выражение:.....,

где.....

область применимости:.....

3.3. Закон Генри.....

.....

математическое выражение:.....,

где.....

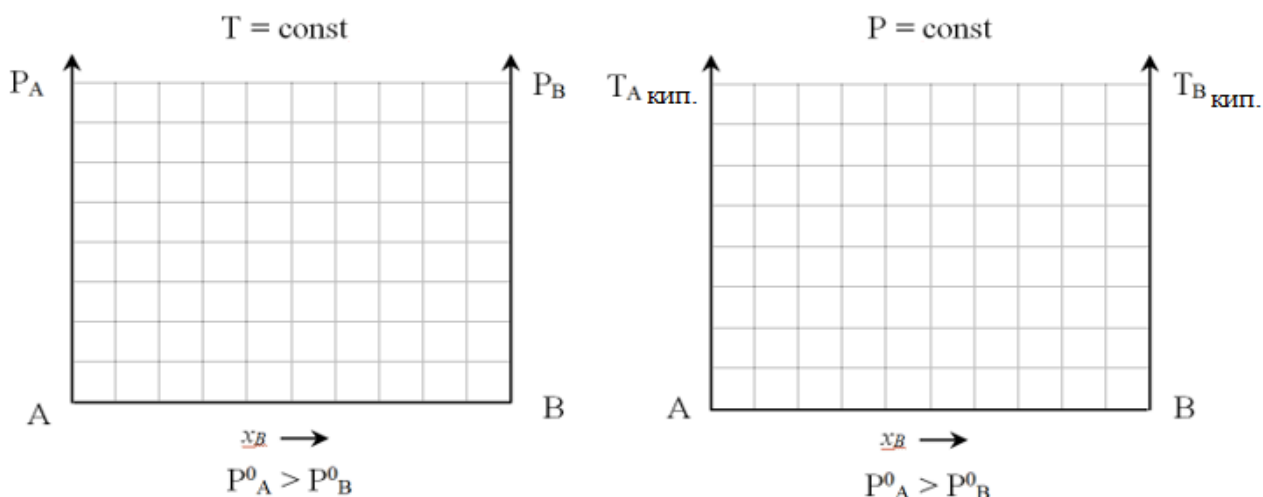
3.4. Первый закон Коновалова:.....

.....

.....

область применимости:.....

3.5. Построить графики в предложенной системе координат:



4. Ответить на вопросы:

4.1. Что такое простая перегонка?.....

.....

.....

4.2. Можно ли разделить простой перегонкой идеальный раствор на два индивидуальных компонента?

4.3. Какой вид имеет диаграмма кипения Т-состав, иллюстрирующая сущность простой перегонки? см. [1], с. 254–255.



4.3.1. Как называются линии и области на диаграмме?

4.3.2. Какую зависимость характеризует линия жидкости на диаграмме кипения (см. п. 4.3)?

4.3.3. Какую зависимость характеризует линия пара на диаграмме кипения (см. п. 4.3)?

4.3.4. Что такое *нода* на диаграмме кипения (см. п. 4.3)?

4.3.5. Что такое *линия постоянного состава* на диаграмме кипения (см. п. 4.3)?

4.4. Сформулировать правило рычага.

математическое выражение правила рычага для точки с:

(см. [1], рис. 9.9, с. 255):

4.5. Могут ли составы раствора и равновесного с ним пара быть одинаковыми? Если «да», то в каком случае?

5. Выбрать правильные ответы:

5.1. Закон Рауля – это:

а) $P_A = P_A^0 \cdot x_A^{\text{ж}}$ б) $P_A = P_A^0 \cdot x_B^{\text{ж}}$ в) $P_A = P_A^0 \cdot x_A^{\text{г}}$ г) $P_B = P_B^0 \cdot x_B^{\text{ж}}$

5.2. Закон Дальтона – это:

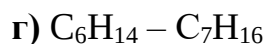
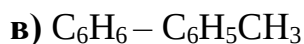
а) $P_i = P_i^0 \cdot x_i^{\text{ж}}$ б) $\sum P_i = P_{\text{общее}}$ в) $\frac{\Delta P}{P_A^0} = x_B$ г) $x_i^{\text{ж}} = \frac{P_i}{P_{\text{общее}}}$

5.3. Согласно 1 закону Коновалова, справедливо соотношение:

а) $P_i = x_i \cdot P_{\text{общее}}$ б) $P_A^0 - P_A = P_A^0 \cdot x_B$ в) $x_i = \frac{P_i}{P_{\text{общее}}}$

г) $\frac{x_A^{\text{пар}}}{x_B^{\text{пар}}} > \frac{x_A^{\text{ж}}}{x_B^{\text{ж}}}$ при $P_A^0 > P_B^0$

5.4. Как идеальные растворы, ведут себя следующие смеси:



5.5. Химический потенциал компонента i идеального жидкого раствора равен:

а) $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$;

б) $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \cdot P$;

в) $\mu_i^0 = RT \ln a_i$;

г) $\mu_{i, \text{р-ра}} = \mu_{i, \text{пар}}$

5.6. Для идеальных растворов характерно:

а) $\Delta H_{\text{смеш.}} = 0$ б) $E_{A-A} \neq E_{B-B}$ в) $\Delta V_{\text{смеш.}} = 0$ г) $\Delta V_{\text{смеш.}} > 0$ д) $\Delta H_{\text{смеш.}} < 0$

5.7. Если для двух компонентов идеального раствора А и В $P_A^0 > P_B^0$, то

а) $x_A^{\text{ж}} > x_B^{\text{ж}}$

б) $x_A^{\text{пар}} > x_A^{\text{ж}}$

в) $x_A^{\text{пар}} < x_B^{\text{пар}}$

6. Решить задачи.

6.1. Чему равна мольная доля пара толуола над жидкой смесью с бензолом, если парциальное давление толуола $P_{(\text{толуол})} = 11,1$ кПа и общее давление пара раствора $P_{\text{общ}} = 31,66$ кПа?.....

.....

6.2. Чему равно давление пара толуола над жидкой смесью его с бензолом, если мольная доля толуола в растворе равна 0,6, а давление пара чистого толуола равно 18,5 кПа?.....

.....

6.3. Чему равно давление пара бензола над раствором с мольной долей толуола 0,6, если общее давление пара над раствором 31,6 кПа, а давление пара чистого толуола 18,5 кПа?.....

.....

6.4. При 25°C давление паров трихлорметана ($P_{\text{CHCl}_3}^0$) и тетрахлорметана ($P_{\text{CCl}_4}^0$) равны соответственно 26,5 и 15,3 кПа. Предполагая, что жидкости образуют идеальный раствор, определить состав равновесного пара

над раствором, содержащим по одному молю каждого вещества, и общее давление пара смеси (см. образец решения пример 3, [5], стр. 29).

.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Ответить на вопросы:

1. Какие растворы считаются идеальными? Привести примеры.
2. Графическая иллюстрация закона Рауля. В чем причина положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля?
3. Какое уравнение связывает давление насыщенного пара компонента с его молярной долей в паре?

4. Решить задачи:

Задача 1. Рассчитать состав смеси бензол-толуол, которая при давлении 101,3 кПа кипит при температуре 90°C. Раствор считается идеальным. Рассчитать также состав пара. При 90°C давление пара бензола ($P^0_{\text{C}_6\text{H}_6}$) 136,3 кПа, а толуола ($P^0_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}$) – 54,1 кПа.

Задача 2. При 100°C давление насыщенного пара гексана (C_6H_{14}) равно 237 кПа, а октана (C_8H_{18}) – 45 кПа. Гексан и октан образуют практически идеальный раствор. Вычислить мольные доли компонентов в парах, если в растворе мольная доля гексана равна 0,4.

Задача 2.1. Рассчитать состав раствора, закипающего при 100°C при 101,3 кПа. Установить состав пара при этих условиях. ($x_{\text{г,ж}} = 0,29$ $x_{\text{г,пар}} = 0,69$).

Задача 2.2. По четырем точкам построить диаграмму «Температура кипения – состав».

$x_{\text{г,ж}} = 0$	$T_{\text{кип. октана}} = 125,6^\circ\text{C}$	$x_{\text{г,ж}} = 0,29$	$T_{\text{кип.}} = 100^\circ\text{C}$
$x_{\text{г,п}} = 0,69$	$T_{\text{кип.}} = 100^\circ\text{C}$	$x_{\text{г,ж}} = 1$	$T_{\text{кип. гексана}} = 68,7^\circ\text{C}$

Задача 3 (для сильных студенческих групп).

Используя данные задачи 2.2., построить диаграмму «Давление – состав» и решить следующую задачу:

Состав системы гексан – октан при 101,3 кПа соответствует мольной доле гексана 0,5. Общее число компонентов в системе – 2 моль. По диаграмме определить мольные доли компонентов в жидкой и газообразной фазах, а также количества компонентов в каждой фазе (в моль) при 90°C.

Задача 4. Давление насыщенного пара этанола при 60°C равно 47,0 кПа, а метанола – 83,3 кПа. Считая смесь этих спиртов идеальным раствором, рассчитать парциальные давления этанола и метанола, общее давление пара

раствора и молярную долю этанола в паре над раствором, если молярная доля этанола в растворе равна 0,6. Каким компонентом обогащён пар по сравнению с раствором?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

- 1.1. Решить задачи [5], №№ 15–16, 19–23, с. 37.
- 1.2. Ответить на вопросы [5], №№ 8–11, 14, 14а, с. 34.
- 1.3. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 6.П.**

ТЕМА 6. П. Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля. 2-ой закон Коновалова. Перегонка летучих бинарных систем с азеотропами

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 9. §§ 9.3–9.9, с. 239–257.
3. [5], с. 30–31.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Ответить на вопросы:

1.1. неидеальные растворы:.....
.....
.....

1.2. предельно разбавленные растворы:.....
.....
.....

1.3. как изменяются при положительном отклонении от закона Рауля:

а) равновесная упругость (парциальное давление P_i) насыщенного пара компонента i над раствором?.....
.....

б) общая упругость пара (давление $P_{\text{общ}}$)?.....
.....

1.4. при положительном отклонении от закона Рауля энергия межмолекулярного взаимодействия U_{AB} :

а) $U_{AB} > U_{AA}$ б) $U_{AB} < U_{AA}$ в) $U_{AB} = U_{AA}$

1.5. какой знак имеет изменение энтальпии смешения исходных компонентов ($\Delta H_{\text{смеш}}$)?.....
.....

Примеры таких систем......

1.6. как изменяются при отрицательном отклонении от закона Рауля

а) равновесная упругость (парциальное давление P_i) насыщенного пара компонента i над раствором?.....

.....

б) общая упругость пара (давление $P_{\text{общ}}$)?.....

.....

1.7. при отрицательном отклонении от закона Рауля энергия межмолекулярного взаимодействия U_{AB} :

а) $U_{AB} > U_{AA}$ **б)** $U_{AB} < U_{AA}$ **в)** $U_{AB} = U_{AA}$

1.8. какой знак имеет изменение энтальпии смешения исходных компонентов ($\Delta H_{\text{смеш}}$)?.....

.....

Примеры таких систем.....

1.9. азеотропные смеси – это.....

.....

.....

1.10. однократная перегонка – это.....

.....

1.11. фракционная перегонка – это.....

.....

.....

2. Записать:

2.1. первый закон Коновалова.....

.....

.....

.....

.....

2.2. второй закон Коновалова.....

.....

.....

.....

2.3. правило рычага.....

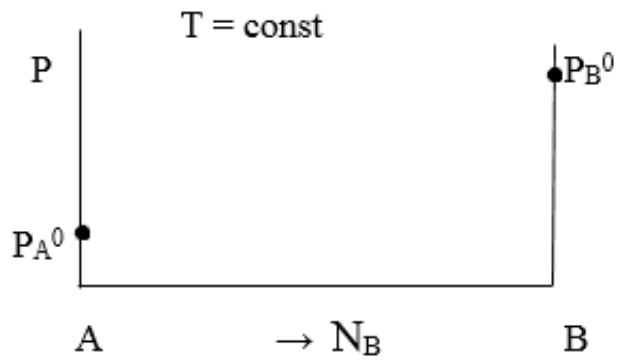
.....

.....

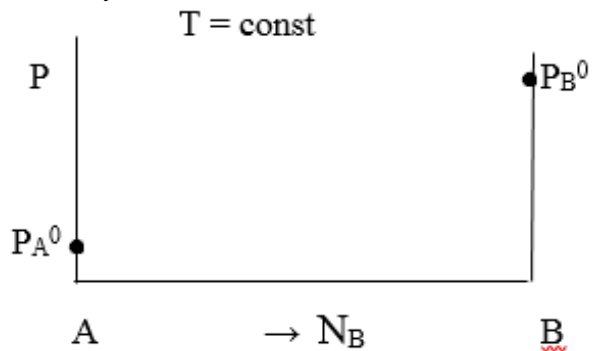
.....

3. Начертить диаграммы в предложенной системе координат для бинарных систем полностью взаимно растворимых жидкостей:

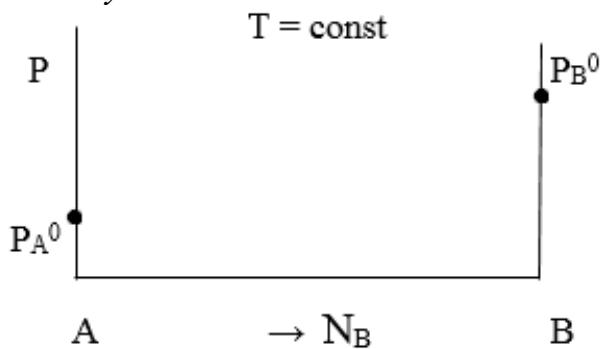
а) $P_{\text{общ}} = f(N_B)$, $P_B = f(N_B)$, $P_A = f(N_A)$ для идеальной бинарной системы



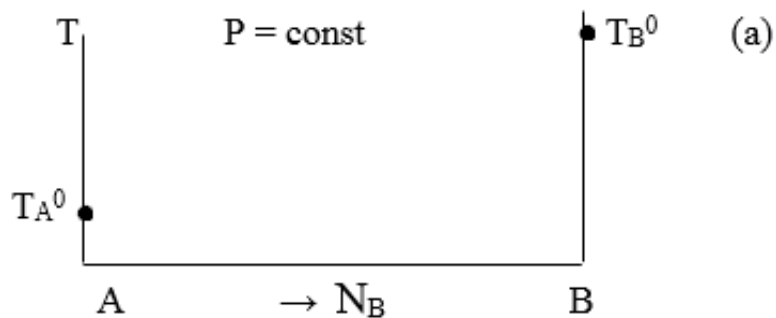
б) $P_{\text{общ}} = f(N_B)$, $P_B = f(N_B)$, $P_A = f(N_A)$ для системы с положительным отклонением от закона Рауля:

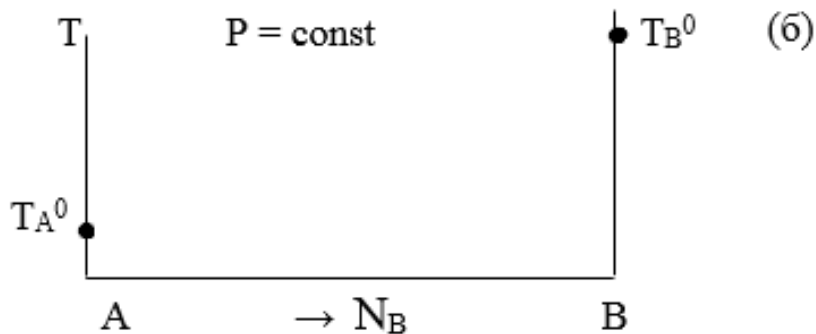


в) $P_{\text{общ}} = f(N_B)$, $P_B = f(N_B)$, $P_A = f(N_A)$ для системы с отрицательным отклонением от закона Рауля:

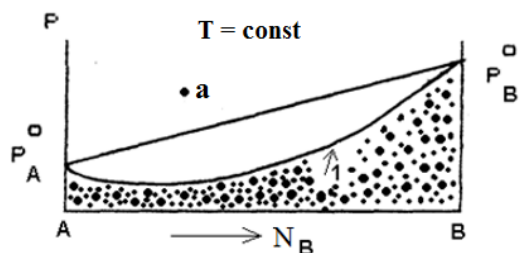


г) диаграммы кипения для бинарных систем с максимумом (а) и с минимумом (б) в азеотропных точках на кривых диаграмм упругости пара $P_{\text{общ}} = f(N_B)$





3. Выбрать правильные ответы:



4.1. Данная диаграмма есть диаграмма:

- а) кипения двух жидкостей с ограниченной растворимостью;
- б) упругости пара двух неограниченно смешивающихся жидкостей;
- в) растворимости двух несмешивающихся жидкостей.

4.2. Кривая 1 есть: а) кривая пара; б) кривая жидкости; в) кривая $T = f(P)$.

4.3. Заштрихованная область на диаграмме соответствует существованию:
а) жидкой фазы; б) газовой фазы; в) жидкости и пара; г) 3-х фаз одновременно.

4.4. Представленная диаграмма соответствует:

- а) бинарной идеальной системе; б) однокомпонентной идеальной системе;
- в) 3-компонентной системе; г) системе с положительным отклонением от закона Рауля.

4.5. В фигуративной точке "а" система обладает числом степеней свободы, равным:

- а) 2; б) 1; в) 0.

5. Решить задачи.

5.1. [5], № 20, с. 38.

.....

5.2. [5], № 21, с. 38.

.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

I. Термодинамика неидеальных (реальных) растворов.

Задача 1. При 35°C давление паров ацетона 45,9 кПа, хлороформа 39,1 кПа. Парциальные давления паров этих компонентов над раствором, содержащим 36% моль хлороформа, равны соответственно 26,8 и 9,8 кПа. Определить активность, коэффициент активности, тип отклонения от закона Рауля.

* $a_i = \gamma_i \cdot x_i = \frac{p_i}{p_i^0}$, где p_i^0 – давление пара над чистым растворителем,

γ_i – коэффициент активности компонента в растворе.

Задача 2. Давления паров этилового спирта и дихлорэтана при 50°C соответственно равны 29,6 кПа и 31,1 кПа. Парциальные давления паров этих компонентов над раствором имеют следующие значения:

$\chi_{C_2H_5OH}$	0	0,1	0,4	0,9	1,0
$p_{C_2H_5OH}$, кПа	0	13,5	20,2	26,7	29,6
$p_{C_2H_4Cl_2}$, кПа	31,1	28,6	26,5	11,4	0

Определить активности, коэффициенты активностей компонентов в растворе, тип отклонения от закона Рауля. Проанализировать характер изменения активности и коэффициента активности.

Вопрос 1. В чем отличие между идеальными и неидеальными (реальными) растворами?

• Обратить внимание, что для идеальных и неидеальных растворов $\Delta G_{смеш.}$ уменьшается, $\Delta S_{смеш.}$ увеличивается, однако в случае неидеальных растворов зависимость ΔG и ΔS от P и T состава более сложная.

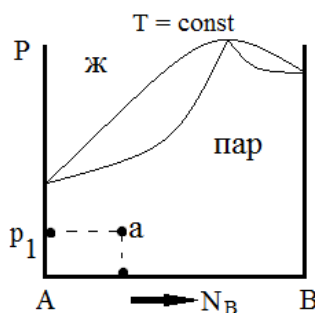
II. Диаграммы: а) давление – состав ($T = const$); б) температура кипения – состав ($p = const$) для жидких бинарных систем с неограниченной взаимной растворимостью летучих компонентов.

см. [1], с. 250.

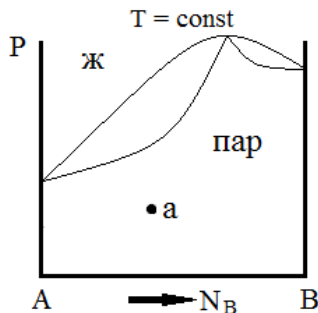
Вопрос 2. Привести диаграммы (линия пара, линия жидкости) для различных типов систем. Указать на диаграммах линии пара и линии жидкости. Рассчитать число степеней свободы в указанных точках.

Вопрос 3. Сформулировать 2-ой закон Коновалова.

Задача 3. При каком давлении начнется конденсация смеси при заданном значении N_B и давлении p_1 (точка а). Какой состав первой капли конденсата?



Задача 4. До какого давления следует сжать пар, соответствующий фигуративной точке «а», чтобы половина его сконденсировалась.

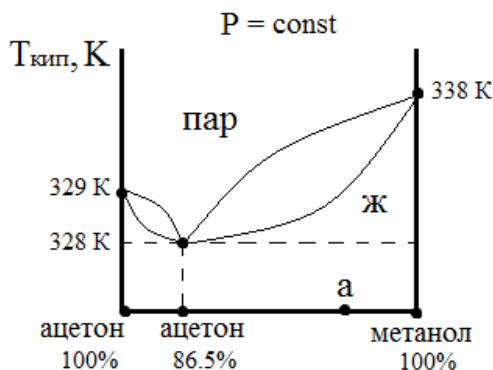


III. Перегонка бинарных систем с азеотропами (min, max на диаграмме $T_{\text{кипения}} - \text{состав}$).

Вопрос 4. Чем заканчивается простая и фракционная перегонка бинарных систем с азеотропами? Из каких стадий состоит фракционная перегонка?

Задача 5. Температура кипения ацетона 329 К, метанола – 338 К. Эти вещества образуют азеотропную смесь с $T_{\text{кип.}} = 328$ К, содержащую 86,5% ацетона. Каков результат фракционной перегонки при массовой доли ацетона 20%?

Вопросы к задаче 5: а) каковы координаты точек, где в равновесии находятся две фазы одинакового состава? б) при какой температуре полностью исчезает жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей ацетона меньше, чем в азеотропной смеси? (Задана точка а).



Вопрос 5. Как можно доказать, что азеотропная смесь не является химическим соединением?

****Вопрос 6.** Какие существуют методы разделения азеотропных смесей?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 24–25, с. 29.
2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 7**.

ТЕМА 7.

- I. Жидкие бинарные системы с ограниченной взаимной растворимостью**
II. Кипение несмешивающихся жидкостей. Перегонка с водяным паром
***Закон распределения Нернста. Экстракция**

I. Жидкие бинарные системы с ограниченной взаимной растворимостью

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 10. §§ 10.1–10.5; с. 258–270.
3. [5], с. 27, 31, 35.

Домашнее задание для самоподготовки

I. Жидкие бинарные системы с ограниченной взаимной растворимостью

1. Записать определения следующих понятий:

1.1. системы с верхней критической температурой растворения (ВКТР).....
.....
.....

• Привести примеры систем с ВКТР.....
.....

• Привести координаты графической иллюстрации **диаграммы равновесной растворимости**
.....

1.2. верхняя критическая температура растворения (ВКТР):.....
.....
.....

1.3. системы с нижней критической температурой растворения (НКТР)
.....
.....

• Привести примеры систем с НКТР.....
.....

1.4. нижняя критическая температура растворения (НКТР):.....
.....
.....

• Привести примеры систем с ВКТР + НКТР.....
.....

2. Ответить на вопросы (выбранные ответы подчеркнуть):

2.1. К жидким бинарным системам с ограниченной взаимной растворимостью следует отнести:

а) $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; **б)** $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; **в)** $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$; **г)** $\text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{NH}$

2.2. К фазовым равновесиям в системе из двух ограниченно смешивающихся жидкостей (А и В) относят равновесия:

а) $\text{ж(А)} \leftrightarrow \text{пар(А)}$; **б)** насыщ. раствор А/В $\leftrightarrow$ насыщ. раствор В/А;

в) ненасыщ. раствор А/В $\leftrightarrow$ ненасыщ. раствор В/А

2.3. Для диаграмм с ВКТР с ростом температуры характерно:

а) увеличение взаимной растворимости компонентов А и В;

б) уменьшение взаимной растворимости компонентов А и В;

в) сохранение постоянства взаимной растворимости.

2.4. НКТР наблюдается на диаграммах растворимости А и В, если при смешении:

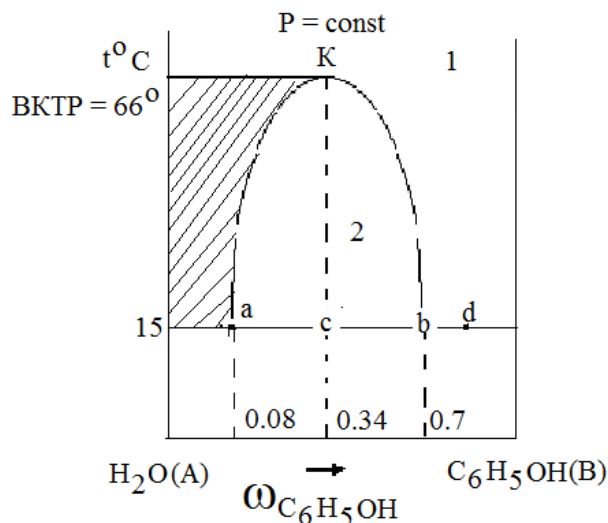
а) $\Delta H_{\text{раств}} > 0$; **б)** $\Delta H_{\text{раств}} < 0$; **в)** $\Delta H_{\text{раств}} = 0$; **г)** $\Delta H_{\text{раств}}$ меняет знак.

2.5. На рис. приведена диаграмма:

а) кипения двух несмешивающихся жидкостей;

б) кипения двух неограниченно смешивающихся жидкостей;

в) растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей.



2.6. Кривая «aKb» есть:

а) кривая пара; **б)** кривая жидкости; **в)** кривая растворимости $T_{\text{раств.}} = f(\omega_B)$

2.7. Кривая «aK» есть: **а)** кривая пара; **б)** кривая жидкости; **в)** кривая растворимости жидкости В в жидкости А; **г)** $T_{\text{раств.}} = f(\omega_B)$

2.8. Кривая «bK» есть: **а)** кривая пара; **б)** кривая жидкости; **в)** кривая растворимости жидкости А в жидкости В

2.9. Заштрихованная область на диаграмме соответствует существованию:

а) $(A/B)_{\text{насыщ.}}$ и $(B/A)_{\text{насыщ.}}$; **б)** $(A/B)_{\text{ненасыщ.}}$; **в)** $(B/A)_{\text{ненасыщ.}}$; **г)** 3-х фаз одновременно

• Область 1 на диаграмме соответствует существованию:

а) $(A/B)_{\text{насыщ.}}$ и $(B/A)_{\text{насыщ.}}$; б) $(A/B)_{\text{ненасыщ.}}$; в) $(B/A)_{\text{ненасыщ.}}$; г) 3-х фаз одновременно

• Область 2 на диаграмме соответствует существованию:

а) $(A/B)_{\text{насыщ.}}$ и $(B/A)_{\text{насыщ.}}$; б) $(A/B)_{\text{ненасыщ.}}$; в) $(B/A)_{\text{ненасыщ.}}$; г) 3-х фаз одновременно

2.10. В фигуративной точке "а" система обладает числом степеней свободы, равным: а) 2; б) 1; в) 0.

2.11. В фигуративной точке "К" система обладает числом степеней свободы, равным: а) 2; б) 1; в) 0.

2.12. В фигуративной точке "d" система обладает числом степеней свободы, равным: а) 2; б) 1; в) 0.

2.13. В фигуративной точке «с» система обладает числом степеней свободы, равным: а) 2; б) 1; в) 0.

2.14. В пределах диаграммы растворимости отношение $\frac{m_{A/B}}{m_{B/A}}$ при данной

температуре: а) уменьшается с ростом $\omega(B)$; б) растет с ростом $\omega(B)$; в) остается постоянным.

2.15. Количественное соотношение масс обеих жидких фаз в фигуративной точке «с» определяется по правилу рычага: $\frac{m_{A/B}}{m_{B/A}} = \dots\dots\dots$

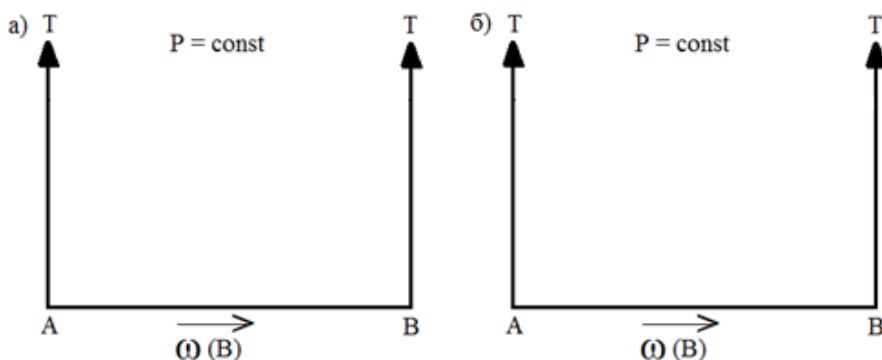
2.16. Укажите составы насыщенных растворов фенола в воде и воды в феноле в фигуративной точке «с» при 15°C.

2.17. В ВКТР соотношение составов насыщенных растворов А/В и В/А следующее: а) $\omega_{A/B} = \omega_{B/A}$; б) $\omega_{A/B} > \omega_{B/A}$; в) $\omega_{A/B} < \omega_{B/A}$

2.18. В координатах «Т_{растворимости} – состав системы» постройте диаграммы растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей А и В:

а) с нижней критической температурой растворения;

б) с верхней и нижней критическими температурами растворения.



2.19. Условие фазового равновесия в пределах диаграммы растворимости:

а) $\mu_{A,A/B} = \mu_{A,B/A}$, $\mu_{B,B/A} = \mu_{B,A/B}$; б) $\mu_{A,A/B} > \mu_{A,B/A}$, $\mu_{B,B/A} > \mu_{B,A/B}$;

в) $\mu_{A,A/B} < \mu_{A,B/A}$, $\mu_{B,B/A} < \mu_{B,A/B}$.

2.20. Расслоение в гетерогенных бинарных жидких системах возможно, если:

а) $P_A = P_A^0 \cdot x_{A,ж}$; **б)** $P_{общ.} = P_A^0 \cdot x_{A,ж} + P_B^0 \cdot x_{B,ж}$; **в)** $P_A = \gamma_A \cdot P_A^0 \cdot x_{A,ж}$

3. Решить задачу: Вода и уксусноэтиловый эфир ограниченно смешиваются между собой. При 38°C обе фазы, находящиеся в равновесии, содержат: одна – 6,75% (масс.) эфира, другая – 3,79% (масс.) воды. Каждая из фаз отвечает идеальному раствору, $P^0(\text{эфира}) = 22,1$ кПа, $P^0_{H_2O} = 6,4$ кПа.

Рассчитать: а) парциальное давление эфира, б) парциальное давление водяного пара, в) общее давление паров при 38°C.

.....
.....
.....
.....

ТЕМА 7. II. Кипение несмешивающихся жидкостей. Перегонка с водяным паром

1.1. Какие из предложенных жидкостей практически взаимно нерастворимы друг в друге: а) $CHCl_3$; б) C_6H_6 ; в) C_6H_5OH ; г) Hg ; д) H_2O ; е) $C_6H_5NH_2$; ж) C_6H_5Br ; з) C_2H_5COOH ?

1.2. Закон Дальтона для двух несмешивающихся жидкостей (А и В) может быть записан как:

а) $\Delta P = P_A^0 \cdot x_{B(ж)}$; **б)** $P_A = P_A^0$; **в)** $P_{общ.} = P_A^0 + P_B^0$; **г)** $P_B = x_{B(n)} \cdot P_{общ.}, (P_B < P_B^0)$

1.3. При кипении 2^х несмешивающихся жидкостей:

а) $T_{кип. смеси} > T_{кип. А}, T_{кип. В}$; **б)** $T_{кип. А} > T_{кип. смеси} > T_{кип. В}$
в) $T_{кип. смеси} < T_{кип. А}, T_{кип. В}$; **г)** $T_{кип. В} > T_{кип. смеси} > T_{кип. А}$

1.4. Для системы из 2-х несмешивающихся жидкостей:

а) $P_A = P_A^0 \cdot x_{A,ж}, (x_{A,ж} < 1)$; **б)** $P_{общ.} = P_A^0 \cdot x_{A,ж} + P_B^0 \cdot x_{B,ж}$; **в)** $P_{общ.} = P_A^0 + P_B^0$;
г) $\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + const$

1.5. В каких случаях используют метод перегонки с водяным паром?

.....
.....

1.6. Перегонка с водяным паром может быть использована для систем:

а) $C_6H_6 - C_6H_5CH_3$; **б)** $C_2H_5OH - H_2O$; **в)** $C_6H_5Cl - H_2O$; **г)** $HNO_3 - H_2O$.

1.7. При перегонке с водяным паром:

а) $P_{H_2O}^0 > P_{(x)}^0$; **б)** $P_{H_2O}^0 < P_{(x)}^0$; **в)** $P_{H_2O}^0 = P_{(x)}^0$

1.8. При перегонке с водяным паром массовое отношение $\frac{m_{H_2O}}{m_{(x)}}$ в дистиллате:

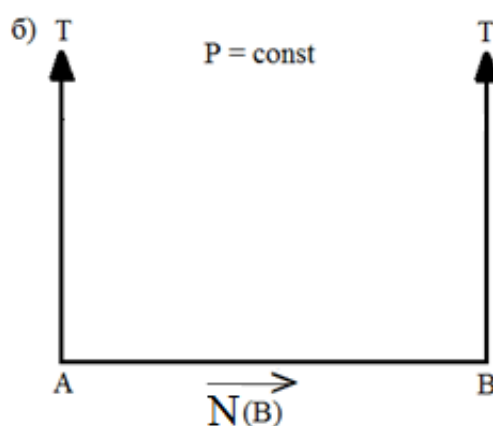
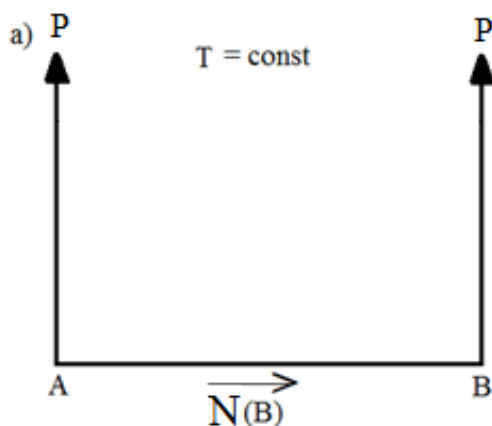
а) растёт с ростом $\omega_{(x)}$ в ж. смеси; **б)** уменьшается с ростом $\omega_{(x)}$ в ж. смеси;
в) остается постоянным.

1.9. Зависит ли массовое отношение $\frac{m_{H_2O}}{m_{(x)}}$ в дистиллате от молярных масс взаимно несмешивающихся жидкостей и если зависит, то как?.....

2. Начертить графики для бинарной смеси практически взаимно нерастворимых жидкостей в предложенной системе координат:

а) $P_{\text{общ.}} = f(N_B)$; $P_A = f(N_A)$; $P_B = f(N_B)$ при $T = \text{const}$

б) $T_{\text{кип. смеси}} = f(N_B)$; $T_{\text{кип. A}} = f(N_A)$; $T_{\text{кип. B}} = f(N_B)$ при $P = \text{const}$



3. Решить задачи:

3.1. Каково молярное соотношение C_6H_5Br и H_2O в дистиллате $\frac{v_{C_6H_5Br}}{v_{H_2O}}$, если

$P_{\text{общ.}} = 101,3 \text{ кПа}$, $P_{C_6H_5Br}^0 = 16,1 \text{ кПа}$ при температуре $95,2^\circ\text{C}$?

3.2. Каково молярное соотношение воды и толуола в дистиллате при $t = 83^\circ\text{C}$, если $P_{H_2O}^0 = 53,4 \text{ кПа}$, $P_{C_6H_5CH_3}^0 = 44,9 \text{ кПа}$. Рассчитать расходный коэффициент пара ($m_{H_2O}/m_{C_6H_5CH_3}$)

3.3. Какова молярная масса органического вещества, если при перегонке его с водяным паром ($t = 83^\circ\text{C}$) массовое отношение в дистиллате $\frac{m_{H_2O}}{m_{\text{орг. в-ва}}} = 0,316$, а

отношение $\frac{P_{H_2O}^0}{P_{\text{орг.}}^0} = 2,16$

3.4. Молярное соотношение в дистиллате $\frac{v_{(H_2O)}}{v_{\text{(нафтал.)}}}$ ($t = 98^\circ\text{C}$) равно 2,7. Каково

общее давление пара, если $P_{H_2O}^0 = 97200 \text{ Па}$?

3.5. Каково давление паров диэтиланилина при кипении диэтиланилина и воды, если их молярное отношение в дистиллате $\frac{v_{(орг.)}}{v_{(H_2O)}}$ равно 0,027 при температуре 99°C и давлении 101,3 кПа?

.....

3.6. Каково молярное отношение в дистиллате $\frac{v_{(H_2O)}}{v_{(орг.)}}$ при кипении с водяным паром, если общее давление равно 101,3 кПа, а $P_{H_2O}^0 = 98600 \text{ Па}$? Рассчитайте расходный коэффициент пара.

.....

3.7. Смесь $C_6H_5NO_2$ и воды кипит при температуре 99°C. Каково массовое отношение $\frac{m_{H_2O}}{m_{C_6H_5-NO_2}}$, если $P_{C_6H_5NO_2}^0 = 36,02 \text{ Па}$, $P_{H_2O}^0 = 976,82 \text{ Па}$?

.....

3.8. Какое количество водяного пара(моль) необходимо для перегонки 1 моль органической жидкости при 90°C и давлении 101,3 кПа? $P_{H_2O}^0 = 67000 \text{ Па}$

.....

3.9. Полностью несмешивающаяся жидкая система, состоящая из воды и органического соединения, кипит при 90°C и давлении 97,8 кПа. Конденсат содержит 73%(масс.) органического соединения. Какова молярная масса и давление насыщенного пара органического соединения при этой температуре? $P_{H_2O}^0 = 70,1 \text{ кПа}$.

см. образец решения пример 5 [5], с. 31

.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. Вопросы

1.1. Привести примеры жидкостей, которые при смешении расслаиваются на две жидкие фазы разного состава. Что представляют собой эти жидкие фазы? Можно ли говорить об ограниченной взаимной растворимости данных жидкостей?

1.2. Подчиняются ли парциальные давления пара компонентов такой смеси закону Рауля или имеются значительные отклонения от закона Рауля?

1.3. При равновесном сосуществовании двух жидких фаз (1,2) является ли необходимым условием: **а)** равенство химических потенциалов каждого компонента в этих фазах ($\mu_{A,1} = \mu_{A,2}$; $\mu_{B,1} = \mu_{B,2}$), **б)** $\mu_{A,1} < \mu_{A,2}$; $\mu_{B,1} < \mu_{B,2}$, **в)** $\mu_{A,1} > \mu_{A,2}$; $\mu_{B,1} > \mu_{B,2}$?

1.4. Влияет ли повышение температуры на взаимную растворимость жидкостей и если влияет, то как?

2. Задачи

Задача 2.1. Построить (схематически) диаграмму растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической температурой растворения (ВКТР).

- Охарактеризовать фигуративные точки диаграммы растворимости бинарной системы по числу фаз и по числу степеней свободы, находящиеся:

- а)** в гетерогенной области, **б)** в гомогенной области, **в)** на кривой растворимости одной жидкости в другой при $T < \text{ВКТР}$, **г)** при $T = \text{ВКТР}$.

- Применить правило рычага для нахождения количественного соотношения масс обеих жидких фаз в произвольно выбранной точке гетерогенной области.

- Доказать на основе диаграммы растворимости увеличение взаимной растворимости жидкостей с ростом температуры.

- Обладает ли для данных жидкостей процесс их взаимной растворимости некоторым тепловым эффектом, и если да, то каков знак этого теплового эффекта?

- Возможно ли увеличение взаимной растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей при понижении температуры? Приведите примеры. Поглощается или выделяется при этом теплота?

- Возможно ли одновременное наличие ВКТР и НКТР на диаграммах взаимной растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей? Если да, то приведите примеры.

Задача 2.2. При перегонке нитробензола с водяным паром смесь закипает под давлением 101,3 кПа при 90°C. При этой температуре давление пара нитробензола равно 3,6 кПа. Определите, в каком массовом отношении будут переходить в дистиллат нитробензол и вода.

Задача 2.3. Рассчитать массовую долю толуола в конденсате, полученном при перегонке с водяным паром, если температура кипения толуола равна 110,6°C при $1,0 \cdot 10^5$ Па, а температура кипения его смеси с водой 83°C.

Давления насыщенных паров толуола и воды при этой температуре соответственно равны $4,5 \cdot 10^4$ Па и $5,5 \cdot 10^4$ Па.

Построить «Р – Т» – диаграмму по условиям задачи.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 26, 28, 29, с. 39.

2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 7***.

ТЕМА 7. *Закон распределения Нернста. Экстракция

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 11. §§ 11.1–11.4; 11.7.1; 11.8, с. 270–280; 284–285.
3. [5] с. 27, 40–41, [6], с. 47–53.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

1.1. Экстракция

.....

1.2. Жидкостная экстракция.....

.....

1.3. Экстрагент.....

.....

1.4. Экстракционный реагент.....

.....

1.5. Экстракт.....

.....

1.6. Коэффициент распределения D

.....

1.7. Степень извлечения R

.....

1.8. Настои и отвары.....

.....

1.9. Экстракты.....

1.10. Настойки.....

.....

2. Ответить на вопросы:

2.1. Привести примеры трехкомпонентных гетерогенных систем, подчиняющихся закону распределения Нернста.....

.....

3. Решить задачи.

3.1. Коэффициент распределения йода между водой и хлороформом равен 130 ($t=25^\circ\text{C}$). Вычислить концентрацию йода в хлороформе (моль/л), если 0,5 л воды, содержащей 1 г/л йода, взболтать с 20 мл хлороформа?

.....
.....
.....

3.2. Коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой равен 588. Какой объем CS_2 необходимо взять, чтобы однократным экстрагированием извлечь из 0,5 л водного раствора, содержащего 1 г/л йода, 95% (объемн.) йода? Какова степень извлечения йода при последовательной двукратной экстракции порциями по 5 мл сероуглерода? Какая масса йода останется в водном растворе после двукратной экстракции?

см. образец решения пример 6, [5], с. 31

.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Задача 1. Равновесные концентрации и коэффициенты активности лития хлорида, распределенного между водой (II) и изоамиловым спиртом (I), при температуре 25°C соответственно равны:

$$\begin{array}{ll} C_{\text{LiCl, I}} = 0,027 \text{ моль/л} & C_{\text{LiCl, II}} = 2,420 \text{ моль/л} \\ \gamma_{\text{LiCl, I}} = 0,393 & \gamma_{\text{LiCl, II}} = 1,110 \end{array}$$

Рассчитать константу распределения LiCl между изоамиловым спиртом и водой.

Задача 2. Доказать возможность применения уравнения $K_C = \frac{C_I}{C_{II}}$ (закон

распределения Нернста–Шилова, где C_I , C_{II} – равновесные молярные концентрации растворенного вещества в каждой из жидких фаз, K_C – концентрационная константа распределения) к распределению молекулярного йода между водой и хлороформом, используя значения равновесных концентраций I_2 в водной и органической фазах:

($t = 25^\circ\text{C}$)

$C_{\text{I}_2} / \text{H}_2\text{O}$, моль/л	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$
$C_{\frac{\text{I}_2}{\text{CHCl}_3}}$, моль/л	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$2,32 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$

Задача 3. Вычислить коэффициент распределения фенола между водой и бензолом при следующих равновесных концентрациях фенола в каждой из фаз ($t = 25^\circ\text{C}$)

$C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{C}_6\text{H}_6}$, моль/л	$4,66 \cdot 10^{-3}$	0,279	6,487
---	----------------------	-------	-------

Показать расчетами:

а) коэффициент распределения фенола между водной и органической фазами зависит от равновесной концентрации фенола в каждой из фаз.

б) Экстракция тем эффективнее, чем сильнее коэффициент распределения отличается от единицы в пользу экстрагента.

Задача 4. Коэффициент распределения брома между сероуглеродом и водой при 20°C равен 80.

а) какой объем CS_2 необходим для извлечения 99,0% всего брома из 10 л водного раствора путем однократной экстракции?

б) какова степень извлечения брома (R) при последовательной 7-кратной экстракции порциями по 100 мл CS_2 ?

Показать расчетами:

многократная экстракция позволила резко сократить объем экстрагента для получения практически той же степени извлечения, что и при однократном экстрагировании.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], 33, 34, 35, с. 39.

2. Подготовиться к контрольной работе № 2 «Термодинамика фазовых равновесий» (ТЕМА 8).

ТЕМА 8. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2**«Термодинамика фазовых равновесий»**

Цель занятия: проверить уровень знаний теоретического материала и навыков решения задач по теме контрольной работы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 7; глава 8, §§8.2.1; глава 9, §§9.1–9.6, 9.8,9.9; глава 10; глава 11, §§11.1–11.4; глава 12, §§ 12.1–12.4.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Проработать материал лекций по теме контрольной работы.

2. Проработать материал учебника по теме контрольной работы.

3. Ответить на вопросы к контрольной работе № 2:[5], с. 42–43.

4. Решить задачи со знаком * по теме контрольной работы № 2.

[5] с. 35–42. **Образцы решений:** [5], с. 28–33.

5. Проработать образец варианта контрольной работы № 2 (см. Приложение).

Для допуска к контрольной работе необходимо подписать результаты самостоятельной работы по соответствующим разделам Рабочей тетради у группового преподавателя.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

Проработать материалы Рабочей тетради по ТЕМЕ 9.

ТЕМА 9.

I. Растворы электролитов. Применение метода активностей к растворам электролитов. Теория растворов сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Протолитические буферные системы

II. Электропроводность растворов электролитов. Кондуктометрия.

I. Растворы электролитов. Применение метода активностей к растворам электролитов. Теория растворов сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Протолитические буферные системы

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 13, §§ 1–6, глава 14, §§ 14.5.

Домашнее задание для самоподготовки (I)

1. Записать определения следующих понятий:

1.1. проводники первого рода:.....

.....

Примеры.....

1.2. проводники второго рода......

.....

Примеры.....

1.3. активность ионов в растворе:

.....

.....

1.5. ионная сила:.....

.....

1.6. правило ионной силы:.....

.....

.....

1.7. условная ионная атмосфера:.....

.....

.....

1.8. реальная ионная атмосфера:.....

.....
.....

1.9. основные положения и допущения теории Дебая и Хюккеля:

1.

.....
2.

.....
3.

.....
4.

.....

**1.10. при каких концентрациях растворов электролитов используется
каждое из приближений закона Дебая-Хюккеля?**

.....
.....

.....

1.11. буферные растворы.....

.....
.....

.....

Примеры:

.....
.....

1.12. зона буферного действия.....

.....

1.13. буферная емкость

.....

1.14. значение рН буферного раствора

а) зависит от.....

б) не зависит от.....

1.15. значение буферной емкости зависит от:

.....
.....

.....

2. Записать уравнения и формулы для расчета:

2.1. степени диссоциации,

2.2. изотонического коэффициента (с учетом степени диссоциации)

....., где v

.....

2.3. активности электролита,

где

2.4. среднеионной активности –, где

.....

2.5. среднеионной активности для сильного электролита K_nA_m :

.....

.....

2.6. среднеионного коэффициента активности для сильного электролита

K_nA_m :

.....

2.7. среднеионной концентрации для сильного электролита

K_nA_m :

.....

2.8. ионной силы раствора электролита

.....

2.9. коэффициента активности иона (предельный закон Дебая-Хюккеля)

....., где

.....

2.10. коэффициента активности индивидуального иона и среднеионного коэффициента активности (второе приближение закона Дебая-Хюккеля),

где

.....

2.11. pH буферного раствора

.....

2.12. зоны буферного действия

.....

2.13. буферной емкости

.....

3. Начертить графики в предложенной системе координат:

а) зависимости $\lg f_{\pm}$ от корня квадратного ионной силы раствора;



• При каком значении ионной силы среднеионный коэффициент активности приближается к 1?.....

б) зависимости буферной емкости от рН раствора.

(см. [2], с. 114).



4. Выбрать правильный вариант ответа:

4.1. В случае молекул, распадающихся на многовалентные ионы ($v_+ Kt^{z+} + v_- An^{z-}$), выражение для среднего ионного коэффициента активности имеет вид:

а) $f_{\pm} = (f_+ \cdot f_-)^{1/2}$ б) $a_{KtAn} = c_{\pm}^2 \cdot f_{\pm}^2$ в) $a_{KtAn} = (c_{\pm} \cdot f_{\pm})^{v_+ + v_-}$ г) $f_{\pm} = (f_+^{v_+} \cdot f_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$

4.2. Чтобы учесть влияние многозарядных ионов на ионные коэффициенты активности, вместо обычных концентраций используют ионную силу:

а) $lg f_i = -Az_i^2 \cdot \sqrt{I_c}$ б) $I_c = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$ в) $f_{\pm} = (f_+^{v_+} \cdot f_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$

г) $lg f_{\pm} = -0,509 f_+ \cdot f_- \cdot \sqrt{I_c}$

4.3. Среднеионная активность электролита типа 1-1:

а) $a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}$; б) $a_{\pm} = a_+ + a_-$; в) $a_{\pm} = c_{эл-та} \cdot f_{эл-та}$ г) $a_{\pm} = a_+ \cdot a_-$

4.4. Буферный раствор – это:

а) раствор соли сильного основания и слабой кислоты и соответствующего основания;

б) раствор, способный поддерживать постоянство состава при добавлении к нему других веществ;

в) раствор, способный поддерживать постоянство рН при добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований, а также при разбавлении;

г) раствор сильного основания и избытка слабой кислоты;

д) раствор слабой кислоты и сопряженного ей основания.

4.5. Ацетатный буфер могут образовывать следующие пары веществ:

а) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, взяты в эквивалентных количествах;

б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$; NaOH – в недостатке;

в) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$; NaOH – в избытке;

г) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$, взяты в эквивалентном количестве;

д) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$, HCl – в недостатке.

4.6. Можно ли приготовить аммонийно-аммиачный буферный раствор с $\text{pH} = 6,5$?

а) можно, **б)** нельзя, **в)** можно при добавлении калий хлорида,

г) можно при достаточном разбавлении.

4.7. У какого из представленных растворов буферная емкость больше:

а) CH_3COOH ($C = 0,1 \text{ M}$) + CH_3COONa ($C = 0,1 \text{ M}$);

б) CH_3COOH ($C = 0,01 \text{ M}$) + CH_3COONa ($C = 0,01 \text{ M}$);

в) CH_3COOH ($C = 0,055 \text{ M}$) + CH_3COONa ($C = 0,055 \text{ M}$);

г) CH_3COOH ($C = 0,02 \text{ M}$) + CH_3COONa ($C = 0,02 \text{ M}$).

5. Решить задачи

5.1. Чему равна ионная сила раствора, содержащего: 0,1 моль/л Na_2HPO_4 , 0,1 моль/л NaH_2PO_4 и 0,01 моль/л пропионовой кислоты?.....

5.2. К буферному раствору, составленному из 100 мл раствора NaHCO_3 , $C = 0,02$ моль/л и 100 мл раствора H_2CO_3 , $C = 0,02$ моль/л, добавили 10 мл раствора соляной кислоты, $C = 0,01$ моль/л. На сколько изменится pH буферного раствора? Какова буферная емкость раствора по кислоте?

см. образец решения, [6], 3, с. 124.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Рекомендуется обсудить следующие вопросы:

1. Применимы ли закон действующих масс и закон разведения Оствальда к растворам сильных электролитов?

2. Чем обусловлены отклонения в поведении растворов сильных электролитов от идеальных растворов и как это отражено в уравнении для химического потенциала иона в растворе?

Задача 1. Вычислить ионную силу водного раствора следующих электролитов: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $C=0,02$ моль/л; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $C=0,03$ моль/л; CH_3COOH , $C=0,1$ моль/л.

Каков физический смысл коэффициента активности иона, от каких факторов зависит его величина (по теории Дебая-Хюккеля)?

Задача 2. Рассчитать коэффициент активности иона Cu^{2+} для водного раствора CuCl_2 с концентрацией, равной $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Температура раствора 298 К.

- Можно ли экспериментально определить коэффициент активности иона?
- Можно ли экспериментально определить среднеионный коэффициент активности электролита?
- Как рассчитать среднеионный коэффициент активности $f_{\pm}$ для раствора CuCl_2 (данные задачи № 2)?
- Учитываются ли при этом размеры ионов? Могут ли быть равны $f_{\pm}$ для растворов CuCl_2 и ZnCl_2 ? При каком условии?

Задача 3. Какие объемы растворов соляной кислоты и калий цианида с концентрациями, равными 0,1 моль/л, следует смешать, чтобы получить 1 л буферного раствора с $\text{pH} = 8,5$?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 1, 2, 4, 5, 19, 20, 29, 30, с. 49–51.
2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 9.П.**

ТЕМА 9.П. Электропроводность растворов электролитов.

Кондуктометрия

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1] §§15.1–15.5, 15.7–15.9, с. 345–362, 370–380.
3. [5] с. 45–47, 53–56.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий.

1.1. Электропроводность.....
.....
.....

Перечислить факторы, влияющие на электропроводность раствора.....
.....

1.2. Удельная электропроводность κ , $[\text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$
.....
.....
.....

Расчетные формулы: а)....., где.....

б), где.....

1.3. Предельные подвижности ионов λ^0_+ , λ^0_- , [См •м²•моль⁻¹], расчетные формулы, связь с удельной электропроводностью.....

1.4. Эквивалентная электропроводность λ , [См •м²•моль⁻¹].....

связь с удельной электропроводностью.....,

1.5. Молярная электропроводность μ или λ_c [См •м²•моль⁻¹].....

связь с удельной электропроводностью.....

2. Ответить на вопросы.

2.1. При наличии внешнего постоянного электрического поля, как именно упорядоченно движение ионов электролитов?.....

2.2. Абсолютные скорости движения ионов являются константами каждого иона. Как объяснить?.....

2.3. При измерении электропроводности растворов используют переменное электрическое поле высокой частоты. Как объяснить?.....

2.4. Какие факторы влияют на удельную электропроводность растворов электролитов?.....

2.5. Почему с ростом концентрации раствора сильного электролита удельная электропроводность может пройти через максимум?.....

2.6. Как можно объяснить незначительное увеличение, а затем падение удельной электропроводности в растворах слабых электролитов по мере роста концентрации?.....

2.7. Почему измерения удельной электропроводности следует проводить при постоянной температуре?.....

2.8. Для какого типа электролитов значения эквивалентной и молярной электропроводности совпадают?.....

2.9. Какие из перечисленных факторов влияют на эквивалентную электропроводность растворов электролитов: *концентрация, степень диссоциации, температура, вязкость раствора, природа растворителя, природа электролита, постоянная кондуктометрической ячейки, площадь электродов* (подчеркнуть выбранные ответы).

2.10. Как связаны между собой молярная концентрация раствора электролита и разведение?.....

2.11. При каком разведении эквивалентная электропроводность достигает максимального значения?.....

Можно ли это значение непосредственно экспериментально измерить?.....

2.12. Почему по мере увеличения концентрации эквивалентная электропроводность уменьшается в случае:

а) раствора сильного электролита?.....

б) раствора слабого электролита?.....

2.13. В каких координатах зависимость эквивалентной электропроводности раствора сильного электролита от концентрации носит линейный характер?.....

2.14. Можно ли оценить степень диссоциации слабого электролита, измерив эквивалентную электропроводность раствора? Нужны ли дополнительные справочные данные?

2.15. Как изменяется с ростом температуры эквивалентная электропроводность:

а) растворов сильных электролитов?.....

б) растворов слабых электролитов?.....

2.16. Предельные подвижности ионов λ^0_+ , λ^0_- не поддаются экспериментальному определению, а могут быть только рассчитаны. Как это следует объяснить?.....

2.17. Можно ли найти значения λ^0_+ , λ^0_- в справочных таблицах?

Привести примеры.....

Сказывается ли на их значениях: **а)** природа растворителя?.....

Привести примеры.....

б) температура?..... *Привести примеры*.....

2.18. Какие ионы обладают наибольшей подвижностью (λ^0) в водных растворах и каковы значения подвижности этих ионов?.....

2.19. Привести схемы эстафетного механизма переноса электричества:

а) ионами водорода (H^+)......

б) гидроксид-ионами (OH^-)......

2.20. Перечислить основные задачи физико-химического эксперимента, решаемые методом кондуктометрии.....

2.21. Перечислить типы химических реакций, используемые в кондуктометрическом титровании.....

2.22. В каких координатах строят кривые кондуктометрического титрования?.....

2.23. Каковы преимущества кондуктометрического титрования по сравнению с титрованием с индикаторами?.....

3. Приведите уравнения и расчетные формулы:

3.1. абсолютной скорости движения ионов....., где

3.2. удельной электропроводности (через предельные подвижности ионов)....

3.3. эквивалентной электропроводности разбавленных растворов сильных электролитов (уравнение Кольрауша)....., где.....

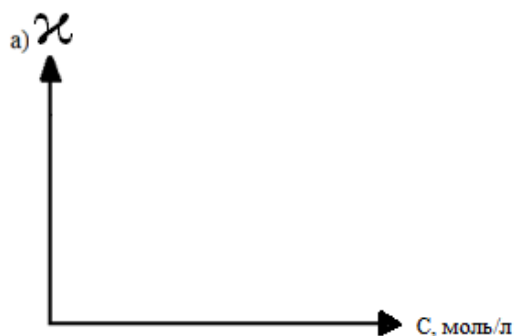
3.4. закона независимого движения ионов (закона Кольрауша)....., где

3.5. постоянной кондуктометрической ячейки $K_{\text{яч.}}$, где.....

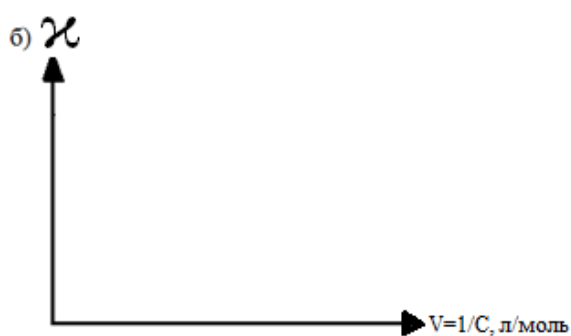
3.6. константы диссоциации слабого бинарного электролита (аналитический способ расчета по данным кондуктометрии).....

где.....

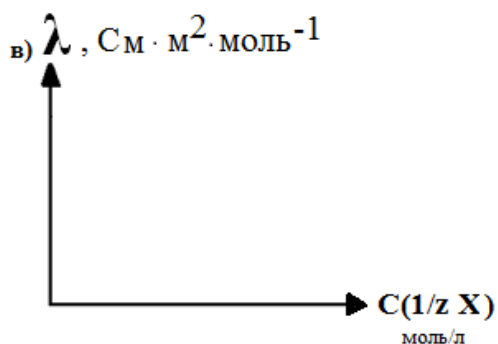
4. Начертите графики в предложенной системе координат:



а) $\kappa = f(C, \text{ моль/л})$;

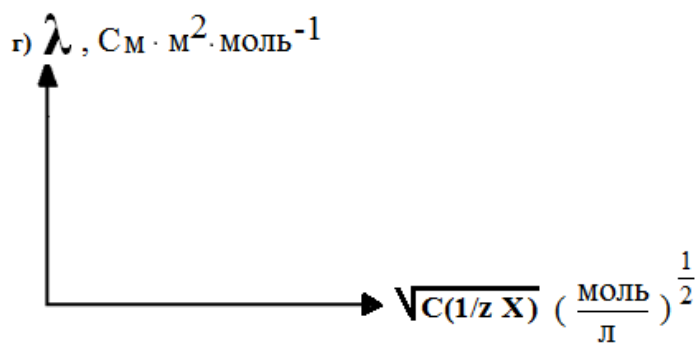


б) $\kappa = f(V_{\text{м}}, \text{ л/моль})$; $V_{\text{м}}$ -разведение



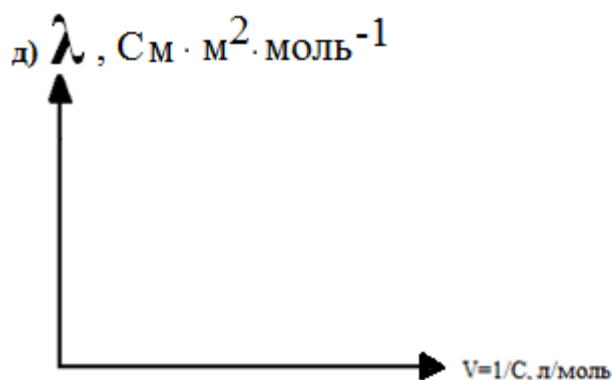
в) $\lambda = f(C(1/z X))$

для HCl и CH₃COOH;

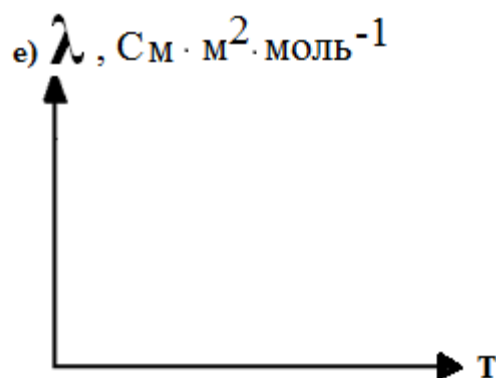


г) $\lambda = f(\sqrt{C(1/z X)})$

для HCl и CH₃COOH;



д) $\lambda = f(V_{\text{м}}, \text{Л/МОЛЬ});$



е) $\lambda = f(T);$

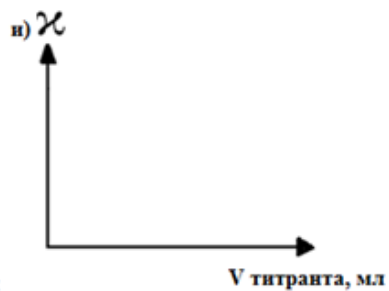


ж) $1/\lambda = f(\lambda C);$



$\kappa = f(V_{\text{титранта}}, \text{МЛ})$ для системы:

з) HCl – NaOH; и) CH₃COOH – NaOH



Запишите уравнение прямой для варианта ж).....

Как графически можно определить константу диссоциации K_c?.....

Запишите закон эквивалентов:

для варианта з)

для варианта и).....

5. Решить задачи.

5.1. Сопротивление раствора KNO_3 , $C = 0,01$ моль/л равно 423 См^{-1} . Рассчитайте значения удельной, молярной и эквивалентной электропроводности, если константа кондуктометрической ячейки равна 50 м^{-1} .

5.2. Раствор слабой кислоты HA при 298 К и разведении 32 л/моль имеет эквивалентную электропроводность $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ См м}^2 \text{ моль}^{-1}$, а при бесконечном разведении она равна $389 \cdot 10^{-4} \text{ См м}^2 \text{ моль}^{-1}$. Рассчитайте степень ионизации и константу ионизации кислоты, а также pH раствора

см. образец решения пример 4, [5], с. 47

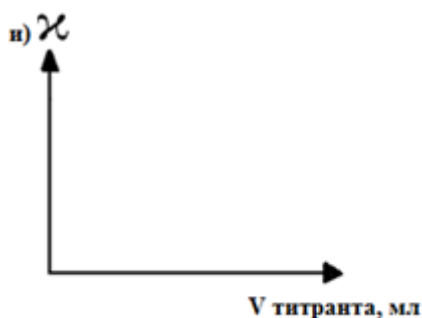
.....
.....
.....

5.3. Рассчитайте при 308 К эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении для уксусной кислоты в воде, если при этой температуре для водных растворов NaCl , HCl , CH_3COONa эквивалентные электропроводности при бесконечном разведении соответственно равны: $148,0 \cdot 10^{-4}$, $487,5 \cdot 10^{-4}$, $109,8 \cdot 10^{-4} \text{ См м}^2 \text{ моль}^{-1}$

см. образец решения пример 1, [5], с. 46

.....
.....
.....
.....

5.4. Нарисуйте график зависимости электропроводность – объем щелочи при кондуктометрическом титровании смеси муравьиной и соляной кислот. Как рассчитать молярные концентрации эквивалента этих кислот?



.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Теоретическая часть

Способность растворов электролитов проводить электрический ток характеризуют удельной (κ), молярной (Λ_m или μ) и эквивалентной (λ) электрической проводимостью (синоним – электропроводность).

Физико-химический метод измерения электропроводности называется **кондуктометрией**. Измерения проводят с помощью переменного тока высокой частоты, используя **кондуктометрическую ячейку** (рис. 1).

Удельная электропроводность раствора обратно пропорциональна его удельному сопротивлению ρ : $\kappa = 1 / \rho$.

Из физики $\kappa = L / (S \cdot R)$ [$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$], где R – сопротивление раствора [Ом], S – площадь электродов [м^2], L – расстояние между электродами [м]. Обозначим $K_{\text{яч.}}$ – **постоянная ячейки**, $K_{\text{яч.}} = L / S$ [м^{-1}]. $\kappa = K_{\text{яч.}} / R$ [$\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$]
В системе СИ: $\text{Ом}^{-1} = \text{См}$ (Сименс)

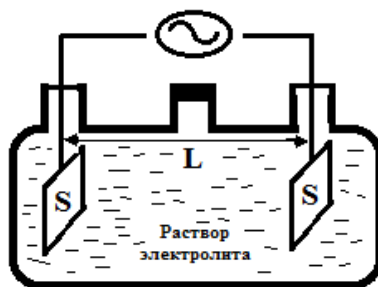


Рис. 1. Кондуктометрическая ячейка.

Задача 1. Сопротивление раствора Na_2SO_4 с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в кондуктометрической ячейке равно 286 Ом. Вычислить удельную электропроводность раствора ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) и постоянную ячейки, если площадь электродов $5,38 \text{ см}^2$, а расстояние между ними 0,82 см

* Как правило, постоянную ячейки ($K_{\text{яч.}}$) определяют опытным путем: ячейку заполняют раствором KCl известной концентрации, с точно известной удельной электропроводностью ($\kappa_{\text{табл.}}$, справочник под ред. А.А. Равделя, табл. 62, с. 119), измеряют сопротивление раствора $R_{\text{экспер.}}$

Тогда $K_{\text{яч.}} = \kappa_{\text{табл.}} \cdot R_{\text{экспер.}}$

К задаче 1. Используя данные задачи № 1, рассчитайте молярную и эквивалентную электропроводности раствора Na_2SO_4 .

Задача 2. Удельная электропроводность κ раствора масляной кислоты ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) с разведением 64 л/моль (V_m) при 298 К равна $1,812 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Молярная электропроводность при 298 К и бесконечном разведении λ° равна $380 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти степень ионизации масляной кислоты, ее константу ионизации и pH раствора.

- Рассчитать предельную подвижность иона $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$, если предельная подвижность иона $\text{H}_3\text{O}^+ (\lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+})$ равна $349,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

- Рассчитать абсолютную подвижность (абсолютную скорость движения) иона $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ в растворе, если абсолютная подвижность иона $\text{H}_3\text{O}^+ (U_{\text{H}_3\text{O}^+})$ равна $32,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Кондуктометрия.

Кондуктометрия – метод измерения электропроводности – решает ряд следующих практических задач фармации.

В технологии изготовления жидких лекарственных форм:

- а) контроль качества дистиллированной воды, оценка загрязненности питьевой воды,
- б) определение общего содержания солей в минеральной, морской и речной воде,
- в) определение влажности органических растворителей,
- г) контроль операций по деминерализации воды и регенерации ионообменных смол.

В технологии изготовления твердых лекарственных форм:

- а) чистота малорастворимых осадков лекарственных веществ,
- б) контроль влажности, отсыревания препаратов, упаковочной бумаги, текстильных материалов и т.д.

Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование проводят с целью количественного определения лекарственных веществ – электролитов, например салициловой кислоты, салицилата натрия, папаверина гидрохлорида и т.д.

Вопрос 1. В каких случаях кондуктометрическое титрование предпочтительнее титрования с цветными индикаторами?

Вопрос 2. В каких координатах строят кривую кондуктометрического титрования?

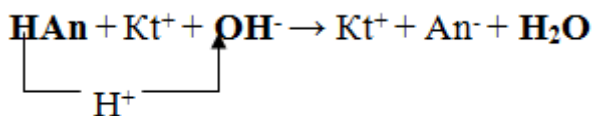
Вопрос 3. В каких случаях кривая кондуктометрического титрования имеет резко выраженный минимум? Каковы причины, вызывающие закругления кондуктометрической кривой вблизи точки эквивалентности? Разобрать на примерах.

Пример 1. Титрование сильной кислоты сильным основанием (рис. 2) протекает согласно уравнению: $\text{H}^+ + \text{An}^- + \text{Kt}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Kt}^+ + \text{An}^- + \text{H}_2\text{O}$
($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, NaOH – титрант)

В ходе титрования электропроводность раствора понижается, так как высокоподвижные ионы водорода ($\lambda^\circ_{\text{H}^+} = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$) заменяются менее подвижными катионами титранта ($\lambda^\circ_{\text{Na}^+} = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$).

За точкой эквивалентности электропроводность вновь растет, поскольку кроме катионов титранта в растворе накапливаются ещё и гидроксид-ионы ($\lambda^{\circ}_{\text{OH}^-} = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$).

Пример 2. При титровании слабой кислоты сильным основанием (рис. 3)



электропроводность сначала понижается в результате убыли ионов водорода. Накапливающиеся в ходе титрования ионы (Kt^+ и An^-) хорошо диссоциирующей соли подавляют ионизацию слабой кислоты, кондуктометрические кривые имеют пологий минимум и **до точки эквивалентности** наблюдается линейное повышение электропроводности (рис. 3, а). $\lambda^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

С разбавлением слабой кислоты ($\sim 10^{-4}$ моль/л) степень её диссоциации увеличивается, кривые титрования имеют форму, характерную для сильных кислот (рис. 3,б).

Пример 3. При титровании смеси сильной и слабой кислот (рис. 4) первый излом, а следовательно, первая точка эквивалентности, соответствует количеству оттитрованной сильной кислоты (диссоциация слабой кислоты подавлена), разность объемов титранта ($V_{\text{экв},2} - V_{\text{экв},1}$) в точках эквивалентности соответствует количеству оттитрованной слабой кислоты.

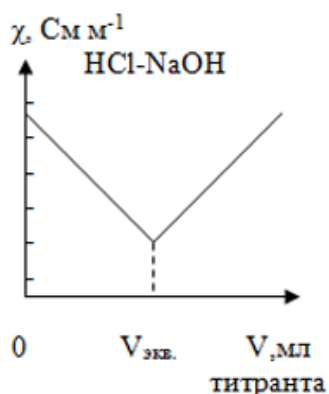


Рис. 2

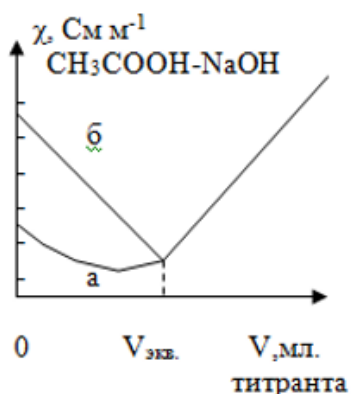


Рис. 3

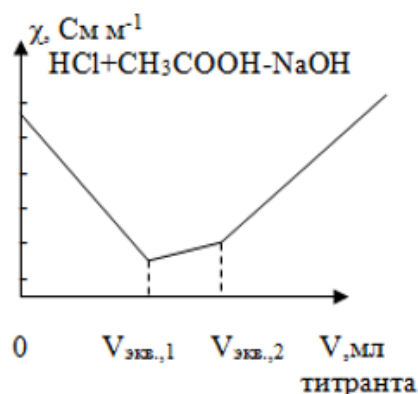


Рис. 4

К рис. 3. $C_{\text{к-ты}}$: **а)** $\sim 10^{-1}$ моль/л; **б)** $\sim 10^{-4}$ моль/л

Расчеты по кривым титрования (к рис. 4 – смесь двух кислот):

$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) V_{\text{экв},1} / V(\text{HCl});$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{NaOH}) (V_{\text{экв},2} - V_{\text{экв},1}) / V(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], 32, 33, 34, 35, 49, 50, с. 53.
2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 10**.

ТЕМА 10.

Термодинамика электродных процессов.

Классификация электродов и электрохимических цепей

*Потенциометрия. Прямая потенциометрия.

Потенциометрическое титрование

Термодинамика электродных процессов. Классификация электродов и электрохимических цепей

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 16. §§ 16.1–16.5.4, с. 381–406.
Глава 17. §§ 17.1–17.4, с. 406–419.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Дать определение понятий:

1.1. *Электрод*.....
.....

1.2. *Обратимый электрод*.....
.....

Привести примеры.....
.....

1.3. *Гальванический (электрохимический) элемент*
.....

1.4. *Токообразующая реакция*
.....

Привести примеры.....

1.5. *Привести примеры обозначения электрохимических систем (электродов и правильно разомкнутых гальванических элементов)*
.....

1.6. *Диффузионный потенциал*
.....

• Как схематично обозначают устранение диффузионного потенциала?
.....

1.7. *Реальный условный (относительный) электродный потенциал (E или φ , V)*
.....

1.8. *Стандартный условный (относительный) электродный потенциал (E° или φ° , V)*
.....

1.9. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента (ΔE или E) ...

.....
.....
формула для расчёта..... единицы измерения.....

Расчет электродвижущей силы (ЭДС) на примере медно-цинкового гальванического элемента (ΔE)

.....
• Какой знак должна иметь электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента? Что он определяет?.....
.....

1.10. Условный (относительный) электрический потенциал, или потенциал по водородной шкале (E или φ)

1.11. Электрохимический потенциал ($\mu_{\text{эл}}$).....

.....
формула для расчёта, где
.....
.....

2. Записать формулы для расчёта:

2.1. электрической работы (W):

где.....
.....

2.2. энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{рц}}$) электрохимической реакции согласно основному уравнению термодинамической теории электродвижущих сил и электродных потенциалов:.....
где.....
.....

2.3. Энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{рц}}$) согласно уравнению изотермы химической реакции:.....
где.....
.....

2.4. ЭДС реакции по уравнению Нернста:

а) для температуры T
где.....

б) для температуры 298 K

2.5. изменения энтропии реакции, протекающей в гальваническом элементе ($\Delta S_{\text{рц}}$):.....
где.....
.....

2.6. изменения энтальпии реакции, протекающей в гальваническом элементе ($\Delta H_{\text{рц}}$):.....,

где.....

2.7. температурной зависимости ЭДС реакции:.....,

где.....

2.8. константы равновесия химической реакции, протекающей в гальваническом элементе:.....,

где.....

при $T=298\text{ K}$:.....

3. Охарактеризовать электроды:

3.1. Электроды первого рода.

Определение: металл (М), погружённый в ненасыщенный раствор соли, содержащий катионы этого металла (M^{z+}) (*разобрать на примере медного электрода*).

3.1.1. Устройство (кратко)

Электродная реакция.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где

Примеры.....

3.1.2. Газовые электроды (*разобрать на примере водородного электрода*).

Устройство (кратко)

Электродная реакция.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где

Примеры.....

3.1.3. Амальгамные электроды (*разобрать на примере амальгамы Cd ($CdHg$)*).

Устройство (кратко)

Электродная реакция.....
Условная запись электрода.....
Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....
....., где
.....

Примеры.....

3.2. Электроды второго рода.

Определение: металл (М), поверхность которого покрыта малорастворимой солью этого металла, погружённый в раствор хорошо растворимой соли, содержащей анионы малорастворимой соли.

3.2.1. Устройство (кратко) (разобрать на примере сереброхлоридного электрода).....

Электродная реакция.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где

Примеры.....

3.3. Окислительно-восстановительные электроды

Определение:.....

3.3.1. Окислительно-восстановительные электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода (простые ОВ-электроды).

Устройство (разобрать на примере $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}/Pt$):

Электродная реакция.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где

Примеры.....

3.3.2. Окислительно-восстановительные электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода (разобрать на примере хингидронного электрода – сложный ОВ-электрод).

Устройство (кратко)

.....

Электродная реакция.....

.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где

.....

.....

Область значений рН, применимая для работы с хингидронным электродом

.....

Примеры.....

.....

3.4. Мембранные (ион-селективные) электроды (на примере стеклянного электрода)

Определение:.....

.....

Устройство (кратко)

.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где

.....

Область значений рН, применимая для работы со стеклянным электродом

.....

4. Ответить на вопросы:

4.1. Электрохимическая цепь:.....

.....

4.2. Что является источником энергии в гальваническом элементе?

.....

.....

4.3. Химическая гальваническая цепь:.....

.....

4.3.1. Сложная химическая гальваническая цепь:.....

.....

Пример: медно-цинковый элемент Даниэля-Якоби

.....
Схема цепи:
Уравнения электродных реакций:
.....
Уравнение суммарной (токообразующей) реакции, протекающей в элементе:
.....
Уравнение Нернста для расчёта ЭДС цепи:.....
....., где
.....

4.4. Концентрационные гальванические цепи:.....

.....
.....

4.4.1. Что является источником электрической энергии концентрационных цепей?
.....

4.4.2. Концентрационные цепи с переносом:.....

.....
Пример.....

Схема цепи:
Уравнения электродных реакций:
.....
Уравнение Нернста для расчёта ЭДС цепи:.....
....., где
.....

4.4.3. Концентрационные цепи без переноса:.....

.....
.....

5. Решить задачи.

5.1. Написать схему гальванического элемента при 298К, соответствующего реакции: $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$. Записать уравнения электродных реакций. Рассчитать значения стандартной ЭДС, максимальной полезной электрической работы, константы редокс-равновесия.

см. образец решения, пример 2, [5], с. 46

.....
.....
.....
.....
.....

5.2. Какой гальванический элемент соответствует реакции:

$\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$? Написать схему гальванического элемента. Рассчитать стандартное значение ЭДС и константу редокс-равновесия.

.....
.....
.....

5.3. Водородный электрод опущен в раствор серной кислоты с молярной концентрацией $0,05 \text{ моль/л}$. Подберите второй электрод и составьте гальванический элемент так, чтобы ЭДС была не менее 0,2 В.

.....
.....
.....

5.4. Чему равно значение pH раствора, если ЭДС цепи, составленной из водородного и насыщенного каломельного электродов, погруженных в этот раствор, равна 0,43 В при 25°C.

.....
.....
.....

5.5. Хингидронный электрод, соединён солевым мостиком с насыщенным каломельным электродом. ЭДС цепи равна 0,142 В. Каково значение pH раствора?

.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. Ответить на вопросы:

1.1. На границе раздела металл-раствор возникает ДЭС. Что означает это понятие?

1.2. Перечислить причины возникновения скачка потенциала между фазами:

а) металл–металл;

б) металл–вода;

в) металл–раствор соли, содержащей катионы этого металла;

г) поверхность раздела 2-х растворов электролитов, отличающихся природой электролита или концентрацией.

1.3. Каково строение ДЭС? Его размеры? Как изменяется потенциал поверхности в пределах ДЭС?

2. Решить задачи

Задача 1. Как изменится давление H_2 (P_2/P_1), если потенциал водородного электрода уменьшился на 0,1 В при температуре 298 К и постоянном значении pH?

Задача 2. Написать уравнение реакции и вычислить потенциал электрода:

$(\text{Pt}) \text{Cl}_2(P = 101,3 \text{ кПа}) \mid \text{Cl}^- (a = 0,01 \text{ моль/л})$ при температуре 298 К.

Задача 3. Написать уравнение реакции и вычислить потенциал электрода

$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв.}) \mid \text{SO}_4^{2-} (a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,015 \text{ моль/л})$ при температуре 298 К?

Задача 4. Рассчитать отношение активностей MnO_4^- и Mn^{2+} при постоянном значении рН равном 1, при температуре 298 К, если потенциал платинового электрода равен 1,61 В.

Задача 5. Вычислить ЭДС элемента:

$(\text{Pt}) \text{H}_2, (P=101,3 \text{ кПа}) \mid \text{HCl} (a(\text{H}^+) = 0,15) \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.}) \mid \text{Hg} (\text{Pt})$

при 25°C и константу равновесия реакции, протекающей в данном гальваническом элементе.

Задача 6. Определить тепловой эффект реакции:

$\text{Zn} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, если ЭДС элемента, работающего за счет этой реакции, равна 1,015 В при 25°C. Температурный коэффициент ЭДС равен $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 54–60, 63, 68 в), с. 56.
2. Ответить на вопросы [5], №№ 17–24, с. 48.
3. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 10***.

ТЕМА 10. *Потенциометрия. Прямая потенциометрия.

Потенциометрическое титрование

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 17. §§ 17.5.1–17.5.3, с. 419–427.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать:

- 1.1. метод потенциометрии основан.....
.....
.....
- 1.2. электроды в потенциометрии, их классификация, название, примеры
.....
.....
.....

1.3. потенциал какого электрода сохраняется постоянным в ходе потенциометрии, кратко объяснить.....

.....
.....
.....

1.4. метод градуировочного графика (перечислить порядок операций, указать координаты калибровочного графика).....

.....
.....
.....
.....

1.5. прямая потенциометрия применяется:.....

.....
.....
.....

1.6. для определения рН используют электроды:.....

.....
.....

1.7. зависимость электродного потенциала от значения рН для:

1.7.1. стеклянного электрода.....

.....
1.7.2. водородного электрода.....

.....
1.7.3. хингидронного электрода.....

.....
.....

1.8. примеры мембранных ионселективных электродов.....

.....
.....
.....

1.9. потенциометрическое титрование:.....

.....
.....
.....

1.10. почему при потенциометрическом титровании не требуется использование индикаторов, меняющих окраску в точке эквивалентности (ТЭ)?.....

.....
.....

1.11. для каких типов химических реакций применим метод потенциометрического титрования?.....

.....

1.12. в чем преимущество потенциометрического титрования перед другими методами титрования?.....

.....

1.13. в качестве индикаторных электродов используют.....

.....

1.14. кривые потенциометрического титрования:.....

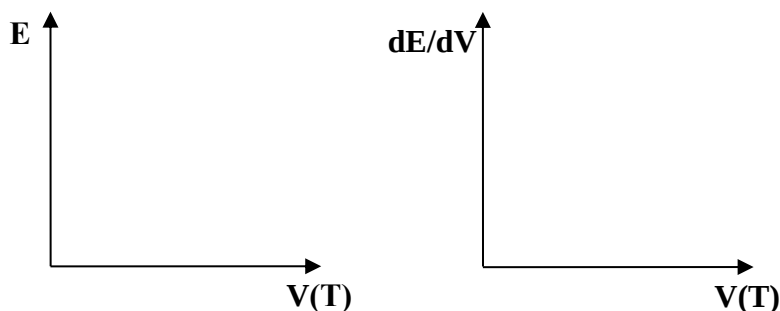
.....

типы кривых потенциометрического титрования:

.....

2. Начертить графики в предложенной системе координат:

2.1. интегральную $E = f(V_{\text{титранта}})$ и дифференциальную $dE/dV = f(V_{\text{титранта}})$ кривые кислотно-основного потенциометрического титрования.



2.2. Каковы преимущества дифференциальной кривой потенциометрического титрования перед интегральной кривой?.....

.....

2.3. интегральные кривые кислотно-основного потенциометрического титрования $pH = f(V_{\text{титранта}})$ для:

а) сильной кислоты;

б) слабой кислоты. Титрант – сильное основание.

Кривые начертить на одном графике, в одной системе координат:



2.4. интегральную кривую кислотно-основного потенциометрического титрования $pH = f(V_{\text{титранта}})$ смеси сильной и слабой кислот. Титрант – сильное основание.



3. Выберите правильный ответ.

3.1. Вычислить потенциал водородного электрода (P_{H_2} равно 101,3 кПа), погруженного в раствор щелочи ($C(NaOH) = 0,01$ моль/л). $T = 298K$

.....

- а) -0,708 б) 0,413 в) -0,413 г) -1,13

3.2. К индикаторным электродам относят:

- а) водородный; б) сереброхлоридный; в) стеклянный;
 г) хингидронный; д) каломельный.

3.3. Для измерения pH желудочного содержимого можно взять в качестве индикаторного электрода:

- а) стеклянный; б) сереброхлоридный; в) каломельный; г) графитовый.

3.4. К электродам сравнения относят:

- а) водородный; б) сереброхлоридный; в) стеклянный;
 г) хингидронный; д) каломельный.

4. Решить задачи.

4.1. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода, равна 0,274 В при 25 °С. Рассчитать pH исследуемого раствора. При решении воспользоваться справочником.

.....

4.2. Вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода, заполненного раствором H_2SO_4 с $C(H_2SO_4) = 5$ моль/л. Степень ионизации кислоты по обеим ступеням равна 1. При решении воспользоваться справочником.

.....

4.3. № 79, [5], с. 59.

Дано *Решение*
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Задача. Потенциометрическое титрование 50 мл водного раствора FeCl_3 раствором SnCl_2 , $C(1/2 \text{ SnCl}_2) = 0,1$ моль/л дало следующие результаты:

V, мл	5	25	45	49,5	50,1	51	60	75
E, В	0,82	0,77	0,71	0,65	0,24	0,21	0,18	0,16
$\Delta E/\Delta V \cdot 10^3$, В/мл		3	3	13	680	30	3	2

Электрод сравнения – стандартный водородный электрод, $\varphi_{\text{эл.ср.}} = 0$

$T = 298 \text{ К}$. Какова концентрация исследуемого раствора?

Определить $\varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}, \text{реальн.}}$, $\varphi^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}, \text{реальн.}}$, $K_{\text{равн.}}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{рц.}}$

1. Построение интегральной и дифференциальной кривых потенциометрического титрования по экспериментальным данным.

Вопросы, рекомендуемые для обсуждения:

- на реакции какого типа основано данное титрование?
- каково ионное уравнение этой реакции и соответствующих полуреакций?
- как устроен индикаторный (или измерительный) электрод?
- как рассчитать потенциал измерительного электрода в любой момент титрования?
- в каких координатах строят интегральную и дифференциальную кривые потенциометрического титрования?
- как определить точку эквивалентности по данным кривым?

2. Расчеты по интегральной кривой титрования

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 69, 71, 74, с. 58.

2. Подготовиться к контрольной работе № 3 «Основы электрохимии» (ТЕМА 11).

ТЕМА 11.
КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 3. «Основы электрохимии»

Цель занятия: проверить уровень знаний теоретического материала и навыков решения задач по теме контрольной работы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Главы: 13; 14, §§ 14.3, 14.5; 15, §§ 15.1–15.4, 15.8, 15.9; 16; 17, §§ 17.1–17.3, 17.5.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Проработать материал лекций по теме контрольной работы.
2. Проработать материал учебника по теме контрольной работы.
3. Ответить на вопросы к контрольной работе № 3 [5] с. 60–61.
4. Решить задачи со знаком * по теме контрольной работы № 3, [5], с. 49–60.

Образцы решений: [5], с. 46–48.

5. Проработать образец варианта контрольной работы № 3 (см. Приложение).

Для допуска к контрольной работе необходимо подписать результаты самостоятельной работы по соответствующим разделам Рабочей тетради у группового преподавателя.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 12.**

ТЕМА 12.

Химическая кинетика. Формальная кинетика гомогенных реакций 0, 1, 2 порядков в газовой фазе

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 18. §§ 18.1–18.3.
3. [5], с. 64–66.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

1.1. химическая кинетика

.....
.....

1.2. фармакокинетика.....

.....
.....

1.3. истинная скорость химической реакции.....

.....
.....

1.4. кинетическая кривая.....

.....
.....

1.5. кинетическое уравнение.....

.....
.....

• от каких факторов зависят истинная и средняя скорости реакции.....

.....
.....

1.6. кинетически необратимая реакция.....

.....
.....

1.7. кинетически обратимая реакция.....

.....
.....

- 1.8. формальная химическая кинетика.....
.....
.....
- 1.9. закон действующих масс – основной постулат формальной химической кинетики.....
.....
.....
- 1.10. простые (элементарные) реакции.....
.....
- 1.11. сложные реакции.....
.....
- 1.12. истинная константа скорости.....
.....
- 1.13. эффективная константа скорости.....
.....
- 1.14. частный порядок реакции
.....
- 1.15. полный (общий) порядок реакции
.....
- а) всегда ли порядок реакции является величиной постоянной?
.....
.....
- б) в соответствии с величиной общего порядка реакции классифицируют:
.....
.....
- в) о чем свидетельствует дробный порядок реакции?.....
.....
.....
- д) приведите примеры реакций дробного, нулевого, первого ,второго порядков
.....
.....
.....
- 1.16. истинный (концентрационный) порядок реакции n_c
.....
.....
- 1.17. временной порядок реакции n_τ
.....
.....

а) если $n_T > n_C$, то

.....

б) если $n_T < n_C$, то

.....

1.18. молекулярность реакции

.....

а) реакции какой молекулярности встречаются чаще всего?

.....

б) совпадают или нет молекулярность и порядок реакции?

Если совпадают, то для какого типа реакций?.....

1.19. лимитирующая стадия реакции

.....

.....

1.20. время (период) полупревращения

.....

.....

•перечислить методы определения порядка реакции, дать краткую характеристику методу изолирования Оствальда:

.....

.....

2. Записать:

2.1. уравнение для расчета истинной скорости химической реакции

.....,

где V –, n –,

τ –

2.2. уравнение для расчета средней скорости химической реакции.....,

где ΔC –

2.3. уравнение для расчета средней скорости гомогенной химической реакции
 $aA + bB + \dots = dD + eE + \dots$ через изменение концентрации любого реагента
во времени

2.4. закон действующих масс для гомогенной реакции $aA + bB + \dots = \text{продукты}$
реакции,

где k –,

$C(A)$, $C(B)$ –

• В каких случаях $n(A) = a$, $n(B) = b$?.....

2.5. для реакции первого порядка:

а) уравнение для расчета истинной скорости реакции (дифференциальное
кинетическое уравнение).....

.....

где a –, x –, $C = a - x$

б) интегральное кинетическое уравнение реакции (экспоненциальная форма).....

в) уравнение для расчета константы скорости

г) уравнение для расчета периода полупревращения

2.6. для реакции второго порядка:

а) кинетическое уравнение для расчета истинной скорости реакции (дифференциальная форма) при условии, что $C_0(A) = C_0(B)$

б) интегральное кинетическое уравнение

в) уравнение для расчета константы скорости

г) уравнение для расчета периода полупревращения

2.7. для реакции нулевого порядка:

а) дифференциальное кинетическое уравнение.....

б) интегральное кинетическое уравнение

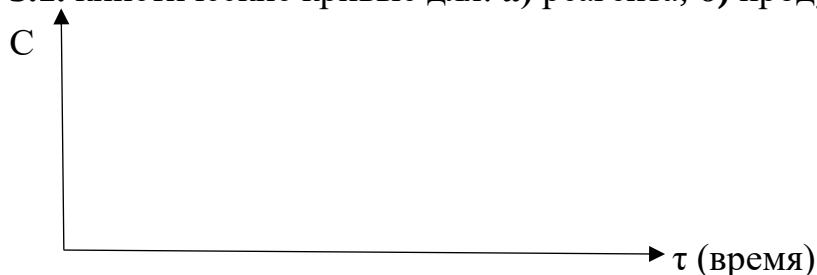
в) уравнение для расчета константы скорости

г) уравнение для расчета периода полупревращения

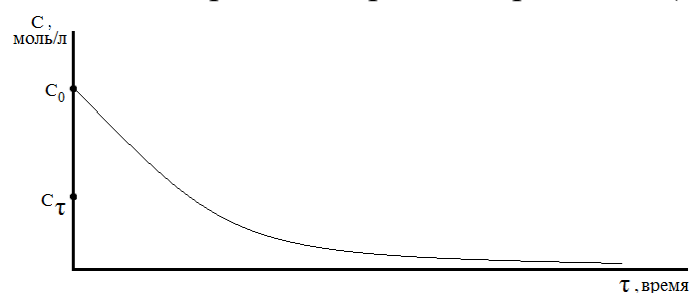
2.8. единицы измерения констант скоростей для реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков

3. Начертить графики в предложенной системе координат.

3.1. кинетические кривые для: а) реагента; б) продукта реакции: $aA \rightarrow bB$



3.2. показать, как графически можно определить истинную скорость химической реакции при C_0 и при C_τ . V (моль/л•время) = ...



3.3. график зависимости $\ln C$ от τ для реакции первого порядка.



Отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, равен.....

Тангенс угла наклона прямой, взятый с обратным знаком, равен

3.4. график зависимости обратной концентрации $1/C$ от τ для реакции второго порядка.



Отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, равен.....

Тангенс угла наклона прямой равен

3.5. график зависимости $1/C^2$ от τ для реакций третьего порядка при одинаковых начальных концентрациях реагентов.



Отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, равен.....

Тангенс угла наклона прямой равен



Как выглядит график зависимости C от τ для реакции нулевого порядка?

Отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, равен.....

Тангенс угла наклона прямой, взятый с обратным знаком, равен

4. Выберите правильный вариант ответа:

4.1. Какой знак имеет величина скорости реакции:

- а) всегда положительна;
- б) положительна, если выражена через изменение концентрации продукта реакции и отрицательна, если выражена через изменение концентрации исходного вещества;
- в) зависит от механизма реакции (в случае обратимой реакции скорость положительна для прямой реакции и отрицательна для обратной);
- г) все ответы неверны.

4.2. Порядком реакции является:

- а) сумма стехиометрических коэффициентов при продуктах в уравнении реакции;
- б) сумма стехиометрических коэффициентов при исходных веществах в уравнении реакции;
- в) сумма стехиометрических коэффициентов при исходных веществах в уравнении элементарной реакции;
- г) сумма всех стехиометрических коэффициентов в уравнении элементарной реакции.

4.3. Константа скорости химической реакции зависит от следующих факторов:

- а) время, температура, концентрация участников реакции;
- б) концентрация участников реакции, температура;
- в) время, механизм реакции, температура;
- г) механизм реакции, температура.

4.4. Для реакции первого порядка константа скорости может быть рассчитана по формуле:

а) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0 - C}{C}$ б) $k = \frac{C_0 - C}{t}$ в) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ г) $k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0}$

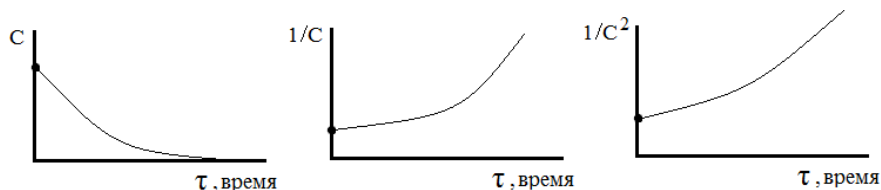
4.5. Для определения константы скорости реакции второго порядка графическим методом следует построить график в координатах:

- а) $\ln C - t$; б) $1/C - t$; в) $1/C^2 - t$; г) $C - 1/t$.

4.6. Дифференциальный метод Вант-Гоффа позволяет определить:

- а) порядок и молекулярность реакции; б) порядок и скорость реакции;
- в) порядок и энергию активации; г) порядок и константу скорости.

4.7.



Реакция какого порядка имеет такие кинетические графики?

- а) 0; б) 1; в) 2; г) 3.

5. Решить задачи.

5.1. В бимолекулярной реакции $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, протекающей по кинетическому уравнению реакции первого порядка, константа скорости равна $37 \cdot 10^{-2} \text{мин}^{-1}$. Определите концентрацию пероксида водорода в момент времени 4 мин, если начальная его концентрация составляла 2,4 моль/л.

.....
.....
.....

5.2. При хранении таблеток анальгина установлено, что константа скорости разложения при 20°C составляет $1,5 \cdot 10^{-9} \text{с}^{-1}$. Определите срок хранения таблеток (время разложения 10% вещества) при 20°C .

.....
.....
.....

5.3. Период полураспада одного из реактивных изотопов кобальта 5,3 года. За какое время распадается 95% изотопа?

.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

I. Понятия: простые (одностадийные, элементарные) и сложные реакции; молекулярность реакции, средняя и истинная скорость реакции. ЗДМ – (основной постулат химической кинетики), частный и общий порядки реакций.

Вопрос 1. Для реакций **а, б, в** стехиометрическое уравнение отражает истинный реакционный путь. Являются ли данные реакции простыми?

а) реакция разложения диметилового эфира: $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$;

б) щелочной гидролиз алкилгалогенидов: $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$;

в) реакция восстановления оксида азота (II): $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Вопрос 2. Какова молекулярность данных реакций? Записать закон действующих масс для реакций **а, б, в**. Каковы частные порядки по реагентам и общие порядки реакций?

Вопрос 3. Превращение йодид-иона I^- в молекулярный I_2 в ходе реакции

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ проходит через несколько элементарных стадий:

$\text{I}^- \rightarrow \text{IO}^- \rightarrow \text{HIO} \rightarrow \text{I}_2$. Можно ли данную реакцию отнести к простым? Применимо ли к ней понятие молекулярности реакции? К отдельно взятой стадии? (например, $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$)?

Задача 1. Изучение кинетики разложения водородпероксида:

$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$ методом титрования (KMnO_4) дало следующие результаты:

	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ моль/л:	3,2	1,51	0,72	0,34	0,16
τ , мин	0	15	30	45	60

Построить кинетическую кривую разложения H_2O_2 по данным таблицы. Определить среднюю скорость реакции в интервале времени от 15 до 30 мин. Рассчитать истинную скорость реакции в начальный момент времени и через 15 минут от начала реакции.

Вопрос 4. Скорость реакции в растворе:

$30\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{B}_{10}\text{H}_{14} = 10\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 22\text{H}_2$ описывается уравнением

$v = K \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot C_{\text{B}_{10}\text{H}_{14}}$. Каков порядок реакции?

Вопрос 5. Какие из следующих факторов: природа реагирующих веществ, концентрация реагирующих веществ, катализатор, температура – влияют на:

а) скорость химических реакций, **б)** константу скорости реакции?

Вопрос 6. Каков физический смысл константы скорости реакции, каковы её единицы измерения (на примере рассмотренных реакций **а**, **б**, **в**) ?

К задаче 1. Рассчитать скорость реакции через 60 минут, если константа скорости реакции $k_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

II. Интегральные кинетические уравнения реакций 0, 1, 2 порядков.

Задача 2. Смешали равные объемы растворов А и В одинаковой концентрации. Через 1 час в реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ прореагировало 75% А. Какое количество А (%) останется в растворе через 2 часа, если реакция имеет:

а) первый порядок по А и нулевой по В; **б)** первый порядок по обоим веществам; **в)** нулевой порядок по А и В? Определить $\tau_{1/2}$.

Вопрос 8. Реакция омыления этилацетата

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ протекает в присутствии эфирного слоя. Каков порядок реакции по этилацетату?

Вопрос 9. Какой вид имеют концентрационные кривые скорости реакций 0, 1, 2 порядков?

Задача 3. Какая масса муравьиной кислоты образуется через три часа после начала реакции, если смешать 0,6 л раствора муравьиного альдегида ($\text{C} = 0,4 \text{ моль/л}$) с 0,4 л пероксида водорода ($\text{C} = 0,6 \text{ моль/л}$) при температуре опыта 333 К. Константа скорости реакции при этой температуре равна 0,7544 л/моль·час.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 8, 16, 20, 29, 33 с. 74.

2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 13**.

ТЕМА 13.

Влияние температуры на скорость химической реакции.

Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса

*Теории химической кинетики

Влияние температуры на скорость химической реакции.

Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 19. §§ 19.1–19.4, с. 472–481.
3. [5], с. 67–70.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Привести математическую запись:

1.1. правила Вант-Гоффа для температурного коэффициента скорости реакции ($\Delta T = 10$). Выразить γ через:

а) соотношение скоростей..... **б)** соотношение констант скоростей.....

в) соотношение времени протекания реакций при температуре T и $T+10$

• Записать формулировку правила Вант-Гоффа:

1.2. правила Вант-Гоффа при $\Delta T \neq 10$

1.3. уравнения Аррениуса (дифференциальная форма):.....

где.....

1.4. уравнения Аррениуса (интегральная форма):

где.....

1.5. уравнения Аррениуса (логарифмическая форма):, где

1.6. уравнения Аррениуса (экспоненциальная форма):....., где

1.7. уравнения Аррениуса для расчёта энергии активации:

....., где

1.8. уравнения, связывающего температурный коэффициент скорости химической реакции (γ) и энергию активации (E_a):.....

2. Охарактеризовать влияние.

2.1. температуры на энергию активации E_a :

2.2. температуры на предэкспоненциальный множитель A :.....

2.3. энергии активации E_a на константу скорости и скорость химической реакции:.....

3. Ответить на вопросы:

3.1. В чём заключается физический смысл энергии активации?

• графическая интерпретация активационного энергетического барьера реакции:

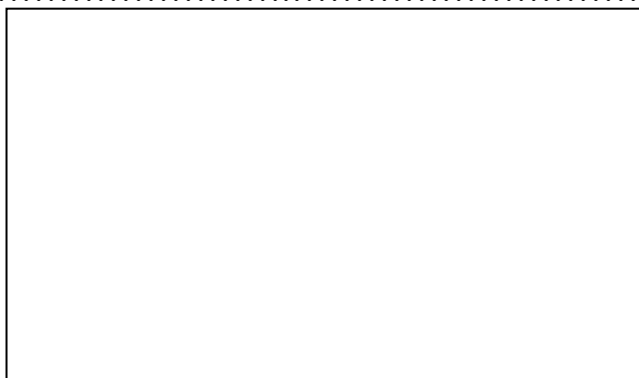
а) для экзотермической реакции; б) для эндотермической реакции.



3.2. Перечислить способы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции:.....

3.3. Дать краткую характеристику **аналитического** способа расчета энергии активации и предэкспоненциального *множителя реакции*

3.4. Дать краткую характеристику **графического** способа определения энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции



4. Решить задачи.

4.1. Температура повысилась с 25 до 40°C. Во сколько раз возрастет скорость реакции, если $\gamma = 2,3$?.....

4.2. Скорость некоторой реакции возросла в 12 раз. На сколько градусов была повышена температура, если $\gamma = 2,5$?.....

4.3. При повышении температуры на 70 К скорость реакции увеличилась в $3 \cdot 10^3$ раз. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции.....

4.4. При 140°C реакция заканчивается за 30 с. Сколько времени потребуется для той же реакции при 20°C, если $\gamma = 2$?.....

4.5. Константа скорости некоторой реакции при 20°C равна 0,03 мин⁻¹, а при 40°C – 0,5 мин⁻¹. Вычислить энергию активации, рассчитать константу скорости при 30°C и предэкспоненциальный множитель.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. Решить задачи.

Задача 1. Константа скорости реакции гидролиза сахарозы имеет при различных температурах такие значения:

T, K	298	313	323
$K \cdot 10^3, c^{-1}$	9,67	73,4	268

Вычислить температурный коэффициент скорости реакции в интервале температур: а) 313 К – 323 К; б) 298 К – 323 К.

Внимание! При решении задачи следует отметить, что гидролиз сахарозы – реакция бимолекулярная, псевдопервого порядка. Отметить также, что с изменением температуры изменяется константа скорости реакции, концентрации реагирующих веществ не являются функцией температуры.

Задача 2. Используя данные предыдущей задачи, рассчитать E_a реакции гидролиза сахарозы различными методами, включая графический.

Задача 3. Используя данные задачи 1 и 2, определить предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса при 298 К.

При решении задач 1–3 обсудить ответы на вопросы:

1. Каков физический смысл E_a , A ?
2. Можно ли графически определить A ?
3. Что показывает температурный коэффициент Вант–Гоффа?

За. Как меняется его величина с ростом E_a ? Каковы единицы измерения E_a ; предэкспоненциального множителя A (для моно- и бимолекулярных реакций)?

Задача 4. Используя данные задачи 2, определить, во сколько раз быстрее протекает реакция гидролиза сахарозы в присутствии фермента при 298 К, если E_a реакции при этом уменьшается до 35 кДж/моль?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1.1. Решить задачи [5], №№ 46–49, 64, 66–70, 73, 75, 77, 79, 80, 82, с. 79.

1.2. Ответить на вопросы [5], №№ 10–12, с. 70.

1.3. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 13***.

ТЕМА 13. *Теории химической кинетики

Цель занятия: научить студентов использовать теорию активных столкновений (ТАС) и теорию активированного комплекса (ТАК) для характеристики механизмов простых моно- и бимолекулярных реакций.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 20, с. 482–501.

1. Записать:

1.1. акт химической реакции включает:

.....
.....
.....

1.2. для реакций в какой фазе разработаны теории химической кинетики?.....

.....
1.3. ТАС:.....
.....
.....

1.4. в теории ТАС стадия активации:.....

.....
.....

1.5. за энергию активации в теории ТАС принимается.....

.....
.....
.....

1.6. уравнение Аррениуса для ТАС:.....

1.6.1. физический смысл z_0 (фактор соударений).....

.....
.....

1.6.2. роль Р (стерический фактор).....

.....
.....

2. Ответить на вопросы.

2.1. ТАК:.....

.....
.....

2.3. Активированный комплекс:.....

.....
.....

2.4. Квазиравновесие – это равновесие между.....

.....
.....

2.5. Каково время жизни активированного комплекса?.....

.....
.....

2.6. Что в теории ТАК называется реакцией активации?.....

.....

3. Записать:

3.1. константа равновесия образования активированного комплекса ($K^\#$) выражается:.....

.....

3.2. Сравнить уравнение ТАК для $k_{\text{ск}} = \chi e^{\frac{K_B T}{h}} e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} e^{-\frac{E}{RT}}$ с уравнением ТАС для $k_{\text{ск}} = P z_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ и экспоненциальной формой уравнения Аррениуса $k_{\text{ск}} = A e^{-\frac{E}{RT}}$ и объяснить:

а) смысл трансмиссионного коэффициента

.....

б) смысл стерического фактора Р по теории ТАК и ТАС.....

.....
.....

3.3. Как связаны между собой константа скорости реакции $k_{\text{ск}}$ и константа равновесия реакции образования активированного комплекса $K^\#$?

.....
.....

3.4. Как связана константа скорости $k_{\text{ск}}$ с изменением термодинамических функций $\Delta G^{\#}$, $\Delta H^{\#}$, $\Delta S^{\#}$ реакции образования активированного комплекса?

.....

3.5. Как связаны между собой теплота активации $\Delta H^{\#}$ и экспериментально определяемая энергия активации E_a для реакции первого порядка?

.....

3.6. Как можно рассчитать изменение энтропии активации $\Delta S^{\#}$?

.....

• Может ли энтропия активации быть меньше нуля?

.....

• Каков диапазон значений трансмиссионного коэффициента?

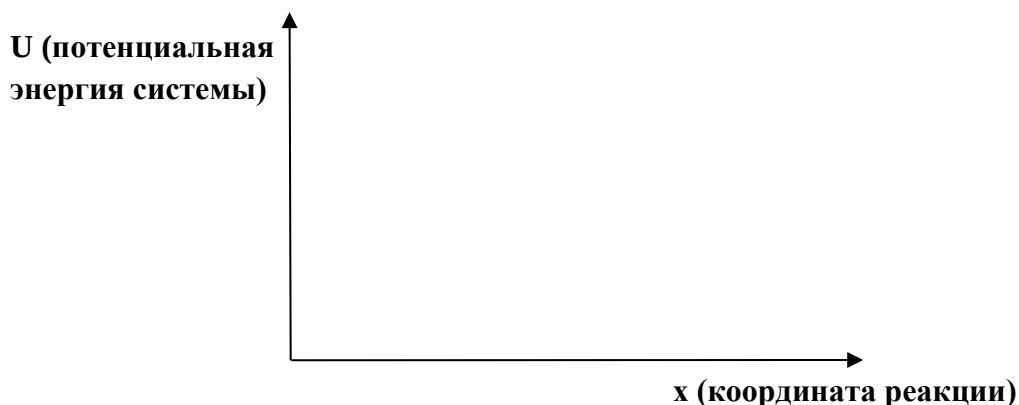
.....

• Может ли реакция 1 с $E_{a1} > E_{a2}$ протекать быстрее, чем реакция 2?

.....

4. В предложенной системе координат начертить график:

Энергетический профиль реакции $A-B + C \leftrightarrow [A \cdot \cdot B \cdot \cdot C]^{\#} \rightarrow A + B-C$



5. Решить задачи.

5.1. Константа скорости некоторой мономолекулярной газообразной реакции при $T = 473 \text{ K}$ равна $62,8 \text{ с}^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель $2,5 \cdot 10^{+13} \text{ с}^{-1}$. Рассчитать теплоту активации этой реакции при указанных условиях.....

.....

.....

5.2. Предэкспоненциальный множитель мономолекулярной газовой реакции равен $1,0 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ при 473 K . Рассчитать энтропию активации этой реакции.

.....

.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ (ТАС)

Задача 1.1. Известно, что ΔH^0 реакции $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ равна -200 кДж/моль. Рассчитать E_a' продуктов, если E_a реагентов равна 10,5 кДж/моль. Учесть, что рассматриваемая реакция бимолекулярная и описывается уравнением:

$$V = A \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_3} \cdot e^{-E_a / RT}$$

(По Вант-Гоффу: $\Delta H^0_{\text{рц.}} = E_a - E_a'$, где E_a и E_a' – энергии активации реагентов и продуктов соответственно).

Задача 1.2. Рассчитать константу скорости реакции при 298 К (см. задачу 1.1.), если энергия активации реагентов E_a равна 10,5 кДж/моль, а $\lg A$, вычисленный по экспериментальным данным, равен 13,7.

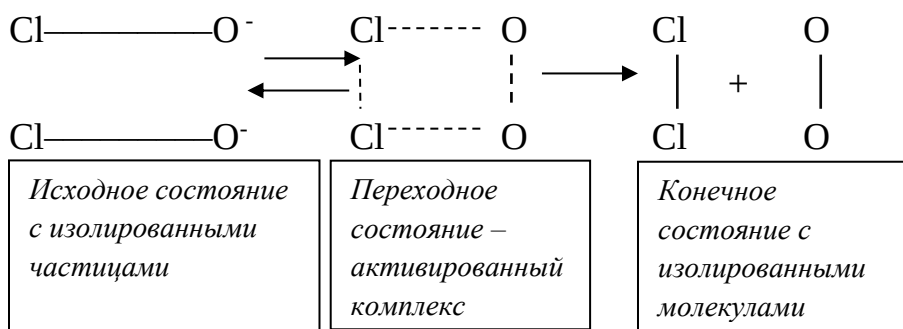
Задача 1.3. Показать графически энергетические активационные барьеры для трех бимолекулярных реакций типа $A + B \rightarrow \text{продукты}$, если известны энергии активации реагентов и энтальпии прямых реакций:

	E_a , кДж/моль	$\Delta H^0_{\text{рц.}}$, кДж/моль
1. $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$	84,9	83,7
2. $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	113	113
3. $2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	0,0	-138

2. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА (ТАК)

Теоретическая часть.

Представим реакцию $2\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ в виде схемы:



В активированном комплексе все четыре атома находятся на небольших расстояниях друг от друга, при этом образуется такая комбинация, при которой уменьшение устойчивости при разъединении атомов Cl и O немедленно компенсируется повышением устойчивости вследствие образования связей между атомами Cl и Cl и между атомами O и O. Это представляется возможным, если учесть значения энергий связи $E_{\text{св}}$, кДж/моль:

ClO^-	270	Разрыв химических связей в 2ClO^-
O_2	494	требует затраты $2 \cdot 270 = 540$ кДж
Cl_2	239	эти затраты компенсируются: $(494 + 239) > 540$.

Согласно ТАК исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированным комплексом, реакция происходит, когда активированный комплекс распадается на продукты. Поэтому скорость реакции равна произведению трех множителей:

- 1) концентрации активированного комплекса;
- 2) скорости распада активированного комплекса;
- 3) вероятности того, что в результате распада активированного комплекса получаются продукты, а не реагенты.

Механизм простой бимолекулярной реакции можно представить следующим образом:



Константа равновесия $K^\ddagger$ между реагентами и активированным комплексом может быть выражена в соответствии с ЗДМ:

$$K^\ddagger = \frac{[A \cdots B]^\ddagger}{[A] \cdot [B]}$$

Следовательно:

- 1) концентрация активированного комплекса определяется соотношением

$$[A \cdots B]^\ddagger = K^\ddagger [A] \cdot [B];$$

- 2) скорость распада активированного комплекса $V^\ddagger$ зависит только от температуры.

Методом статистической физики найдено, что:

$$V^\ddagger = \frac{K_B \cdot T}{h} = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot h}, \text{ где } K_B - \text{ постоянная Больцмана, } h - \text{ постоянная Планка;}$$

N_A – число Авогадро

- 3) вероятность того, что в результате распада образуются продукты, а не реагенты, отражает некоторый коэффициент χ ("каппа", трансмиссионный коэффициент), для большинства реакций принимающий значения от 0,5 до 1,0. Таким образом, полная скорость реакции определяется уравнением:

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{\chi \cdot K_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger \cdot [A] \cdot [B] \text{ и для реакции второго порядка}$$

$$K_2 = \chi \cdot \frac{K_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger.$$

Термодинамическая интерпретация выражения для константы скорости:

Из II начала термодинамики: $-RT \ln K^\ddagger = \Delta G^{0\ddagger} = \Delta H^{0\ddagger} - T \cdot \Delta S^{0\ddagger}$

$$k_{\text{ск}} = \chi \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}} = \chi \frac{K_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}}$$

$\Delta H^{0\ddagger}$ – энтальпия активации, близка по значению E_a ($E_a = \Delta H^{0\ddagger} + RT$;

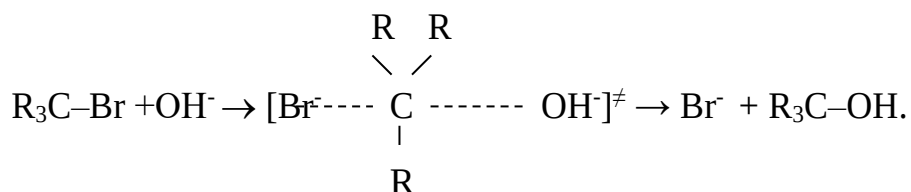
$\Delta H^{0\ddagger} \gg RT$; $e^{-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}} = e \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$). Скорость реакции тем ниже, чем выше энергия активации. Скорость реакции выше при большой энтропии активации. Энтропия активации в бимолекулярных реакциях имеет почти всегда большое отрицательное значение, потому что образование комплекса на основе двух реагентов приводит к уменьшению энтропии.

Если вычисленная энтропия активации положительна, то это означает, что следует отвергнуть любой механизм реакции, включающий образование высокоупорядоченного активированного комплекса.

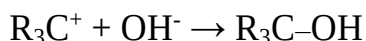
Задача 2.1. В зависимости от природы радикала R реакция замещения

$R_3C-Br + OH^- \rightarrow Br^- + R_3C-OH$ осуществляется по двум различным механизмам:

а) S_N2 – замещение (S – Substitution) нуклеофильное (N – nucleophilie) – "любящие ядро" – Льюисовы основания Br^- и OH^- "любят" карбониевый ион R_3C^+ , в реакции принимают участие 2 частицы:



б) S_N1 – замещение нуклеофильное; в реакции (в стадии, определяющей скорость) принимает участие одна частица:



Охарактеризуйте энтропию активации в каждом случае.

3. Дополнительные вопросы и задачи.

3.1. Как изменяется при постоянной температуре энтальпия реакции при изменении энергии активации прямой реакции?

3.2. Благоприятствуют ли быстрому протеканию реакции большая положительная энтальпия активации и большая положительная энтропия активации?

3.3. Почему варка яйца вкрутую занимает больше времени на горе высотой 4000 м, чем в городе, находящемся на высоте 250 м над уровнем моря?

3.4. Вычислить энергию активации реакции, скорость которой при повышении температуры от 27 до 37°C возрастает в 2 раза.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5] №№ 67, 73, 90, с. 81.

2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 14.**

ТЕМА 14.

Формальная кинетика некоторых сложных реакций: обратимые, параллельные, последовательные реакции *Цепные, фотохимические, ферментативные реакции

Формальная кинетика некоторых сложных реакций: обратимые, параллельные, последовательные реакции

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.

2. [1] Глава 18. §18.4., с. 464–471.

Глава 21. §§ 21.2–21.4, с. 514–519.

Домашнее задание для самоподготовки

I. Охарактеризовать типы и кинетику сложных реакций (кратко).

1.1. Обратимые реакции – это реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходные вещества.....

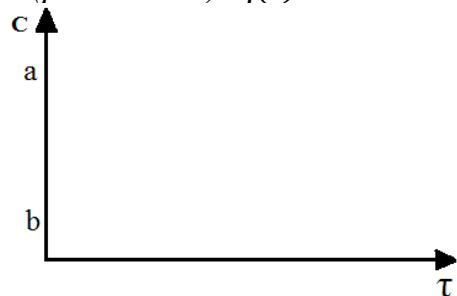
Привести примеры

1.2. Записать дифференциальное уравнение скорости (dx/dt) обратимой мономолекулярной реакции первого порядка $A \leftrightarrow B$
....., где.....

1.3. Записать ЗДМ для $K_{\text{равн.}}$ обратимой реакции.....,
где.....

1.4. Построить графики 1) и 2) в предложенной системе координат:

$C(\text{реагентов}) = f(\tau)$



1) $a - x_{\infty} = f(\tau)$

2) $b + x_{\infty} = f(\tau)$

2.1. Параллельные реакции – такие реакции, в которых взятые вещества реагируют одновременно в двух или более направлениях.

Пример: а) $KClO_3 \rightarrow KCl + 3/2 O_2$

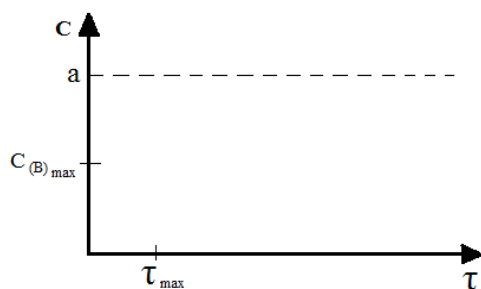
б) $KClO_3 \rightarrow 3/4 KClO_4 + 1/4 KCl$

2.2. Общая скорость реакции v равна
где.....

2.3. Записать дифференциальное кинетическое уравнение мономолекулярной параллельной реакции.....
.....

- 2.4. Записать интегральное кинетическое уравнение мономолекулярной параллельной реакции.....
.....
- 2.5. Отношение скоростей по двум направлениям параллельной реакции равно:.....
.....
- 2.6. Как связано отношение уменьшения концентрации вещества А по двум направлениям к моменту времени τ с константами скоростей по этим направлениям?.....
.....
- 3.1. Последовательные реакции** – это реакции, которые протекают через ряд стадий, в каждой из которых претерпевает превращение продукт, образовавшийся в предыдущей стадии.
Привести пример получения цис-дихлородиамминплатины(II).....
.....
.....
- 3.2.** Привести схему последовательной реакции (в общем виде) на примере мономолекулярных реакций.....
....., где.....
.....
.....
- 3.3.** Дифференциальные кинетические уравнения двух последовательных реакций первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow D$ имеют вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A; \quad \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B; \quad \frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B$$
Записать уравнение кинетической кривой:
а) концентрация исходного вещества $C(A) = f(t)$
.....
б) концентрация промежуточного вещества $C(B) = f(t)$
.....
.....
в) концентрация конечного продукта $C(D) = f(t)$
.....
.....
- 3.5.** Построить графики а); б); в) в предложенной системе координат: $C=f(\tau)$



а) $a-x$ (или C_A) = $f(\tau)$; **б)** $x-y$ (или B) = $f(\tau)$; **в)** y (или D) = $f(\tau)$

3.6. Время образования максимального количества промежуточного соединения В равно....., где.....

** Прохождение кривой $x-y$ (или B) = $f(\tau)$ через максимум означает, что вещество В сначала накапливается, а потом расходуется. Высота max и время его достижения могут быть самыми разными.*

3.7. Максимальная концентрация $C_{\max}(B)$ промежуточного вещества В зависит от:

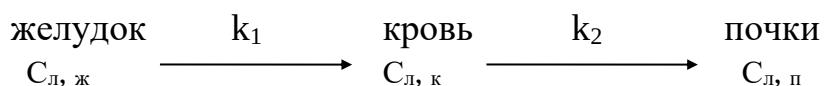
3.8. Период индукции – это.....

Самостоятельно: на графике $C=f(\tau)$ привести кривую накопления продукта D с ярко выраженным периодом индукции.

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Путь лекарственного вещества в организме можно рассматривать как последовательность двух процессов: всасывание из желудка в кровь и выведение (элиминация) из крови в почки.



Построить кинетические кривые изменения концентрации исходного вещества, промежуточного вещества и конечного продукта данной последовательной реакции. Привести дифференциальные кинетические уравнения для каждой кривой.

Задача 1.1. Известно, что время достижения максимальной концентрации лекарственного препарата в крови не зависит от дозы, а определяется только соотношением между константами всасывания (k_1) и элиминации (k_2) препарата:

$$t_{\max} = \ln(k_1 / k_2) / (k_1 - k_2)$$

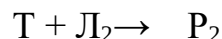
Рассчитать $t_{\max}$, если $k_1 = 0,5 \text{ ч}^{-1}$, а $k_2 = 0,05 \text{ ч}^{-1}$.

Задача 1.2. Время достижения максимальной скорости экскреции препарата не зависит от величины константы экскреции, а определяется тем же соотношением, что и $t_{\max}$ в задаче 1.1. Воспользовавшись кинетическими

кривыми, укажите время, которое соответствует точке перегиба на кривой процесса элиминации лекарства в почки

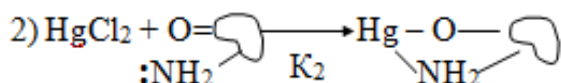
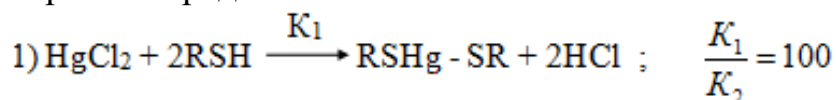
2. ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В параллельных (конкурирующих) реакциях одно вещество реагирует параллельно с несколькими реагентами: $T + L_1 \rightarrow P_1$



T – токсикант; L_1, L_2 – антидоты; P_1, P_2 – продукты параллельных реакций

Вопрос 2.1. Известно, что константа скорости реакции взаимодействия ртути (II) с антидотом, содержащим тиоловую группу, в 100 раз выше, чем константа скорости реакции между ртуть (II) и бидентатным антидотом, содержащим кислород и азот. Какой антидот предпочтительнее использовать при отравлениях сулемой? Считать рассматриваемые реакции реакциями первого порядка.



3. СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Две реакции, одна из которых индуцирует протекание другой, называются **сопряженными**. Реакция, характеризующаяся $\Delta G_{\text{рц.}} > 0$, протекает при сопряжении с реакцией, для которой $\Delta G_{\text{рц.}} < 0$. При этом сумма величин $\Delta G_{\text{рц.}}$ ($\sum \Delta G_{\text{рц.}}$) для всех стадий сопряженных реакций отрицательна.

Задание 3.1. Составьте схемы, демонстрирующие сопряжённые процессы:

а) синтез АТФ; б) гликолиз (окисление глюкозы).

4. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Задание 4.1. В обратимой реакции первого порядка $A \leftrightarrow B$ константы скорости прямой и обратной реакций равны 300 с^{-1} и 100 с^{-1} . Начальная концентрация вещества А составляет $0,1 \text{ моль/л}$. Определить константу равновесия данной реакции, ΔG^0 реакции, равновесные концентрации веществ А и В. Построить кинетические кривые изменения концентраций веществ А и В.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], № № 91–95, с. 83.
2. Ответить на вопросы [5], № № 14–16, с. 71.
3. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 14***.

ТЕМА 14. *Цепные, фотохимические, ферментативные реакции

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. Глава 21. §§ 21.2–21.4, с. 514–519.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий.

1.1. Радиационно-химические процессы –

.....

1.2. Цепные реакции –

.....

Примеры.....

1.3. Активные свободные радикалы.....

.....

**Возникновение радикалов может происходить под действием различных источников активации: а) термическое разложение, б) действие света, в) действие проникающих излучений – рентгеновского, ультразвука, г) действие электрического разряда*

1.4. Неразветвленная цепная реакция:.....

.....

Примеры.....

**Зарождение или инициирование цепи – валентно насыщенные молекулы при столкновениях с другими молекулами распадаются на свободные радикалы.*

Продолжение (развитие) цепи – совокупность реакций с участием свободных радикалов и образованием продуктов.

Обрыв цепи – стадия, приводящая к исчезновению свободного радикала

Причины исчезновения свободных радикалов:.....

.....

1.5. Разветвленная цепная реакция:.....

.....

.....

Примеры.....

1.6. Фотохимическая реакция:.....

.....

.....

Примеры.....

.....

1.7. Первичный фотохимический процесс.....

.....

.....

1.8. Вторичный фотохимический процесс.....

.....

.....

1.9. Фотосенсибилизация.....

.....

1.20. Квантовый выход γ, где.....

.....

2. Ответить на вопросы.

2.1. Какова схема неразветвленной цепной реакции ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2$) с химической активацией?.....

.....

.....

2.2. Какова схема неразветвленной цепной реакции ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2$) с фотохимической активацией?.....

.....

.....

2.3. Каков механизм разветвленной цепной реакции ($\text{H}_2 + \text{O}_2$)?.....

.....

.....

.....

2.4. Каковы причины, вызывающие обрыв цепи?.....

.....

.....

2.5. Какова формулировка закона фотохимии Гротгуса?.....

.....

2.6. Как записывают: а) в экспоненциальной, б) в логарифмической форме закон Ламберта-Бугера-Беера?.....

.....

2.7. Записать закон химической эквивалентности Штарка – Эйнштейна

.....

.....

2.8. Из каких этапов состоит фотохимическая реакция?.....

.....

.....

2.9. Влияет ли температура на протекание первичных фотохимических процессов?.....

2.10. Каковы стадии фотохимической реакции разложения HI ?.....

.....

.....

.....

2.11. Квантовый выход γ данной реакции:

а) больше 1; б) меньше 1; в) равен 1?.....

2.12. Как можно записать (схематически) простейшую ферментативную реакцию?.....

где

.....

.....

• Какая стадия является лимитирующей?

.....
• Записать основной постулат химической кинетики:

а) для лимитирующей стадии

б) для реакции в целом.....

3. Записать кинетическое уравнение Михаэлиса–Ментен для стационарной скорости v ферментативной реакции.....

....., где

K_M –

$C(E)_0$ –,

$C(S)$ –

3.1. Записать кинетическое уравнение Михаэлиса-Ментен для скорости ферментативной реакции с учетом максимальной скорости процесса $v_{\max}$

3.2. Каков физический смысл константы Михаэлиса (K_M)?.....

3.3. Записать кинетическое уравнение для скорости ферментативной реакции

а) при малых концентрациях субстрата S : $C(S) \ll K_M$

• Каков порядок реакции относительно концентрации субстрата?.....

б) при больших концентрациях субстрата S : $C(S) \gg K_M$

• Каков порядок реакции?.....

• Зависит ли скорость реакции от концентрации субстрата?.....

в) при промежуточных концентрациях субстрата S ?.....

3.4. Постройте график зависимости стационарной скорости ферментативной реакции v от концентрации субстрата $C(S)$.



3.5. Как по графику можно определить: а) $v_{\max}$?.....

.....
6) K_M ?.....
.....

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], № № 96, 97, с. 84.
2. Ответить на вопросы [5], №№ 17–21, 43, 44, 46, с. 71–72.
3. Подготовиться к контрольной работе № 4. «Кинетика химических реакций» (ТЕМА 15).

ТЕМА 15. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №4 **«Кинетика химических реакций»**

Цель занятия: проверить уровень знаний теоретического материала и навыков решения задач по теме контрольной работы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Главы: 18; 19; 20, §20.1; 21, §§21.2, 21.4; 24, §§ 24.2–24.3, 24.5.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Проработать материал лекций по теме контрольной работы.
2. Проработать материал учебника по теме контрольной работы.
3. Ответить на вопросы к контрольной работе № 4. [5], с. 84–85.
4. Решить задачи со знаком * по теме контрольной работы № 4.

[5] с. 73–84. **Образцы решений:** [5] с. 63–70.

5. Проработать образец варианта контрольной работы № 4 (см. Приложение).

Для допуска к контрольной работе необходимо подписать результаты самостоятельной работы по соответствующим разделам Рабочей тетради у группового преподавателя

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторный практикум по курсу физической и коллоидной химии в 3-м семестре обучения включает 4 лабораторных модуля. Работа в каждом лабораторном модуле проходит на протяжении трех занятий:

1. Семинар по теме лабораторного модуля.
2. Допуск и выполнение лабораторной работы.
3. Защита лабораторного модуля.

Студентом в обязательном порядке выполняется в полном объёме одна лабораторная работа, выполнение второй лабораторной работы – на усмотрение группового преподавателя.

При защите лабораторного модуля студент отвечает на вопросы контрольного билета по теории 2-х лабораторных работ и экспериментальной части выполненной им лабораторной работы.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ I «ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ЭКСТРАКЦИЯ»

Целевые задачи. На основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала раздела физической химии «Термодинамика химического равновесия», овладеть теоретическими основами термодинамики фазовых равновесий трёхкомпонентных систем. Ознакомиться с теоретическими основами одного из инструментальных методов спектрального анализа – фотометрическим методом. Овладеть методикой работы фотоэлектроколориметра.

Уметь применять данный метод анализа для решения практических задач:

- на основе измерения оптической плотности исследуемого раствора количественно рассчитать химическое равновесие;
- поставить эксперимент для изучения фазового равновесия экстракционно-фотометрическим методом и провести расчёты количественного распределения третьего компонента в двух взаимно нерастворимых жидкостях.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 5, §§ 5.1–5.4, 5.6–5.10, с. 124–143, 147–161.
[5], с. 9–16.
[6], с. 16–62.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

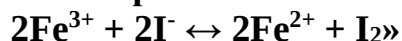
1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическому занятию по **ТЕМАМ 2; 7***(с. 22; 61).
2. Проработать учебный материал по [6], с. 20–40; 48–53.

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля I

1. Проработать материал [6], с. 19–46 к работе I-1
[6], с. 47–55 к работе I-2
2. Ответить на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы.
3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа I–1

«Изучение химического равновесия на примере реакции:



Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 19–20.

1. Цель работы.....
.....

2. Какие системы являются равновесными? Что такое равновесный состав? Как количественно оценивается химическое равновесие в идеальной и реальной системах?

.....
.....
.....
.....

3. Как рассчитать константы равновесия K_c , K_a ?.....

.....
.....

4. Какой спектральный метод анализа используется в работе для определения равновесной концентрации диоксида

.....

5. В какой области спектра электромагнитных волн работает ФЭК? Для чего предназначен светофильтр?.....

.....

6. Закон поглощения света.....

.....

7. Понятия оптическая плотность и пропускание раствора, их взаимосвязь.

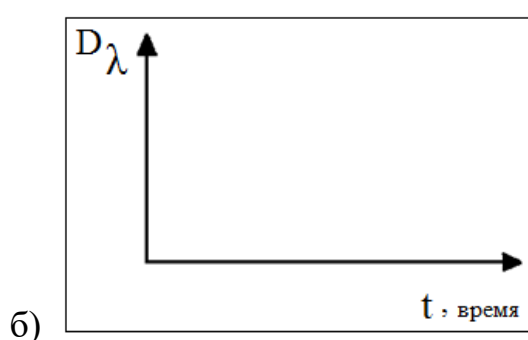
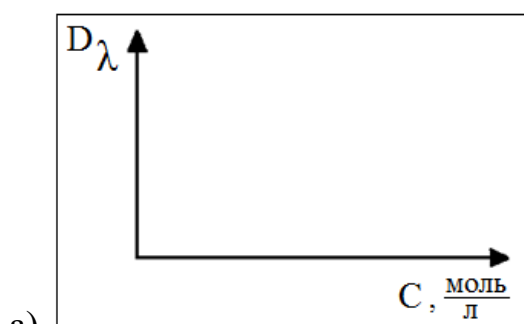
.....

.....

8. Что такое молярный коэффициент поглощения, его размерность и значение в данном эксперименте?.....

.....

9. Графическая интерпретация закона Ламберта–Бугера–Беера (а):.....



10. Как изменяется оптическая плотность раствора от времени в ходе эксперимента? Предложить график зависимости $D_\lambda = f(t)$ (б)

11. При какой длине волны проводится эксперимент?.....

12. Концентрация какого из участников реакции определяется фотоэлектродетекторно?.....

.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

.....

Объект исследования:.....

.....

Оборудование и реактивы:.....

.....

.....

Сущность работы (кратко):

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Методика эксперимента (кратко):.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Объёмы растворов: $V(\text{FeCl}_3)$ ____ мл; $V(\text{KI})$ ____ мл
(по указанию преподавателя)

Таблица 1.

Результаты измерений оптической плотности раствора ($\lambda = 440$ нм)

D_λ											
t, мин											

Обработка экспериментальных данных.

Задание 1. Построить кинетическую кривую оптической плотности $D_\lambda = f(t)$ изученной реакции (*на миллиметровой бумаге!*).

График 1. Кинетическая кривая изменения оптической плотности D_λ для реакции: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Место для графика

$D_{\lambda, \max}$ раствора = ...

Расчет равновесных концентраций участников реакции, моль/л:

$[I_2]$:.....

.....

$[Fe^{2+}]$:.....

.....

$[Fe^{3+}]$:.....

.....

.....

$[I^-]$:.....

.....

.....

Результаты расчётов занести в таблицу 2.

Таблица 2

Молярная концентрация, моль/л	Fe^{3+}	I^-	Fe^{2+}	$I_{2(aq)}$
Рабочая, моль/л			-	-
Вступило/образовалось, моль/л				
Равновесная, моль/л				

Расчёт значения константы равновесия K_c по экспериментальным данным.

ЗДМ для K_c изучаемой реакции.....

Расчёт теоретического значения константы равновесия K_a по справочным данным ([6], с. 133–139). Результаты расчетов занести в таблицу 3.

Таблица 3

	Fe^{3+}	I^-	Fe^{2+}	$\text{I}_{2(\text{aq})}$	
$\Delta H^0_{\text{обр.}}$, кДж/моль					$\Delta H^0_{\text{рц.}}$, кДж =
$S^0_{\text{обр.}}$, Дж/мольК					$\Delta S^0_{\text{рц.}}$, Дж/К =
$\Delta G^0_{\text{обр.}}$, кДж/моль					$\Delta G^0_{\text{рц.}}$, кДж =

Расчёт:

$\Delta H^0_{\text{рц.}}$

$\Delta S^0_{\text{рц.}}$

$\Delta G^0_{\text{рц.}}$ (по основному термодинамическому тождеству):.....

$\Delta G^0_{\text{рц.}}$ (по следствию из закона Гесса):.....

$\ln K_a =$

Расчет K_a :

Задание 2. $K_a =$; $K_c =$ []

Задание 3. $\delta, \%$ = ...

Выводы:

.....

Решить задачи.

1. Задача № 20 [6], с. 60.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Задача № 22.1 [6], с. 60.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Лабораторная работа I–2

«Изучение гетерогенного равновесия на примере определения константы распределения диийода в системе хлороформ–вода»

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 47–48.

1. На каком условии фазовых равновесий основан вывод закона распределения Нернста?.....

.....

2. Какие факторы влияют на соблюдение закона распределения Нернста?

.....

.....

3. От каких факторов зависит константа распределения?.....

.....

.....

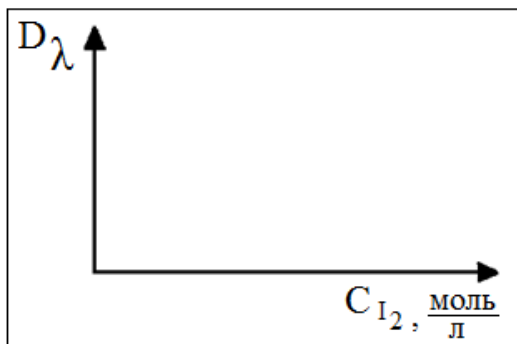
4. Метод экстракции, его задачи.

.....

.....

.....

5. Какие требования предъявляются к экстрагенту?
6. Напишите уравнения для однократной и многократной экстракции.
.....
.....
7. Какая экстракция эффективнее: однократная или дробная?
.....
8. Как рассчитать массу экстрагируемого вещества в первоначальном объёме до и после: а) однократной б) n – кратной экстракции?
.....
.....
.....
9. Коэффициент распределения (формула для расчёта). В каких случаях он используется в экстракционной практике?
.....
.....
.....
10. Факторы, влияющие на коэффициент распределения.....
.....
.....
11. С помощью какого метода определяют равновесную концентрацию I_2 в водной фазе до и после экстракции, принцип метода?
.....
.....
.....
12. При какой длине волны и почему проводятся измерения?
.....
.....
13. Записать закон поглощения света Ламберта–Бугера–Бееера.
.....
14. Оптическая плотность D (или D_λ) – это
15. Каков характер зависимости D_λ от концентрации определяемого вещества?.....
- Показать графически: $D_\lambda = f(C_{I_2})$



17. Молярный коэффициент погашения, факторы, от которых он зависит.
 Значение коэффициента для I_2

.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

Объекты исследования:

Оборудование и реактивы:

.....

Сущность работы (кратко):

.....

Методика эксперимента (кратко):

.....

Объёмы растворов: $V(I_{2,\text{водный}})$ ____ мл $V(CHCl_3)$ ____ мл

(по указанию преподавателя)

Время экстракции ____ мин.

Результаты эксперимента занести в таблицу 4.

Таблица 4.

Результаты измерений оптической плотности D_λ раствора ($\lambda = 440$ нм)

D _λ до экстракции				C(I ₂ водн.), моль/л до экстракции	D _λ после экстракции				C(I ₂ водн.), моль/л после экстракции
1	2	3	Среднее значение		1	2	3	среднее значение	

Обработка экспериментальных данных.

Расчёт:

1. $C_0(I_2/H_2O)_{\text{до экстракции}} = \dots\dots\dots$

2. $C(I_2/H_2O)_{\text{после экстракции}} = \dots\dots\dots$

Результаты расчёта занести в таблицу 4.

3. $n_0(I_2/H_2O)_{\text{до экстракции}} = \dots\dots\dots$

4. $n(I_2/H_2O)_{\text{после экстракции}} = \dots\dots\dots$

5. $n(I_2/CHCl_3)_{\text{после экстракции}} = \dots\dots\dots$

6. $C(I_2/CHCl_3)_{\text{после экстракции}} = \dots\dots\dots$

7. $K(I_2)_{CHCl_3/I_2} = \dots\dots\dots$

8. Справочная величина $K(I_2)_{CHCl_3/I_2} = \dots\dots\dots$

9. $\delta, \% = \dots\dots\dots$

10. $\frac{n(I_2/CHCl_3)}{n_0(I_2/H_2O)} = \dots\dots\dots$

11. $m(I_2/H_2O)_{\text{после экстракции}} = \dots\dots\dots$

Выводы: $\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

Решить задачи.

Задача № 30 [6], с. 60.

Дано

Решение

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

Задача № 31 [6], с. 61.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ II «ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ»

Целевые задачи. На основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала курса физической и коллоидной химии по темам: «Фазовые равновесия», «Коллигативные свойства растворов», получить практические навыки по постановке эксперимента для определения величины изотонического коэффициента криометрическим методом, определения состава бинарной смеси лекарственных веществ по диаграмме плавления, научиться обрабатывать результаты проведенного эксперимента.

Уметь применять данный метод анализа для решения практических задач:

- расчёт изотонического коэффициента по экспериментально полученным температурам замерзания раствора и растворителя;
- построение диаграммы плавления по данным термического анализа, определение состава смеси по диаграмме.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 8, §§ 8.1–8.2.1, Глава 12, 12.1–12.5, с. 220–222, 286–298.

[5], с. 27–33.

[6], с. 63–83.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическому занятию по **ТЕМЕ 5, 5*** (с. 35–38, 40–43).
2. Проработать учебный материал по [6], с. 64–71.

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля II

1. Проработать материал [6], с. 64–76 к работе **II-1**
[6], с. 66–71, 76–81 к работе **II-2**
2. Ответить на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы.
3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа II–1
«Определение величины изотонического коэффициента
криометрическим методом»

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 72.

- 1. Цель работы.**.....
.....
.....
- 2. Как будет изменяться температура раствора в процессе его охлаждения? Какое показание термометра принимают за температуру кристаллизации раствора?**.....
.....
- 3. Почему при достижении температуры кристаллизации следует сразу же вынуть внутренний сосуд криометра из охлаждавшейся смеси?**
.....
.....
- 4. От каких факторов и как зависит давление насыщенного пара над жидкостью?**.....
.....
- 5. Как изменится давление насыщенного пара при растворении в данном растворителе нелетучего вещества?**.....
.....
.....
- 6. Как определить молярную массу растворенного вещества по результатам криометрических измерений?**.....
.....
.....
- 7. Закон Вант-Гоффа для осмотического давления**
.....
- 8. Какими методами можно определить осмотическую концентрацию раствора, относительную молекулярную массу, изотонический коэффициент, степень ионизации растворенного вещества?**.....
.....
.....
- 9. В чем физический смысл изотонического коэффициента?**
.....
.....

10. Решить задачу.

Раствор, содержащий 3,9 г одноосновной карбоновой кислоты в 50 г бензола, имеет температуру кипения на 1,7° выше, чем чистый бензол. При 17°С осмотическое давление раствора, содержащего 0,375 г кислоты в 1 л бензола, равно 7,8 кПа. Кроме того, для нейтрализации 0,5 г той же кислоты необходимо затратить 43,0 мл 0,1 моль/л NaOH. Принимая во внимание, что эбулиоскопическая постоянная бензола равна 2,53 К·кг/моль, объяснить данные, представленные в задаче.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Экспериментальная часть

Объект исследования:

.....

Оборудование и реактивы:

.....

Методика эксперимента (кратко):.....

а) определение температуры кристаллизации растворителя

.....

.....

.....

.....

б) определение температуры кристаллизации растворителя из раствора

.....

.....

.....

.....

Таблица 1.

Результаты криометрических измерений

Растворитель – H₂O

№	t, мин	1	2	3	4	5	6	7	...	...	...	...
1	t, °C											
2**	t, °C											
3**	t, °C											

Раствор KCl, ω(KCl) = 5%

№	t, мин	1	2	3	4	5	6	7	...	...	...	...
1	t, °C											
2**	t, °C											
3**	t, °C											

Обработка экспериментальных данных

Задание 1. Построить кривые охлаждения $t^0, C - t$, время (мин.) для воды и для раствора калия хлорида (графики должны быть построены на одном листе миллиметровой бумаги, в одной системе координат). По графику определить $\Delta T_{\text{крист.}}$.

График 1. Кривые охлаждения воды и раствора хлорида калия:

$t^0, C - t$, время (мин)



$\Delta T_{\text{крист.}} = \dots\dots\dots$

Задание 2. Расчет величины изотонического коэффициента.

Расчет моляльной концентрации раствора KCl ($\omega(KCl) = 5\%$)

.....
.....

Расчет теоретического значения $\Delta T_{\text{кристаллизации}}$ 5% раствора KCl

.....
.....

Расчет величины изотонического коэффициента:

$i = \Delta T_{\text{крист.}}(\text{эксперим.}) / \Delta T_{\text{крист.}}(\text{теорет.})$

$i = \dots\dots\dots$
.....

Задание 3.

Расчет осмотического давления исследуемого раствора:

а) при температуре опыта.....
.....

б) при $37^\circ C$
.....

в) является ли исследуемый раствор гипотоничным, гипертоничным или изотоничным плазме крови? ($\pi_{\text{плазмы крови}} = 745 \text{ кПа}$).....

Выводы: а) Сравнить рассчитанное и экспериментальное значения изотонического коэффициента KCl

б) Объясните подъем температуры у переохлажденной жидкости на основании значения теплоты кристаллизации воды.....

Решить задачу. Одинаковое количество вещества X растворено в равных объемах бензола и (отдельно) воды. В бензольном растворе вещество находится в молекулярном виде и приводит к понижению температуры замерзания на 1,28 К. В водном же растворе вещество полностью диссоциировано на ионы и понижает температуру замерзания на 1,205 К. Определите изотонический коэффициент и число ионов, образующихся из 1 молекулы вещества X в водном растворе.

Дано.....Решение.....

Лабораторная работа II–2

«Диаграмма плавления бинарной смеси: аспирин–амидопирин»

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 76–77.

1. Какую зависимость показывает диаграмма плавления?

.....

2. Какие данные необходимы для построения диаграммы плавления, какие из них определяются экспериментально?

.....

3. Как определяют температуры плавления индивидуальных веществ и их смесей?
-
-
4. Почему необходимо плотно заполнять капилляр исследуемым веществом?
-
-
5. Почему в работе используются две масляные бани?
-
-
6. Почему примеси снижают температуру плавления вещества?
-
-
-
7. Как отличить эвтектическую смесь от смеси любого другого состава?
-
-

8. Решить задачи.

Задача 8.1. Фазовая диаграмма для системы магний-медь при постоянном давлении показывает, что образуется два соединения: MgCu_2 с точкой плавления 800°C и Mg_2Cu с точкой плавления 580°C . Медь плавится при 1085°C , а магний при 648°C . Диаграмма имеет три эвтектики с содержанием Mg по массе 3,4% (680°C), 34% (560°C) и 65% (380°C). Построить фазовую диаграмму. Найти число степеней свободы для каждой области и для каждой эвтектической точки.



.....

.....

.....

.....

Задача 8.2. Построить фазовую диаграмму для таллия и ртути, нанося на график точки замерзания в зависимости от состава (в масс. %). Для построения имеются следующие данные: Hg плавится при 39°C, соединение Tl_2Hg_5 при 15°C, Tl при 303°C. Таллий понижает точку замерзания ртути до -60°C при содержании 8 масс. % Tl; эвтектическая точка для Tl и Tl_2Hg_5 соответствует температуре 0,4°C и содержанию 41 масс. % Tl. Перечислить имеющиеся фазы и найти число степеней свободы для каждой области и для эвтектической точки.



.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

Объекты исследования:.....

.....

Оборудование и реактивы:

.....

Методика эксперимента (кратко):.....

.....

Таблица 2.

**Результаты измерений температуры плавления
лекарственных веществ и их смесей**

Состав смеси		t_s (начало плавления)	t_l (конец плавления)
аспирин, ω%	амидопирин, ω%		
100	0		
90	10		
80	20		
70	30		
60	40		
50	50		
40	60		
30	70		
20	80		
10	90		
0	100		

Обработка экспериментальных данных

Задание 1. Постройте диаграмму плавления в координатах «температура плавления $T_{пл.}$ – состав». Для этого на график наносят точки t_s и t_l , соответствующие исследуемым смесям. Через точки t_s проводят **прямую** – линию солидуса – параллельно оси абсцисс, а через точки t_l – линии ликвидуса.

Место для графика

Выводы

Задание 1. Рассчитать число степеней свободы для каждой области, линии и эвтектической точки диаграммы плавкости.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Задание 2. На основе построенной диаграммы плавкости охарактеризовать возможность образования химических соединений в твердой фазе исследуемой системы.

.....

.....

.....

.....

Задание 3. Решить задачи.

Задача 1. При атмосферном давлении диэтиланилин кипит при температуре 489 К. До какого значения надо снизить внешнее давление, чтобы температура кипения уменьшилась до 463 К. Средняя теплота испарения данного вещества в указанном интервале температур составляет 48,5 кДж/моль.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Задача 2. Бензол и п-ксилол образуют идеальную смесь. Смесь, состоящая из 117 г бензола и 98 г п-ксилола, находится при температуре 323 К. При этой температуре давление пара чистого бензола равно 5864 Па, а пара чистого п-ксилола 6561 Па. Определить давление и состав пара над смесью.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ III «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ»

Целевые задачи. На основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала раздела физической химии «Электрохимические равновесия», овладеть теоретическими основами термодинамики электрохимических равновесий. Освоить компенсационный метод измерения ЭДС гальванического элемента и окислительно-восстановительного потенциала отдельно взятого электрода.

Уметь применять данный метод анализа для решения практических задач:

- Расчёт константы редокс-равновесия ($K_{\text{равн.}}$).
- Расчет изменения энергии Гиббса $\Delta G_{\text{ОВР}}$ по экспериментально полученным значениям ЭДС.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 16, §§ 16.1–16.5, с. 381–406.
Глава 17, §§ 17.1–17.4, с. 407–419.
[5], с. 46–47.
[6], с. 83–113.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическому занятию по **ТЕМЕ 10** (с. 79–86).
2. Проработать учебный материал по [6], с. 83–96; 101–104.

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля III

1. Проработать материал [6], с. 85–99 к работе **III-1**
[6], с. 100–107 к работе **III-2**
2. Ответить на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы.
3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа III–1

«Измерение ЭДС гальванического элемента Даниэля–Якоби, определение потенциала металлического электрода»

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 86–87.

1. Устройство гальванического элемента Даниэля–Якоби.
 - Понятие «катод».....
 - Электродная реакция на катоде.....
 - Понятие «анод».....

- Электродная реакция на аноде.....
- Суммарная электрохимическая реакция.....
- Расчет ЭДС элемента Даниэля–Якоби по уравнению Нернста.....

2. Стандартная ЭДС элемента Даниэля–Якоби, её расчёт.....

связь с константой равновесия электрохимической реакции.....

3. Уравнение Нернста для расчета потенциала отдельного электрода (на примере медного и цинкового электродов)

4. Какие растворы и каких концентраций будут использованы для определения ЭДС элемента Даниэля–Якоби?.....

5. Что означает двойная черта в условной схеме гальванического элемента?

6. С какой целью будет использован сереброхлоридный электрод в работе?

7. Значение потенциала насыщенного сереброхлоридного электрода $\varphi_{\frac{Cl^-}{AgCl}, Ag, (KCl_{нас})} =$

8. Значение потенциала стандартного сереброхлоридного электрода $\varphi^0_{\frac{Cl^-}{AgCl}, Ag,} =$

9. Условная запись гальванического элемента для определения потенциала отдельного электрода:

медного:

цинкового:

• Как рассчитать этот потенциал на основе экспериментальных данных?

10. Привести условную запись гальванического элемента Даниэля–Якоби и рассчитать ЭДС этого элемента при концентрациях растворов $ZnSO_4$ и $CuSO_4$, равных по 0,1 моль/л.....

11. Цинковый электрод погружен в раствор ZnSO_4 с $C = 0,1$ моль/л. Вычислить, как изменится потенциал цинкового электрода, если раствор ZnSO_4 разбавить в 10 и 100 раз.

.....
.....
.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....
.....
.....

Реактивы:

.....
.....
.....

Приборы:

.....
.....
.....

Методика эксперимента (кратко):

.....
.....
.....
.....
.....

К заданию 1.

Расчёт теоретической величины ЭДС (таблица 1)

.....
.....
.....
.....
.....

К заданию 2.

**Расчёт теоретической величины потенциала электрода ($\varphi_{\text{теор.}}$)
(таблица 2).....**

.....
.....
.....
.....

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного) равен.....

Расчёт теоретической величины ЭДС (таблица 2)

.....

.....

.....

.....

.....

Задание 1. Измерение ЭДС элемента Даниэля–Якоби

Таблица 1.

Результаты измерений ЭДС гальванического элемента Даниэля–Якоби

Условная запись электрохимической цепи	$E_{\text{теорет.}}, \text{В}$	$E_{\text{эксперимент.}}, \text{В}$	Относительная погрешность
$\text{Cu}, \text{Zn}/\text{ZnSO}_4 (0,1 \text{ моль/л})//\text{KCl}/\text{CuSO}_4 (0,1 \text{ моль/л})/\text{Cu}$			
$\text{Cu}, \text{Zn}/\text{ZnSO}_4 (0,1 \text{ моль/л})//\text{KCl}/\text{CuSO}_4 (0,01 \text{ моль/л})/\text{Cu}$			
$\text{Cu}, \text{Zn}/\text{ZnSO}_4 (0,01 \text{ моль/л})//\text{KCl}/\text{CuSO}_4 (0,1 \text{ моль/л})/\text{Cu}$			

Задание 2. Определение потенциала отдельного электрода

Таблица 2.

Результаты измерений ЭДС гальванических цепей с сереброхлоридным электродом в качестве электрода сравнения

Условная запись электрохимической цепи	$E_{\text{теор.}}, \text{В}$	$E_{\text{эксп.}}, \text{В}$	φ , вычисленное из значений $E_{\text{эксп.}}, \text{В}$	Относительная погрешность, %
а) $\text{Cu}, \text{Ag}, \text{AgCl} \text{KCl} \text{CuSO}_4 (C=1 \text{ моль/л}) \text{Cu}$				
б) $\text{Cu}, \text{Ag}, \text{AgCl} \text{KCl} \text{CuSO}_4 (C=0,1 \text{ моль/л}) \text{Cu}$				
в) $\text{Cu}, \text{Zn}/\text{ZnSO}_4 (C=1 \text{ моль/л}) \text{KCl} \text{AgCl}, \text{Ag} \text{Cu}$				
г) $\text{Cu}, \text{Zn}/\text{ZnSO}_4 (C=0,1 \text{ моль/л}) \text{KCl} \text{AgCl}, \text{Ag} \text{Cu}$				

Обработка экспериментальных данных:

Расчет $\varphi_{\text{экспер.}} (\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})$:

а).....

.....

б).....

Расчет $\varphi_{\text{экспер.}}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})$:

а).....
.....
б).....

Относительная погрешность измерений ($\delta, \%$).....
.....
.....

Выводы:
.....
.....

Решить задачи

Задача № 10 [6], с. 109.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....

Задача № 12 [6], с. 110.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....

Лабораторная работа III–2

**«Определение окислительно-восстановительного потенциала системы
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ »**

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 100–101.

1. Редокс-электроды –
.....
простые.....,
примеры.....
сложные.....,
примеры.....

2. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал электрода.....

.....,
физический смысл.....

3. Электроды сравнения

4. Сереброхлоридный электрод, условная запись

• Значение потенциала электрода, заполненного насыщенным раствором KCl

5. Расчет теоретического значения редокс-потенциала $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

6. Расчет ЭДС гальванического элемента.....

7. Рассчитать отношение активностей ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , если потенциал платинового электрода, опущенного в водный раствор FeCl_3 и FeCl_2 равен 0,783 В при 298 К.

8. Рассчитать значение редокс-потенциала для системы, содержащей по 10 мл растворов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с концентрациями 0,01 моль/л и 0,05 моль/л соответственно.

9. Вычислить ЭДС элемента:

$\text{Pt} \mid a(\text{Fe}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/л}, a(\text{Fe}^{3+}) = 0,4 \text{ моль/л} \parallel a(\text{Fe}^{3+}) = 0,5 \text{ моль/л}, a(\text{Fe}^{2+}) = 0,04 \text{ моль/л} \mid \text{Pt}$

Экспериментальная часть

Цель работы:

Реактивы:

Приборы и оборудование:

Методика эксперимента (кратко):.....

1. Приготовление рабочих растворов

Расчёт рабочих концентраций компонентов раствора: $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ (в соответствии с таблицей 1).

1	2
3	4
5	6
7	8
9	10

Результаты расчётов занести в таблицу 1.

2. Схема гальванического элемента.....

$$\varphi^0_{\frac{Fe(CN)_6^{3-}}{Fe(CN)_6^{4-}}} = \dots\dots\dots [B]$$

3. Расчёт теоретической величины потенциалов редокс-электрода ($\varphi_{расч.}$) при различных соотношениях концентраций $[Fe(CN)_6]^{3-} | [Fe(CN)_6]^{4-}$ (таблица 2)......

$$\varphi^0_{\frac{Cl^-}{AgCl}, Ag} = \dots\dots\dots$$

$$\varphi_{Cl^- / AgCl, Ag, (KCl_{нас.})} = \dots\dots\dots$$

Таблица 1.

**Результаты расчётов соотношений концентраций компонентов
редокс-системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \mid [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и логарифмов этих соотношений**

№	V $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, мл $\text{C}_1 = 0,01 \text{ моль/л}$	V $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, мл $\text{C}_2 = 0,01 \text{ моль/л}$	V (H_2O), мл	$\text{C}_{1,\text{рабоч.}}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ моль/л	$\text{C}_{2,\text{рабоч.}}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, моль/л	C_1/C_2 рабоч.	Lg (C_1/C_2) рабоч.
1	2	18	—				
2	4	16	—				
3	6	14	—				
4	8	12	—				
5	10	10	—				
6	12	8	—				
7	14	6	—				
8	16	4	—				
9	18	2	—				
10	18	2	20				

Таблица 2.

**Значения потенциалов редокс-электрода при различных
соотношениях концентраций**

№	$\varphi_{\text{расч.}}$, В	$E_{\text{эксп.}}$, В	$\varphi_{\text{эксп.}}$, В
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

Обработка экспериментальных данных

1. Расчёт значений $\varphi_{\text{эксп.}}$ по результатам измерения ЭДС при различных соотношениях концентраций окисленной и восстановленной форм.

$$\varphi_{\text{экспер}} = E_{\text{экспер}} + \varphi_{\text{эл.сравнения}} \cdot \dots \dots \dots$$

.....

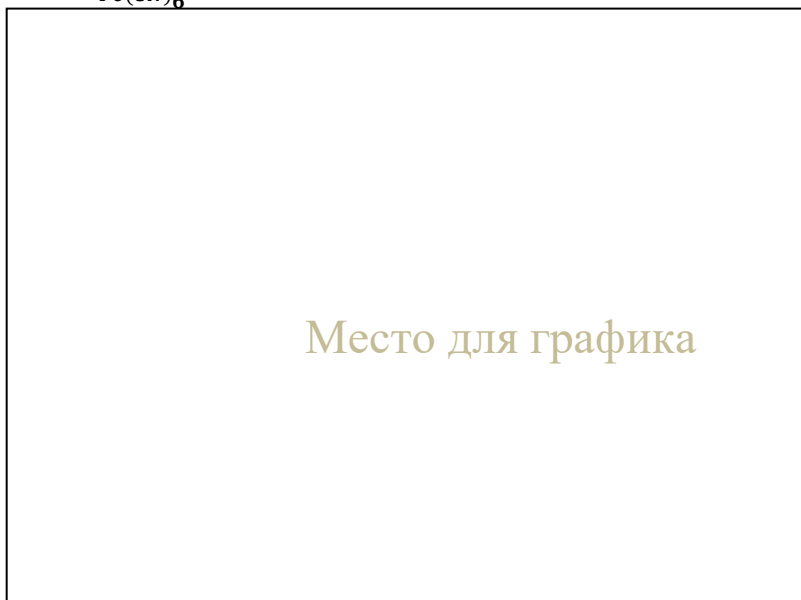
.....

.....

.....

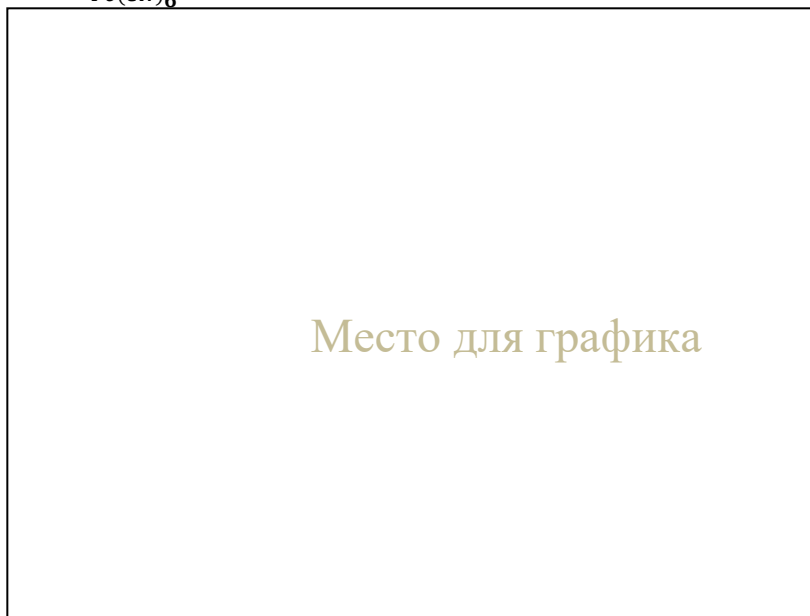
 2. Построить графики:

а) $\varphi^{\square}_{\frac{Fe(CN)_6^{3-}}{Fe(CN)_6^{4-}}} = f(C[Fe(CN)_6^{3-}]/C[Fe(CN)_6^{4-}])$



$\varphi^0([Fe(CN)_6^{3-}] / [Fe(CN)_6^{4-}]) = \dots\dots\dots [B]$

б) $\varphi^{\square}_{\frac{Fe(CN)_6^{3-}}{Fe(CN)_6^{4-}}} = f(\lg(C[Fe(CN)_6^{3-}]/C[Fe(CN)_6^{4-}]))$



$\varphi^0([Fe(CN)_6^{3-}] | [Fe(CN)_6^{4-}]) = \dots\dots\dots [B]$

3) $E^0_{pc} = \varphi^0 Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-} - \varphi_{эл. сравнения} \dots\dots\dots$

4) $\Delta G^0_{pc} \dots\dots\dots$

5) $K_{\text{равн.}}$ = ...

6) Относительная ошибка измерения $\varphi^0([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} | [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$:

$\delta, \%$ = ...
.....

Выводы......
.....
.....
.....

Решить задачи.

1. Задача № 13 [6], с. 110.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....

2. Задача № 23 [6], с. 111.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ IV «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

Целевые задачи. На основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала раздела физической химии «ЭЛЕКТРОХИМИЯ», овладеть теоретическими основами метода потенциометрии и уметь применять данный метод анализа для решения практических задач:

- определение рН растворов сильных и слабых кислот и оснований, буферных растворов и систем;
- определение концентрации и физико-химических характеристик исследуемых растворов;
- определение термодинамических характеристик ОВ реакций, протекающих в растворах.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 14, §§ 14.1, 14.3–14.5.3, с. 320–323, 325–344.

Глава 17, §§ 17.5, с. 419–427.

[5], с. 46–47.

[6], с. 114–182.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическому занятию по **ТЕМАМ 9; 10; 10***(с. 66–69; 79–91).

2. Проработать учебный материал по [6], с. 116–128; 143–151.

3. Ответить на вопросы образца билета **тест-контроля «Буферные растворы»** [6], с. 177.

1. Какие пары веществ могут быть взяты для приготовления буферных растворов:

а) $\text{KOH}+\text{HCl}$ **б)** $\text{KOH}+\text{H}_2\text{SO}_4$ **в)** $\text{HCN}+\text{KCN}$ **г)** $\text{HNO}_3+\text{KNO}_3$

2. Можно ли приготовить аммонийно-аммиачный буферный раствор с $\text{pH}=7,5$?

а) нельзя; **б)** можно; **в)** можно при добавлении натрий фосфата;

г) можно при достаточной концентрации компонентов.

• Зона буферного действия.....

3. К буферному раствору, составленному из 100 мл раствора натрий водородкарбоната с $C = 0,01$ моль/л и 150 мл угольной кислоты с $C = 0,02$ моль/л, добавили 10 мл соляной кислоты с $C = 0,01$ моль/л. На сколько изменится pH исходного раствора?

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

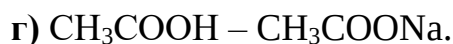
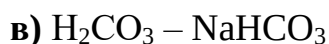
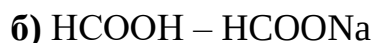
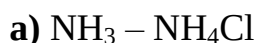
4. К 100 мл фосфатного буферного раствора добавили 10 мл раствора натрий гидроксида с $C = 0,1$ моль/л. При этом значение pH изменилось от 7,1 до 7,2. Рассчитайте буферную емкость исходного раствора по щелочи.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....

5. Какая кислотно-основная пара является одной из буферных систем крови:



6. Решить задачи.

Задача 1. [6], с. 116.

.....

.....

.....

.....

Задача 2. [6], с. 116.

.....

.....

.....

.....

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля IV

1. Проработать материал [6], с. 116–140 к работе IV-1

[6], с. 141–170 к работе IV-2

2. Ответить на вопросы, решить задачи к допуску для выполнения лабораторной работы

3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа IV–1
«Потенциометрическое определение pH растворов.
Свойства буферных растворов»

Записать краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 119–120.

1. Буферные растворы, определение, примеры

.....

.....

.....

.....

.....

• Расчёт pH кислотного буферного раствора.....

.....

• Механизм буферного действия:.....

а) $+\text{H}_3\text{O}^+$

б) $+\text{OH}^-$

в) $+\text{H}_2\text{O}$

• Зона буферного действия.....

2. Буферная емкость, определение, расчет
-
-
-
3. Факторы, влияющие на величину буферной емкости.....
-
-
4. Выбор буферного раствора.....
-
-
5. Хингидронный электрод, условная запись, устройство, электрохимическая реакция.....
-
-
- уравнение Нернста.....
 - Расчет pH растворов с помощью хингидронного электрода (электрод сравнения – сереброхлоридный)
 -
 -
6. Решить задачи.
- 6.1. Рассчитать pH:
- раствора HCl ($C=0,01$ моль/л).....
 -
 -
 -
 - раствора NaOH ($C=0,001$ моль/л).....
 -
 -
 -
 - раствора HCOOH ($C=0,1$ моль/л).....
 -
 -
 -
 - раствора $\text{NH}_{3,\text{aq}}$ ($C=0,1$ моль/л).....
 -
 -
 -

6.2. Каков pH буферного раствора, полученного смешением 20 мл раствора $\text{NH}_3(\text{aq})$ с $C=0,2$ моль/л и 50 мл раствора NH_4Cl с $C = 0,5$ моль/л? Привести уравнения ионных равновесий.

.....
.....
.....
.....
.....

6.3. Рассчитать буферную емкость по кислоте, если при добавлении к 50 мл буферного раствора 2 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,8 моль/л pH изменяется от 7,3 до 7,0.

.....
.....
.....
.....

• Привести механизм буферного действия.....

.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЕ IV-1-1. Потенциометрическое определение pH растворов с использованием стеклянного электрода. Свойства ацетатного буферного раствора.

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....
.....
.....

Объекты исследования:.....

.....
.....

Реактивы:.....

.....
.....

Электродная система:.....

.....
.....

Приборы, оборудование:.....

.....

.....

Методика эксперимента (кратко):.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Расчёт соотношения $C_{\text{к-ты}}/C_{\text{соли}}$ в буферном растворе (таблица 1).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Расчёт $pH_{\text{теор.}}$ буферного раствора (таблица 1).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного) равен

$\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{\text{нас}})} =$

Таблица 1.

**Потенциометрическое определение pH буферных растворов состава:
CH₃COOH – CH₃COONa**

№ пробирки	1	2	3	4	5	6
V р-ра CH ₃ COOH, мл (C _{исх} = 0,1 моль/л)	18	10	2	2 мл р-ра № 1	2 мл р-ра № 2	2 мл р-ра № 3
V р-ра CH ₃ COONa, мл (C _{исх} = 0,1 моль/л)	2	10	18			
V (H ₂ O _{дист.}), мл	–	–	–	18	18	18
C _{к-ты} /C _{соли} в буферном растворе						
pH теоретическое						
pH, определенное по универсальной индикаторной бумаге						
pH, определённое потенциометрически						
pH (после добавления раствора HCl)						
pH (после добавления раствора NaOH)						
Буферная ёмкость В, моль						

Таблица 2.

**Изменение pH буферного раствора № 5 при титровании раствором NaOH
(C=0,1 моль/л)**

V р-ра NaOH, мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	...	...	...
pH										

Обработка результатов эксперимента:

Расчёт значений буферной ёмкости по кислоте для растворов № № 1, 2, 4.

№ 1..... № 2.....

.....

№ 4.....

Расчёт значений буферной ёмкости по щелочи для растворов № № 3, 5, 6.

№ 3..... № 5.....

№ 6.....

Выводы:
.....
.....
.....
.....
.....

Решить задачи.

Задача 1. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....*Уравнения ионных равновесий:*.....
.....
.....
.....
.....

Задача 2. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....

Задача 3. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЕ IV-1-2. Потенциометрическое определение рН растворов с использованием стеклянного электрода. Свойства фосфатного буферного раствора.

Экспериментальная часть

Цель работы:

Объекты исследования:

.....
.....

Реактивы:.....

.....

.....

Электродная система:.....

.....

Приборы, оборудование:

.....

.....

Методика эксперимента (кратко): [6], с. 128, 129

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Расчёт соотношения $C_{\text{к-ты}}/C_{\text{соли}}$ в буферном растворе (таблица 3)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Расчёт $pH_{\text{теор.}}$ буферного раствора (таблица 3)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

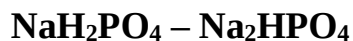
.....

.....

.....

Потенциал электрода сравнения $\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{\text{нас.}})} = \dots\dots\dots В$

Таблица 3.

Потенциометрическое определение pH буферных растворов состава:

№ пробирки	1	2	3	4	5	6
V раствора NaH_2PO_4 , мл ($C_{\text{исх.}} = 1/15$ моль/л)	18	10	2	2 мл р-ра № 1	2 мл р-ра № 2	2 мл р-ра № 3
V раствора Na_2HPO_4 , мл ($C_{\text{исх.}} = 1/15$ моль/л)	2	10	18			
V ($\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$), мл	—	—	—	18	18	18
$C_{\text{к-ты}}/C_{\text{соли}}$ в буферном растворе						
pH теоретическое						
pH, определенное по универсальной индикаторной бумаге						
pH, определённое потенциометрически						
pH (после добавления раствора HCl)						
pH (после добавления раствора NaOH)						
Буферная ёмкость В, моль						

Таблица 4.

Изменение pH буферного раствора № 5 при титровании раствором NaOH ($C=0,1$ моль/л)

Vp-ра NaOH, мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8					
pH										

Обработка результатов эксперимента.

Расчёт значений буферной ёмкости по кислоте для растворов № № 1, 2, 4.

№ 1..... № 2.....

.....

№ 4.....

Расчёт значений буферной ёмкости по щелочи для растворов № № 3, 5, 6.

№ 3..... № 5.....

.....

№ 6.....

Выводы:
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Решить задачи.

Задача 1. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....*Уравнения ионных равновесий.*.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Задача 2. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....

Задача 3. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....
.....
.....

ЗАДАНИЕ IV-1-3. Потенциометрическое определение pH растворов с использованием хингидронного электрода Приготовление ацетатного буферного раствора и изучение его свойств.

Экспериментальная часть

Цель работы:
.....
.....

Объекты исследования:.....
.....

Реактивы:.....

Электродная система:.....

Приборы, оборудование:

Методика эксперимента (кратко):.....

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного)

$\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{\frac{1 \text{ моль}}{л}})} =$

Таблица 1.

**Определение pH растворов кислот с помощью
хингидронного электрода**

Условная запись электрохимической цепи	$E_{изм.}(В)$	pH	Прочие характеристики
а) $Ag, AgCl KCl HCl, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 Pt$ (-) 1 моль/л 0,1 моль/л (+)	$E_a:$		$\varphi_{Х/ГХ}^0, В:$
	$E_{a,1}:$		В, моль:
б) $Ag, AgCl KCl CH_3COOH, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 Pt$ (-) 1 моль/л C(x) (+)	$E_b:$		$C_{кислоты}, \text{ моль/л}:$

Таблица 2.

Свойства буферного раствора $CH_3COOH - CH_3COOK$.

Условная запись электрохимической цепи:

$Ag, AgCl | KCl | CH_3COOH, CH_3COOK, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 | Pt$

(-) 1 моль/л исслед. р-р (+)

$V_{кон}, \text{ мл}$	5	1	15 мл H_2O	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Свойства	E_b	$E_{b,1}$	$E_{b,2}$	$E_{b,3}$										
$E_{измер.}, В$														
pH														
В, моль														

Обработка результатов эксперимента:[6] с. 137—138.

А) Определение стандартного потенциала хингидронного электрода

$E_a = \dots\dots\dots, \varphi_{X/ГХ}^0 = \dots\dots\dots$

$\beta = \dots\dots\dots$

Определение буферной ёмкости раствора HCl:

$E_{a1} = \dots\dots\dots, pH_{нач} = \dots\dots\dots$

$pH_{конеч..} = \dots\dots\dots$ или $pH_{конеч..} = \dots\dots\dots$

$V_{щ} = \dots\dots\dots$

Б) Определение pH и концентрации контрольного раствора CH_3COOH : [6] с. 137, 139.

$E_6 = \dots\dots\dots, pH = \dots\dots\dots$ или $pH = \dots\dots\dots$

$[H_3O^+] = \dots\dots\dots$

$C(CH_3COOH) = \dots\dots\dots$

В) Определение pH буферного раствора и его буферной емкости ($V_{щ}$) по щелочи: [6] с. 138, 139.

$E_B = \dots\dots\dots, pH = \dots\dots\dots$

$E_{B1} = \dots\dots\dots, pH = \dots\dots\dots, V_{щ.} = \dots\dots\dots$

$E_{B2} = \dots\dots\dots, pH = \dots\dots\dots$

$E_{B3} = \dots\dots\dots, pH = \dots\dots\dots$

$pH_{конечн.} = \dots\dots\dots, V_{щ. \text{ после разбавления}} = \dots\dots\dots$

Г) По указанию преподавателя: построить график зависимости $E = E(V_{KOH, мл})$

Место для графика

• Определение $pH_{экв.}$ при титровании слабой кислоты щелочью

$E_{экв.} = \dots\dots\dots, pH_{экв.} = \dots\dots\dots$

Выводы:
.....
.....

Решить задачи

Задача 1. [6], с. 140.

Дано

Решение

.....
.....
.....

Задача 2. [6], с. 140.

Дано

Решение

.....
.....
.....

Задача 3. [6], с. 140.

Дано

Решение

.....
.....
.....

Лабораторная работа IV–2
«Потенциометрическое титрование»

Записать краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 141–182.

1. Метод титрования, его задачи.....
.....
.....

2. Потенциометрическое титрование, его сущность.....
.....
.....

3. В чем сходство и в чем различие потенциометрического титрования и титрования с индикаторами?.....
.....

4. Какая электродная система будет применена в эксперименте? Схема электрохимической цепи, уравнение Нернста.....
.....
.....

5. Раствор какого вещества будет использован в качестве титранта, а какого – в качестве титруемого раствора?
- Уравнение химической реакции:
6. В каких координатах строят кривую титрования?.....
7. Как определяется эквивалентный объем титранта?.....
8. Как рассчитать концентрацию титруемого раствора, массу исследуемого вещества в пробе?.....
9. Какие физико-химические и термодинамические характеристики исследуемых систем могут быть определены на основе эксперимента? Как именно?.....

Решить задачи.

1. Изменится ли значение $V_{\text{экв. титранта}}$, если перед началом титрования к раствору титруемого вещества добавить 10 мл дистиллированной воды?.....

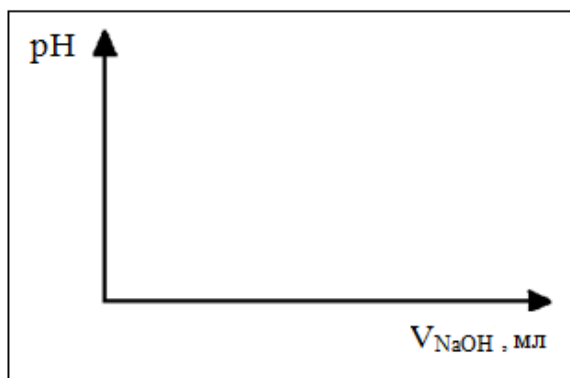
2. По данным потенциометрического титрования рассчитать концентрацию раствора KBr , моль/л. Титрант – раствор KMnO_4 , $C(\text{KMnO}_4) = 0,01$ моль/л; $\text{pH}_{\text{р-ра}} = 3$; $V_{\text{KBr}} = 10$ мл.

$V_{\text{титранта}}$	1	2	3	4	5	6	7
$\frac{\Delta E}{\Delta V}, \frac{\text{мВ}}{\text{мл}}$	4	5	20	90	110	15	3

3. Рассчитать pH раствора при постепенном добавлении к 10 мл раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/л, раствора NaOH , $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л.

$V_{\text{NaOH, мл}}$: 0; 1; 5; 9; 10; 11; 20. По результатам расчёта построить кривую титрования в координатах $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$. Каков pH раствора в точке эквивалентности?

Оценить величину ΔpH вблизи т. экв. ($\Delta V_{\text{титранта}} = V_{\text{экв.}} \pm 1$ мл).



Задание IV-2-1. Определение концентрации и рКа уксусной кислоты. Изучение свойств ацетатного буферного раствора.

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

Объект исследования:

Реактивы:

.....

Оборудование:

.....

Электродная система:

.....

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного)

$\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{нас})} =$

Методика эксперимента (кратко)

1. Титрование раствора CH_3COOH

$V_{p-p}(CH_3COOH) =$ мл; $C(CH_3COOH) \approx$ моль/л; $V(H_2O) =$ мл

Уравнение реакции кислотно-основного титрования:

.....

Закон эквивалентов:

.....

.....

2. Приготовление и изучение свойств ацетатного буферного раствора.

Зона буферного действия: $pH =$, $pH =$,

$V'(NaOH) =$ мл; $V_{p-p}(CH_3COOH) =$ мл; $V(H_2O) =$ мл

Таблица 1.

**Зависимость pH раствора уксусной кислоты от объёма
добавленного титранта. $C(1\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л**

$V_{\text{р-ра NaOH}}, \text{ мл}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
pH														
$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{тек.}} - \text{pH}_{\text{пр.}}^*$														
$\Delta V, \text{ мл} = V_{\text{тек.}} - V_{\text{пр.}}$														
$\Delta \text{pH} / \Delta V, \text{ мл}^{-1}$														

* тек. – текущее значение измеряемой величины, пр. – предыдущее значение измеряемой величины.

Таблица 2.

Свойства ацетатного буферного раствора

Состав раствора	10 мл раствора кислоты + V' мл раствора NaOH, $V_{\text{буф.}} = \dots \text{ мл}$	+ $\text{H}_2\text{O}_{\text{дистил.}}$ $V_{\text{буф.1}} = 2V_{\text{буф.}} =$ $= \dots \text{ мл}$	+ V'' мл (NaOH _{р-ра}) = $= \dots \text{ мл}$
Свойство			
pH	pH_1	pH_2	pH_3
ΔpH	по графику:	$\Delta \text{pH} = \text{pH}_3 - \text{pH}_2 =$	
$V_{\text{щ}}, \text{ моль}$			

График 1. Интегральная кривая титрования: $\text{pH} = \text{pH}(V_{\text{титранта}})$



$V_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = \dots \text{ мл}; V_{1/2} = \dots \text{ мл};$

$\text{pH}_{1/2} = \dots$

График 2.

Дифференциальная кривая титрования: $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} = \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ (V титранта)



$V_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = \dots\dots\dots$ мл

Обработка результатов эксперимента:

$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \dots\dots\dots$ моль

$m(\text{CH}_3\text{COOH}) \dots\dots\dots$ г

$C_0(\text{CH}_3\text{COOH}) \dots\dots\dots$ моль/л

Расчёт $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Расчёт $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$:

$$B_{\text{из.}}, \text{ моль} = \frac{v(1\text{NaOH})}{V_{\text{буф.1}} \cdot \Delta \text{pH}} \cdot 1\text{л} = \frac{C(1\text{NaOH}) \cdot V'' \cdot 10^{-3}}{V_{\text{буф.1}} \cdot |pH_3 - pH_2|} \cdot 1\text{л}$$

.....

$$B_{\text{из.}}, \text{ моль} = \frac{\text{ctg } \alpha \cdot C(1\text{NaOH})}{V_{\text{буф.}}} \cdot 1\text{л}$$

.....

Абсолютная ошибка: а = ...

Относительная ошибка: β(%) = ...

Выводы:

Решить задачу

Задача № 31. [6], с. 176.

Дано

Решение

*Интегральная кривая титрования раствора аммиака,
титрант: раствор HCl, C(1HCl) = 0,2 моль/л*

Место для графика

Задание IV-2-2. Определение pH образования гидроксидов металлов

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

Объект исследования:

.....

.....

Реактивы:

Оборудование:

.....

Электродная система:

.....

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного)

$$\varphi_{\frac{Cl^-}{AgCl}, Ag, (KCl_{\text{нас}})} = \dots\dots\dots, \text{В}$$

Методика эксперимента (кратко)

1) $V_{\text{р-ра соли Me (указать соль):}}$ мл

$V(\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}) =$ мл; $V_{\text{порции титранта}} =$ мл

$\text{pH}_{\text{изменения цвета р-ра}} =$; $\text{pH}_{\text{помутнения}} =$

2) $V_{\text{р-ра соли Me (указать соль):}}$ мл

$V(\text{H}_2\text{O, дист.}) =$ мл;

$\text{pH}_{\text{изменения цвета р-ра}} =$; $\text{pH}_{\text{помутнения}} =$

3) $V_{\text{р-ра соли Me (указать соль):}}$ мл.

$V(\text{H}_2\text{O, дист.}) =$ мл;

$\text{pH}_{\text{изменения цвета р-ра}} =$; $\text{pH}_{\text{помутнения}} =$

Таблица 1.

**Изменение pH раствора соли Me (указать состав раствора)
при потенциометрическом титровании раствором NaOH
 $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/л**

$V_{\text{р-ра NaOH, мл}}$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$\text{pH}_{\text{р-ра}}$														
1) $C_{\text{исх.}} \sim \dots\dots\dots$ моль/л														
2) $C_{\text{исх.}} \sim \dots\dots\dots$ моль/л														
3) $C_{\text{исх.}} \sim \dots\dots\dots$ моль/л														
4) $C_{\text{исх.}} \sim \dots\dots\dots$ моль/л														

Обработка результатов эксперимента

1. Раствор соли Me₍₁₎:

График 1. Интегральная кривая титрования: $pH = pH(V_{NaOH}, мл)$



$pH_{\text{начала гидроксиобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{нач}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{ мл}$

$pH_{\text{окончания гидроксиобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{кон}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{ мл}$

$V_{\text{экв.}}(NaOH) = \dots\dots\dots \text{ мл}$

1. Расчёты:

$C_{\text{исх.}}(\frac{1}{Z}X) \dots\dots\dots$

.....

$C_{\text{исх.}}(X) \dots\dots\dots$

.....

$I_c \dots\dots\dots$

.....

.....

$f_+(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

.....

.....

$a(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

$K_s \dots\dots\dots$

.....

.....

$b, \% \dots\dots\dots$

2. Раствор соли Me (2):.....

График 2. Интегральная кривая титрования: $pH = pH(V_{NaOH}, \text{мл})$



$pH_{\text{начала гидроксидобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{нач}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{мл}$

$pH_{\text{окончания гидроксидобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{кон}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{мл}$

$V_{\text{экв.}}(NaOH) = \dots\dots\dots \text{мл}$

2. Расчёты:

$C_{\text{исх.}}(\frac{1}{z}X) \dots\dots\dots$

.....

$C_{\text{исх.}}(X) \dots\dots\dots$

.....

$I_c \dots\dots\dots$

.....

$f_+(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

.....

$a(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

$K_s \dots\dots\dots$

.....

$b, \% \dots\dots\dots$

3. Раствор соли Me (з):

График 3. Интегральная кривая титрования: $pH = pH(V_{NaOH}, \text{мл})$



Место для графика

$pH_{\text{начала гидроксиобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{нач}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{мл}$

$pH_{\text{окончания гидроксиобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{кон}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{мл}$

$V_{\text{экв.}}(NaOH) = \dots\dots\dots \text{мл}$

1. Расчёты:

$C_{\text{исх.}}(\frac{1}{z}X) \dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$C_{\text{исх.}}(X) \dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$I_c \dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$f_+(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$a(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

$K_s \dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$b, \% \dots\dots\dots$

2. Выводы:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Решить задачи.

Задача № 14 [6], с. 174.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Задача № 19 [6], с. 175.

Дано

Решение

.....

.....

.....

Задание IV-2-3. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование. Определение концентрации восстановителя и термодинамических функций реакции.

Теоретическая часть

Уравнение изучаемой ОВ-реакции:.....

.....

Индикаторные электрохимические реакции:

а) До точки эквивалентности:.....,

$\varphi_{\text{равн.}}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) =$

.....

б) После точки эквивалентности:.....,

$\varphi_{\text{равн.}}(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+|\text{Mn}^{2+}) =$

.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

.....

Объекты исследования:

.....

.....

.....

Оборудование:

.....

Электродная система:

.....

.....

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного):

$\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{нас.})} = \dots\dots\dots В$

Методика эксперимента (кратко)

$V_{p-ра \text{ соли Мора}} = \dots\dots\dots \text{ мл}; V_{p-ра (H_2SO_4)} = \dots\dots\dots \text{ мл}.$

Добавлять титрант по.....мл

Раствор изменяет цвет при $V_{p-ра (KMnO_4)} = \dots\dots\dots \text{ мл}.$

.....

.....

.....

.....

Таблица 1.

Изменение ЭДС раствора в зависимости от объёма добавленного титранта

$KMnO_4, C(\frac{1}{5}KMnO_4) = 0,125 \text{ моль/л}$

Объём титранта V, мл	1-2 капли	0,5	1,0	1,5	2	2,5	3.	3,5					
$E_{измер.}, \text{ мВ}$													
$\Delta V = V_{тек.} - V_{пр.},^* \text{ мл}$													
$\Delta E = E_{тек} - E_{пр}, \text{ мВ}$													
$\Delta E/\Delta V, \text{ мВ/мл}$													

* – тек – текущее значение, пр. – предыдущее значение

Таблица 2.

Значения термодинамических характеристик электродных реакций

E_2^0 , В, измер.	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$, В, реальн.	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$, В, табл.	K_{a2}	E_1^0 , В, измер.	$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$, В, реальн.	$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$, В, табл.
		0,77				1,51
	$K_{a,1}$	$\Delta G_{\text{рц.1}}^0$	$\Delta G_{\text{рц.2}}^0$	$K_{a, \text{рц.}}$	$\Delta G_{\text{рц.}}^0$	

Обработка результатов эксперимента

График 1. Интегральная кривая титрования: $E_{\text{измер.}} = f(V_{\text{KMnO}_4, \text{ мл}})$



$$V_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \dots\dots \text{ мл}; \frac{1}{2} V_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \dots\dots \text{ мл}; 2V_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \dots\dots \text{ мл}$$

$$E_{2, \text{измер.}}^0 = \dots\dots\dots \text{ В}; E_{1, \text{измер.}}^0 = \dots\dots\dots \text{ В}; E_{\text{рц.}}^0 = E_{1, \text{измер.}}^0 - E_{2, \text{измер.}}^0 = \dots\dots\dots \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{реал., 2}}^0 = E_{2, \text{измер.}}^0 + \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} = \dots\dots\dots \text{ В}; \varphi_{\text{реал., 1}}^0 = E_{1, \text{измер.}}^0 + \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} = \dots\dots\dots \text{ В}$$

График 2. Дифференциальная кривая титрования: $\Delta E/\Delta V = f(V_{\text{KMnO}_4, \text{мл}})$

Место для графика

$V_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \dots\dots\dots \text{мл}$

Расчёты

1. $\nu\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \dots\dots\dots$, МОЛЬ
2. $\nu\left(\text{1Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\right) = \dots\dots\dots$, МОЛЬ
3. $C\left(\text{1Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\right) = \dots\dots\dots$, МОЛЬ/Л
4. $\ln K_{a,2} = \dots\dots\dots$, $K_{a,2} = \dots\dots\dots$
5. $\Delta G^0_{\text{рц},2} = \dots\dots\dots$; $\Delta G^0_{\text{рц},2} = \dots\dots\dots$ Дж
6. $\ln K_{a,1} = \dots\dots\dots$, $K_{a,1} = \dots\dots\dots$
7. $\Delta G^0_{\text{рц},1} = \dots\dots\dots$; $\Delta G^0_{\text{рц},1} = \dots\dots\dots$ Дж
8. $\Delta G^0_{\text{рц}} = \dots\dots\dots$; $E^0_{\text{рц}} = \dots\dots\dots$ В;
 $\Delta G^0_{\text{рц}} = \dots\dots\dots$, Дж; $\Delta G^0_{\text{рц}} = \dots\dots\dots$ кДж
9. $\Delta G^0_{\text{рц}} = \dots\dots\dots$; $\ln K_{a,\text{рц}} = \dots\dots\dots$; $K_{a,\text{рц}} = \dots\dots\dots$,
10. $\beta, \% = \dots\dots\dots \cdot 100\%$; $\beta = \dots\dots\dots \%$
11. $\Phi_{\text{экв.}} = \dots\dots\dots$; $\Phi_{\text{экв.}} = \dots\dots\dots$ В
12. $W'_{\text{max.}} = \dots\dots\dots$

Выводы:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Решить задачи.

Задача № 30 [6], с. 176.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Задача № 37 [6], с. 176.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Под редакцией
д.ф.н., проф. КРАСНЮКА И.И. (мл.)

РАБОЧАЯ ТЕТРАДЬ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ