

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра технологии мясных,
молочных продуктов и химии

Б1.О.11 ХИМИЯ

Методические указания и задания
для самостоятельной работы студентов
по дисциплине

Направление подготовки
36.03.02 Зоотехния

Профиль подготовки
Промышленное пчеловодство

Квалификация (степень) выпускника
Бакалавр

Уфа 2023

Рассмотрена и одобрена на заседании методической комиссии факультета биотехнологий и ветеринарной медицины « 23» марта 2023 г. (протокол № 8).

Составитель: доцент Салихова Г.Г.

Ответственный за выпуск:
зав. кафедрой ТММП и Х, д.б.н., доцент Миронова И.В.

г. Уфа, БГАУ, кафедра технологии мясных, молочных продуктов и химии

ВВЕДЕНИЕ

Курс химии включает в себя материал, необходимый для формирования у будущих высококвалифицированных специалистов-инженеров по направлениям подготовки 36.03.02 Зоотехния, химического мышления, которое в дальнейшем поможет ему решать разнообразные производственные и исследовательские задачи.

Самостоятельная работа обучающихся (СРО)- обязательный вид подготовки студента и важнейшая составляющая подготовки специалистов. Настоящие методические указания составлены в соответствии с программой курса химии инженерных специальностей по направлениям подготовки 36.03.02 Зоотехния. В соответствии с рабочим учебным планом существенную часть материала студент должен выполнить самостоятельно вне занятий, используя методические указания и учебные пособия по данной дисциплине. В связи с этим главная задача методических указаний - оказание помощи обучающимся в освоении, систематизации и закреплении знаний по изучаемой дисциплине.

Необходимо, чтобы студент, изучая курс химии, обращал особое внимание на те, разделы и даже отдельные вопросы курса, которые ближе всего отвечают профилю избранной им специальности. Так, будущим инженерам необходимо обратить внимание на теорию растворов, гидролиз солей, окислительно-восстановительные процессы, основные методы аналитического контроля загрязнённости окружающей среды.

Изучение курса химии имеет своей целью формирование у будущих инженеров и руководителей производства современных представлений о строении и свойствах веществ, знаний и представлений об общих закономерностях протекания химических реакций, термодинамических процессах применительно к превращениям веществ и влияние на их протекание различных условий.

Задачами изучения дисциплины Химия являются использование основных химических законов в профессиональной деятельности.

Эффективная самостоятельная работа студентов- один из факторов успешного освоения дисциплины. Именно этому призвано помочь данное методическое указание.

Дисциплина Химия предусматривает:

- 1) Самостоятельно изучение материала в соответствии с рабочей программой.
- 2) Прослушивание во время лабораторно-экзаменационной сессии лекций по наиболее важным и сложным разделам.
- 3) Выполнение лабораторной работы во время лабораторно-экзаменационной сессии.
- 4) Подготовка к практическим занятиям.

Методические указания по изучению отдельных тем курса

1 Предмет химии и ее законы. Строение атома

Изучив материал, изложенный в теоретической части методического указания, обучающийся должен:

знать

- определения важнейших химических понятий;
- единицы количества вещества. Употребляемые в химической науке и практике;
- законы стехиометрии;
- что такое атомный номер элемента, изотоп, ядерная и квантово-механическая модели атома, волновые свойства электрона, квантовые числа;
- принцип Паули и правило Хунда;
- о причинах периодичности свойств химических элементов;

уметь

- записать электронную конфигурацию атома любого элемента периодической системы в основном и возбужденном состояниях;
- различать валентные и основные электроны атома;

владеть

- языком химии;
- номенклатурой оксидов, кислот, оснований, солей;
- представлениями о волновых свойствах электронов;
- представлениями об электроотрицательности как обобщенной характеристике элемента.

1.1 Основные определения

Химия- область естествознания, наука о веществах и об их превращениях.

Атом- наименьшая химически неделимая частица вещества.

Вид атома определяется зарядом его ядра.

Химическим элементом называется совокупность атомов одного вида.

Относительной атомной массой (A_r) элемента называется отношение средней массы атомов его природного изотопного состава к $1/12$ массы изотопа ^{12}C .

Молекула- это способная к самостоятельному существованию наименьшая частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами.

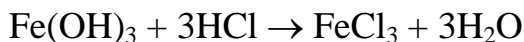
Относительной молекулярной массой (M_r) вещества называется отношение средней массы молекул его природного изотопного состава к $1/12$ массы изотопа ^{12}C .

Моль (n)- количество вещества, содержащее столько частиц (формульных единиц: атомов, молекул, ионов, условных частей молекул, электронов, фотонов и т.д.), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Эквивалент – одно из стехиометрических понятий химии, указывает на равноценность количественных отношений исходных и образующихся

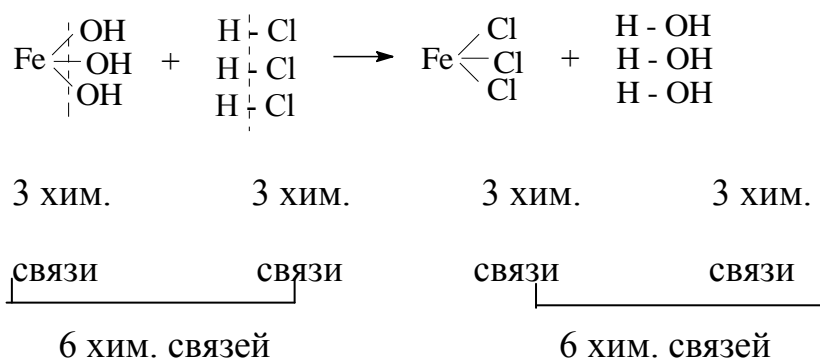
веществ в химической реакции. Такая равноценность обуславливается равенством числа разрывающихся химических связей в исходных веществах и образующихся - в продуктах.

Пример:



1 моль 3 моль 1 моль 3 моль

В графической форме:



1 моль $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HCl , FeCl_3 и HON содержат различное число реакционно - способных химических связей и в этом смысле указанные количества этих веществ не равноценны, не эквивалентны. Реакция произойдет, если на 3 разрывающиеся химические связи в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ будет приходиться 3 связи в HCl , что соответствует 3HCl . Как показывает приведенное выше уравнение, равноценными (другими словами, эквивалентными) по числу связей ($n_{\text{х.св.}}$) будут $1\text{Fe}(\text{OH})_3$, 3HCl , 1FeCl_3 , 3HON . Эквивалентными будут и такие доли молекул веществ, которые соответствуют возможности образования одной химической связи. Для 1 моля сложного вещества эта доля определит 1 моль-экв.

$$1 \text{ моль} - \text{экв.} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{х.св.}}} \quad (1)$$

Масса одного моль - эквивалента сложного вещества, называемая молярной массой эквивалента, равна:

$$M_{\text{э}} = \frac{M}{n_{\text{х.св.}}} \quad (2)$$

где M – молярная масса вещества;

$n_{\text{х.св.}}$ – количество образующихся химических связей.

В рассматриваемой реакции:

$$1 \text{ моль-экв. } \text{Fe}(\text{OH})_3 = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{ОН}^-}} = \frac{1}{3} \text{ моль}$$

где n_{OH^-} - количество OH-групп в молекуле гидролиза

$$M_3(Fe(OH)_3) = \frac{M}{n_{x.св.}} = \frac{M}{n_{OH^-}} = \frac{107 \text{ г / моль}}{3} = 35,6(6) \text{ г / моль} - \text{экв.}$$

$$1 \text{ моль-экв. HCl} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{x.св.}} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{H^+}} = 1 \text{ моль}$$

где n_{H^+} - количество водорода в молекуле кислоты

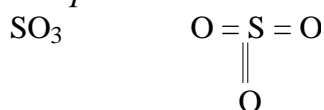
$$M_3(HCl) = \frac{M}{n_{x.св.}} = \frac{M}{n_{H^+}} = \frac{36,5 \text{ г / моль}}{1} = 36,5 \text{ г / моль} - \text{экв.}$$

Таким образом, число реакционноспособных химических связей в зависимости от состава и строения вещества можно выразить более конкретно (таблица 1):

Типы соединений	$n_{x.св.}$ равно
Кислоты	n_{H^+} - число катионов водорода
Основания	n_{OH^-} - число анионов гидроксила
Соли	$n_{kt} \cdot Z_{kt} = n_{An} \cdot Z_{An}$ n – число ионов; Z – заряд иона
Оксиды	$n_{эле.} \cdot Z_{эле.} = n_O \cdot Z_O$ n – число атомов элементов; Z – степень окисления элементов

Эквивалентными являются также элементы или группы элементов (катионы и анионы в электролитах), образующие одно вещество.

Примеры:



1S и 3O эквивалентны, так как число химических связей серы

$$n(S) \cdot B(S) = 1 \cdot 6 = 6 \quad \text{равно числу связей кислорода} \quad n(O) \cdot B(O) = 3 \cdot 2 = 6$$

где B(S) и B(O) соответственны валентности серы и кислорода

$$1 \text{ моль-экв S} = \frac{1 \text{ моль}}{B} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{x.св.}} = \frac{1}{6} \text{ моль}$$

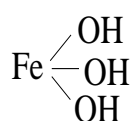
$$M_3(S) = \frac{M}{B} = \frac{M}{n_{x.св.}} = \frac{32 \text{ г / моль}}{6} = 5,3 \text{ г / моль} - \text{экв}$$

где $M_3(S)$ = молярная масса эквивалента серы

$$1 \text{ моль-экв O} = \frac{1 \text{ моль}}{B} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{x.св.}} = \frac{1}{2} \text{ моль}$$

$$M_3(O) = \frac{M}{B} = \frac{M}{n_{x.св.}} = \frac{16 \text{ г / моль}}{2} = 8 \text{ г / моль} - \text{экв}$$

2 В соединении $Fe(OH)_3$ эквивалентными будут $1Fe^{3+}$ и $3OH^-$, так как объединяют эти частицы в одно вещество общие химические связи:



$$n_{x.св.} = n_{Fe^{3+}} \cdot Z_{Fe^{3+}} = n_{OH^-} \cdot Z_{OH^-} = 3$$

Значения масс эквивалентов сложных веществ можно выразить через массы эквивалентов составляющих. Заменяя в выражении $M_{\text{э}} = \frac{M}{n_{\text{х.св.}}}$

молярную массу (M) на численно равную относительную молекулярную (M_r), молярную массу эквивалента ($M_{\text{э}}$) – на эквивалентную (Э), получим:

$$\text{Э} = \frac{Mr}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{Mr(Kt) + Mr(An)}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{Mr(Kt)}{n_{\text{х.св.}}(Kt)} + \frac{Mr(An)}{n_{\text{х.св.}}(An)} = M_{\text{э}}(Kt) + M_{\text{э}}(An)$$

где $M_{\text{э}}(Kt)$ и $Mr(An)$ – молярная масса катиона и аниона;

$n_{\text{х.св.}}(Kt)$ и $n_{\text{х.св.}}(An)$ – количество химических связей катиона и аниона;

$M_{\text{э}}(Kt)$ и $M'_{\text{э}}(An)$ – молярные массы эквивалентов катиона и аниона.

Эквивалентность реагирующих и образующихся веществ отражает закон эквивалентов, которому можно придать различные математические выражения:

$$1) n_{\text{Э},1} = n_{\text{Э},2} = n_{\text{Э},3} = \dots \quad (3)$$

$n_{\text{Э}}$ – число моль-эквивалентов

$$n_{\text{Э}} = \frac{m}{M_{\text{э}}} \quad (4)$$

$$n_{\text{Э}} = \frac{V}{V_{\text{э}}} \quad (5)$$

m – масса; V – объем; $V_{\text{э}}$ – объем одного моль-эквивалента

$$2) \frac{m_1}{M_{\text{э},1}} = \frac{m_2}{M_{\text{э},2}} \quad \text{или} \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э},1}}{M_{\text{э},2}} \quad (6)$$

$$3) \frac{m_1}{M_{\text{э},1}} = \frac{V_2}{V_{\text{э},2}} \quad \text{или} \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{M_{\text{э},1}}{V_{\text{э},2}} \quad (7)$$

Объем 1 моль-эквивалента газов имеет различные значения:

$$1 \text{ моль-экв. } H_2 = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{н}} \cdot B_{\text{н}}} = \frac{1}{2} \text{ моль}$$

1 моль H_2	22,4 л	x = 11,2 л
1 моль-экв \rightarrow 1/2 моль	x л	
$V_{\text{э}}(H_2) = \frac{V}{n_{\text{э}}} = \frac{11,2 \text{ л}}{1 \text{ моль-экв}} = 11,2$	л	
	моль – экв	

$$1 \text{ моль-экв. } O_2 = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{о}} \cdot B_{\text{о}}} = \frac{1 \text{ моль}}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4} \text{ моль}$$

1 моль O_2	22,4 л	x = 5,6 л
1 моль-экв \rightarrow 1/4 моль	x л	
$V_{\text{э}}(O_2) = \frac{V}{n_{\text{э}}} = \frac{5,6 \text{ л}}{1 \text{ моль-экв}} = 5,6$	л	
	моль – экв	

Связь между количеством вещества и его массой передается понятием молярной массой.

Молярная масса- масса 1 моля вещества, выраженная в граммах и численно равна его молекулярной массе.

Единица молярной массы- г/моль. $M = m/n$ [г/моль]

Пример. Рассчитайте массу 0,1 моль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Решение:

$$m = n \cdot M \quad M = \{M_r\} \quad M_r = \sum (n_i \cdot A_{ri})$$

$$M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{FeSO}_4) + 7 M_r(\text{H}_2\text{O}) = 56 + 32 + 4 \cdot 16 + 7 \cdot (2 \cdot 1 + 16) = 278$$

$$M = 278 \text{ г/моль}$$

$$m = 0,1 \text{ моль} \cdot 278 \text{ г/моль} = 27,8 \text{ г.}$$

Совершенно аналогично определяется эквивалентная масса.

1.2 Законы стехиометрии

Подавляющее большинство известных человечеству веществ состоит из молекул, и поэтому законы стехиометрии (количественные соотношения между элементами в соединениях) до сих пор сохраняют свое значение.

Закон постоянства состава

Каждое химическое соединение имеет один и тот же постоянный состав независимо от того, каким способом оно получено.

Этот закон был сформулирован в результате многолетнего (1801-1808) научного спора французских химиков Ж. Пруста и К Бертолле. Сейчас мы знаем, что химический состав твердых веществ даже, казалось бы, таких простых, как оксиды железа, существенно меняется в зависимости от способа получения. В то же время, молекулярные соединения строго подчиняются этому закону.

Закон Дальтона или закон кратных отношений

Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

Объемы реагирующих газов подчиняются **закону объемных отношений**, установленному Ж. Гей-Люссаком.

Объемы газов, вступающих в реакцию, относятся друг к другу, а также к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

1.3 Строение атома

Для описания положения и энергии электрона в атоме используются четыре квантовых числа.

Главное квантовое число n определяет общую энергию электрона на данной орбитали и его удаленность от ядра. Оно может принимать любые целые значения, начиная с единицы: 1, 2, 3, 4... ∞ . Под главным квантовым числом, равным ∞ , подразумевают, что атому сообщена энергия, достаточная для полного отделения электрона от ядра (ионизация атома). $N = 2n^2$ – максимальное число электронов, которое находится на каждом энергетическом уровне. Величина n определяет номер электронного слоя:

чем меньше n , тем прочнее электрон связан с ядром и тем ближе, в среднем, он находится к ядру.

Энергетические уровни представляют собой совокупность некоторых энергетических подуровней. Существование различий в энергетическом состоянии электронов отражается **побочным (орбитальным) квантовым числом l** . Это квантовое число может принимать целочисленное значение от 0 до $n-1$ ($l = 0, 1, 2 \dots n-1$). Численные значения l принято обозначать буквенными символами:

Значение l	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение	s	p	d	f	g

В этом случае говорят о s, p, d, f, g - состояниях электронов, или s, p, d, f, g - орбиталях. Орбиталь- совокупность положений электрона в атоме, т.е. область пространства, где энергетически выгоднее всего находиться электрону.

l – определяет форму электронного облака, а также орбитальный момент- момент количества движения электрона при его вращении вокруг ядра (отсюда и второе название этого квантового числа- орбитальное). Если $l = 0$ (s - орбиталь), то электронное облако имеет сферическую форму и не обладает направленностью в пространстве. При $l = 1$ (p - орбиталь) электронное облако имеет гантелеобразную форму, форму «восьмерки». При $l = 2$ (d - орбиталь) электронное облако имеет четырехлепестковую фигуру. Формы f и g электронных облаков намного сложнее. Максимальное число электронов на подуровне рассчитывается по формуле $2(2l+1)$.

Ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной. Она определяется значением третьего, так называемого **магнитного квантового числа m_l** .

m_l может принимать значения любых целых чисел. Как положительных, так и отрицательных от $-l$ до $+l$, включая 0, т.е. всего $(2l + 1)$ значений. Например, при $l = 0$, $m_l = 0$; при $l = 1$, m_l равно -1, 0, +1; при $l = 3$, m_l имеет семь значений ($2l + 1 = 2 \cdot 3 + 1 = 7$), т.е. -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3- семь различных ориентаций f электронных облаков в пространстве.

m_s – **спиновое квантовое число** определяет собственное состояние электрона, результат вращения электрона вокруг своей оси. Спиновое квантовое число может иметь два значения: $+1/2$ или $-1/2$. Итак, состояние электронов можно описать набором четырех квантовых чисел, но для объяснения строения электронных оболочек атомов нужно знать еще три основных положения : принцип Паули, правило Хунда, принцип наименьшей энергии.

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов. У которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.

Правило Хунда. При данном значении l (то есть в пределах определенного подуровня) электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным).

Принцип наименьшей энергии- правило Клечковского: в атоме каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальна (что отвечает наибольшей его связи с ядром). Энергия электрона в основном состоянии определяется главным квантовым числом n и побочным числом l , поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений $n+l$ является наименьшей (энергия электрона на подуровне $4s$ меньше, чем на подуровне $3d$, так как $n+l = 4+0=4$ для $4s$ и $n+l = 3+2=5$ для $3d$. Когда для двух подуровней суммы $n+l$ равны, сначала идет заполнение с меньшим значением n (на подуровнях $3d, 4p, 5s$ $n+l = 5$ - в этом случае происходит заполнение подуровней сначала с меньшим значением n , т.е. $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$).

Таким образом, последовательность в которой происходит заполнение электронами энергетических подуровней в атоме имеет вид:



Каждая цифра в таблице Д.И. Менделеева имеет определенный физический смысл. Поэтому характеристики и схему строения атома любого элемента можно определить по положению его в таблице.

Пример 1. Составьте схему строения атома элемента №16.

Решение. Элемент №16 – сера, химический знак S. Для элементов малых периодов главных подгрупп удобно пользоваться следующей схемой:

Таблица 2

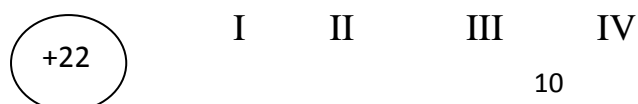
Схема строения атома серы.

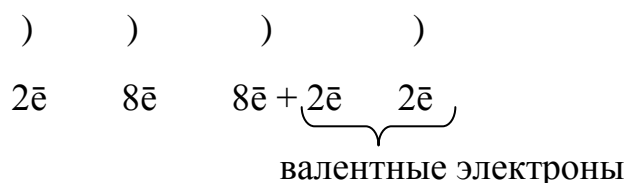
Положение элемента в таблице		Характеристики строения атома		
Порядковый номер	16	Число протонов в ядре	16	
		Заряд ядра	+16	
		Общее число электронов	16	
Номер периода	3	Число электронных слоев	3	
Номер группы	6	Число электронов на внешнем слое	6	
Подгруппа	главная	Высшая степень окисления	+6	
		Низшая степень окисления	-2	
Схема строения: ядро атома S		Электронные оболочки атома S		
<div><div>+16</div></div>		I	II	III
)))
		2ē	8ē	6ē
		валентные электроны		

Пример 2. Титан (Ti) расположен в 4 периоде четвертой группы в побочной подгруппе. Его четыре валентных электрона распределены так: 2ē – на 4-м слое, а 2ē помещен вместе с восемью имеющимися на третьем слое.

Схема строения:

ядро атома Ti электронные слои атома Ti





Контрольные вопросы

Одним из пунктов самостоятельной работы студента является подготовка к лабораторным работам, практическим занятиям, а, значит, и проработка теоретического материала. Для проведения данной работы приводятся основные вопросы по темам дисциплины.

1. Классификация неорганических соединений.
2. Номенклатура, получение и важнейшие химические свойства оксидов.
3. Номенклатура, получение и важнейшие химические свойства оснований.
4. Номенклатура, получение и важнейшие химические свойства кислот.
5. Номенклатура, получение и важнейшие химические свойства солей.
6. Фактор эквивалентности. Нахождение фактора эквивалентности и эквивалента оксидов, оснований, кислот, соли.
7. Закон эквивалентов.
8. Сложность строения атома. Различные модели строения атомов. Современная теория строения атома.
9. Квантовые числа и их физический смысл.
10. Правила заполнения электронных орбиталей. Принципы Паули и Гунда.
11. Правила заполнения электронных орбиталей. 1-е и 2-е правила Клечковского.
12. Электронное, графическое изображение электронов в атоме. Понятие спин-валентности.

Упражнения и задачи

1. Составьте электронные формулы и представьте графически размещение электронов по квантовым ячейкам для следующих элементов: углерод, скандий, кислород, ванадий, азот, титан, фтор, хром, алюминий, мышьяк, кремний, бром, фосфор, калий, сера, кальций, хлор. Проанализируйте возможности разьединения спаренных электронов при возбуждении атомов с образованием валентных электронов в соответствии с теорией спин-валентности.
2. Рассчитайте значения эквивалентных масс элемента хлора в соединениях: а) HCl, б) HClO, в) HClO₂, г) HClO₃, д) HClO₄
3. Сколько моль-эквивалентов составляют:

а) 9,9 г гидроксида цинка;	б) 34,2 г сульфата алюминия;
в) 980 г серной кислоты;	г) 12,6 г азотной кислоты.

Тесты

1. Какие электронные конфигурации в атоме реализовать невозможно:

а) $1p^2$; б) $2p^7$; в) $3s^2$; г) $3f^{12}$; д) $3d^5$; е) $4s^3$.

1) а, б, в, е;

4) а, г, д, е;

2) а, б, г, е;

5) в, г, д, е.

3) б, в, г, д;

2. Какие из электронных формул, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента, неверны:

а) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^3$; в) $1s^2 2s^2 2p^3$;

г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 4s^1$;

е) $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2$.

1) а, б, д, е;

4) б, в, г, д;

2) а, б, в, д;

5) а, в, г, е.

3) в, г, д, е;

3. Чему равно количество всех орбиталей у атома, для которого главное квантовое число n равно 4.

1) 4;

4) 30;

2) 6;

3) 9;

5) 12.

4. Сколько свободных $3d$ -орбиталей имеются в невозбужденных атомах титана и ванадия.

1) 4 и 3;

4) 4 и 2;

2) 3 и 2;

5) 3 и 5.

3) 3 и 3;

5. Сколько неспаренных электронов имеют невозбужденные атомы бора, серы и хрома.

1) 1, 4, 4;

4) 1, 2, 6;

2) 3, 2, 6;

5) 3, 2, 4.

3) 1, 6, 4;

6. Электронная формула атома некоторого элемента $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. В каком периоде и в какой группе периодической системы Д.И. Менделеева находится данный элемент.

1) 4 и II;

4) 4 и V;

2) 4 и VII;

5) 3 и VIII.

3) 3 и II;

7. Какую высшую и низшую степень окисления проявляет атом некоторого элемента, структура внешнего энергетического уровня которого $4s^2 4p^2$.

1) +2 и -4;

4) +4 и -4;

2) +2 и -2;

5) +4 и 0.

3) +4 и -2;

8. Электронная формула атома некоторого элемента $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$. Напишите формулы оксида и гидроксида этого элемента, в которых он проявляет высшую степень окисления.

1) ЭО и Э(ОН)_2 ;

4) $\text{Э}_2\text{O}_5$ и $\text{H}_3\text{ЭO}_4$;

2) $\text{Э}_2\text{O}_3$ и Э(ОН)_3 ;

5) ЭО и HЭO_3 .

9. Какой из гидроксидов является наиболее сильным основанием?

3) $\text{Fe}(\text{OH})_2$;

4) $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

5) $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

10. Структура внешнего электронного слоя атома описывается формулой $\dots 4s^2 4p^6 5s^2$. К какой группе и к какой подгруппе относится элемент?

3) 3, побочная;

4) 3,главная.

11. Внешний электронный слой элемента выражается формулой $...3s^23p^2$. Определить название элемента.

3) Si;

4) Br.

12. Назвать элемент, атом которого содержит наименьшее число неспаренных р-электронов.

3) P;

4) S.

2 Химическая термодинамика

Изучив материал, изложенный в теоретической части методического указания, обучающийся должен:

ЗНАТЬ

- основные понятия и определения, связанные с химическими системами: гомогенные и гетерогенные системы, условия существования систем;

- основные понятия и определения химической термодинамики: тепловой эффект реакции, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса;

уметь

- различать гомогенные и гетерогенные, открытые, закрытые, изолированные системы;

- пользоваться таблицами стандартных термодинамических характеристик химических веществ;

- определять на их основе направление химического процесса;

владеть

- представлениями об условиях существования систем;

- приемами вычисления термодинамических характеристик химических реакций при заданных условиях.

2.1 Основные понятия химической термодинамики

Термодинамика изучает взаимные превращения различных форм энергии.

Химическая термодинамика изучает превращение энергии в химических процессах, а также энергетические характеристики веществ.

Энергия- это мера способности тела совершать работу. Из всех форм энергии для характеристики химических процессов наиболее важное значение имеет **внутренняя энергия (U)** системы. Она складывается из энергий движения молекул, атомов, электронов и ядер, энергии межмолекулярных взаимодействий, внутриядерной энергии и других. Измерить абсолютное значение внутренней энергии невозможно, но можно непосредственно измерить величину изменения внутренней энергии (ΔU) химических процессов (в Дж):

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_1 - внутренняя энергия начального состояния системы;

U_2 – внутренняя энергия конечного состояния системы после завершения химического процесса.

Система- тело или совокупность тел, находящихся во взаимодействии и выделенных фактически или мысленно из окружающей среды. Системы бывают:

- *изолированные*, которые не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом (например, закрытый термос);
- *закрытые*, которые обмениваются с окружающей средой энергией, но не обмениваются веществом (газ, находящийся в баллоне);
- *открытые*, обменивающиеся с окружающей средой энергией, и веществом (любое биологическое тело).

Фазой называется однородная часть системы, отличающаяся от других частей по своим физико-химическим свойствам. *Гомогенная* система не имеет внутри себя поверхностей раздела, которые отделяют отдельные ее части (фазы) друг от друга (например, вода, раствор NaCl). Системы, имеющие внутри поверхности раздела фаз, называются *гетерогенными* (например, суспензия почвы в воде).

Параметры системы- физические величины, характеризующие состояние системы (объем. Давление, концентрация, теплоемкость и т.д.). параметры. Которые можно непосредственно измерить с помощью приборов, называются *основными* (температура, давление и другие). Другие параметры, которые выражаются через основные, называются *функциями состояния* (внутренняя энергия, теплоемкость и т.д.).

Процесс- изменение одного или нескольких параметров системы. Процессы бывают:

- *изотермические*, протекающие при постоянной температуре ($T = \text{const}$);
- *изобарические*, которые происходят при постоянной давлении ($p = \text{const}$);
- *изохорические*, идущие при постоянном объеме ($V = \text{const}$);
- *адиабатические*, протекающие при постоянстве внутренней энергии ($U = \text{const}$);

Энтальпия H – одна из термодинамических функций состояния системы, которая отражает меру накопленной энергии в ней при данных условиях. Энтальпию называют теплосодержанием системы. Изменение энтальпии ΔH равно тепловому эффекту химической реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$), причем единственным видом работы является работа расширения газа ($W = p \cdot \Delta V$). Если $\Delta H < 0$, процесс идет с выделением теплоты в окружающую среду (*экзотермическая реакция*), если $\Delta H > 0$, процесс идет с поглощением теплоты (*эндотермическая реакция*).

Закон Гесса. Тепловой эффект химического процесса не зависит от пути протекания, а зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.

В основе расчетов тепловых эффектов реакций лежат следующие положения.

Первое следствие из закона Гесса. Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции с вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum (v_i \Delta_f H_{298}^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i \Delta_f H_{298}^0)_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где $\Delta_r H_{298}^0$ – тепловой эффект химической реакции;

$\Delta_f H_{298}^0$ – энтальпия образования исходных веществ и продуктов реакции при стандартных условиях;

v_1, v_i – стехиометрические коэффициенты.

Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^0$ – тепловой эффект образования одного моля вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$). Стандартные теплоты образования простых веществ в стандартных состояниях и устойчивых модификациях равны нулю.

Второе следствие из закона Гесса. Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum (v_i \Delta_f H_{298}^0)_{\text{исх}} - \sum (v_1 \Delta_f H_{298}^0)_{\text{прод}}, \quad (2)$$

где $\Delta_r H_{298}^0$ – тепловой эффект химической реакции;

$\Delta_f H_{298}^0$ – энтальпия сгорания исходных веществ и продуктов реакции при стандартных условиях;

ν_1, ν_i – стехиометрические коэффициенты.

Стандартная энтальпия сгорания вещества $\Delta_c H^0_{298}$ – уменьшении энтальпии при окислении в избытке кислорода 1 моля вещества, взятого в стандартном состоянии, до конечных продуктов окисления: оксида углерода (IV), воды, азота, оксида серы (IV). Стандартные энтальпии сгорания конечных продуктов окисления равны нулю.

Энтропия S так же, как энтальпия H , является термодинамической функцией состояния системы, абсолютную величину энтропии веществ можно определить по уравнению Больцмана.

$$S = R \cdot \ln W, \quad (3)$$

где R - универсальная газовая постоянная;

W - термодинамическая вероятность состояния системы.

Термодинамическая вероятность состояния системы W – число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное микросостояние.

Так как величина S прямо пропорциональна $\ln W$, то энтропия является мерой неупорядоченности системы. Ее значение увеличивается с ростом температуры и уменьшается с ее понижением. Энтропия возрастает при переходе вещества из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, таким образом, $S(т) < S(ж) < S(г)$. Усложнение молекулы сопровождается ростом энтропии.

Так как энтропия является функцией состояния системы, то ее изменение (ΔS) в процессе химической реакции можно подсчитать, используя следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r S^0_{298} = \sum(\nu_i S^0_{298})_{\text{прод}} - \sum(\nu_1 S^0_{298})_{\text{исх}}, \quad (4)$$

где $\Delta_r S^0_{298}$ – изменение энтропии при протекании химической реакции;

ΔS^0_{298} – стандартная энтропия исходных веществ и продуктов реакции;

ν_1, ν_i – стехиометрические коэффициенты

Энергия Гиббса. При химических взаимодействиях наблюдается одновременные изменения и энтальпии, и энтропии системы, которые учитываются энергией Гиббса ΔG , поэтому ΔG – критерий, определяющий направление самопроизвольного протекания химических процессов.

Если $\Delta G < 0$ – химическая реакция возможна;

$\Delta G > 0$ – протекание реакции невозможно;

$\Delta G = 0$ – реакция находится в состоянии химического равновесия.

Стандартную энергию Гиббса реакции можно рассчитать двумя способами.

1 способ. Используют первое следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r G^0_{298} = \sum(v_i \Delta_f G^0_{298})_{\text{прод}} - \sum(v_l \Delta_f G^0_{298})_{\text{исх}}, \quad (5)$$

$\Delta_r G^0_{298}$ – изменение энергии Гиббса при протекании химической реакции;

$\Delta_f G^0_{298}$ – энергия Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции при стандартных условиях;

v_l, v_i – стехиометрические коэффициенты.

Стандартная энергия Гиббса образования $\Delta_f G^0_{298}$ – изменение энергии Гиббса при образовании одного моля вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$). стандартные значения энергий Гиббса образования простых веществ в стандартных состояниях и устойчивых модификациях равны нулю.

2 способ. Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции может быть также вычислено по уравнению:

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \cdot \Delta_r S^0_{298}, \quad (6)$$

где $\Delta_r H^0_{298}$ – изменение энтальпии химической реакции, рассчитанное по уравнению (1) или (2);

$\Delta_r S^0_{298}$, – изменение энтропии химической реакции, рассчитанное по уравнению (4);

T – температура, K.

Если пренебречь зависимостью $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ от температуры, то можно определить $T_{\text{равн}}$, т.е. температуру, при которой устанавливается равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \quad (7)$$

Прежде чем приступить к решению задач, выучите следующие основные понятия:

1) термодинамическая система, виды термодинамических систем (гомогенные, гетерогенные, открытые, закрытые, изолированные);

2) параметры термодинамической системы (экстенсивные, интенсивные);

3) термодинамические процессы (изобарные, изохорные, изотермические; обратимые и необратимые; самопроизвольные и вынужденные; экзо- и эндотермические);

- 4) внутренняя энергия, теплота, работа; первый закон термодинамики;
- 5) важнейшие функции состояния системы (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) и взаимосвязь между ними;
- 6) стандартная энтальпия образования вещества и стандартная энтальпия сгорания вещества, стандартное изменение энтальпии реакции; закон Гесса и следствия из него.

При решении задач необходимо обратить внимание на то, что:

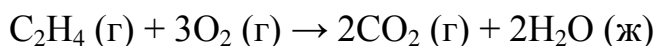
- 1) при записи термохимических (термодинамических) уравнений обязательно указывают агрегатное состояние исходных и полученных веществ, а справа указывают величину $\Delta_f H^0_{298}$;
- 2) при расчете стандартной энергии Гиббса по уравнению 7 единицы измерения величины $\Delta_f H^0$ и произведения $T \cdot \Delta_f S^0_{298}$ должны совпадать;
- 3) направление протекания самопроизвольного химического процесса можно определить по знаку изменения стандартной энергии Гиббса процесса.

2.2 Примеры решения типовых задач

Расчет стандартной энтальпии реакции по стандартным энтальпиям образования веществ.

2.1. Сколько теплоты выделится при сжигании 25 литров этилена, взятого при нормальных условиях, если известны стандартные энтальпии образования веществ.

Решение. Запишем уравнение процесса:



По условию задачи сгорает 25 литров этилена, что составляет

$$n = \frac{V_{газа}}{V_m} = \frac{25 л}{22,4 л / моль} = 1,12 моль C_2H_4$$

где $V_m = 22,4$ л/моль – мольный объем любого газа при нормальных условиях.

Используя стандартные энтальпии образования веществ, рассчитаем, какое количество теплоты выделяется при сгорании 1 моль этилена. Исходя из первого следствия из закона Гесса, стандартная энтальпия химической реакции равна сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum (v_i \Delta_f H^0_{298})_{исх} - \sum (v_l \Delta_f H^0_{298})_{прод}$$

Тепловой эффект данной реакции рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r H^0_{298} = 2 \cdot \Delta_f H^0_{298} (CO_2) + 2 \cdot \Delta_f H^0_{298} (H_2O) - \Delta_f H^0_{298} (C_2H_4) - 3 \cdot \Delta_f H^0_{298} (O_2).$$

Подставив справочные данные, получим:

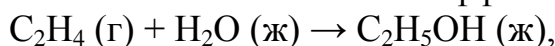
$$\Delta_r H^0_{298} = 2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-286,0) - 52,0 = -1411,0 \text{ кДж.}$$

Следовательно, при сжигании 1 моль этилена выделится 1411,0 кДж, тогда при сжигании 1,12 моль этилена $1,12 \cdot (-1411,0 \text{ кДж}) = -1580,3 \text{ кДж}$. Данная реакция является экзотермической, так как $\Delta_r H^0_{298} < 0$.

Ответ: при сжигании 25 л этилена выделится 1580,3 кДж теплоты.

Расчет стандартной энтальпии реакции по стандартным энтальпиям сгорания веществ.

2.2. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции



используя стандартные энтальпии сгорания веществ.

Решение. Согласно второму следствию из закона Гесса, стандартная энтальпия химической реакции равна сумме стандартных сгорания исходных веществ за вычетом суммы стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum (v_i \Delta_c H^0_{298})_{\text{исх}} - \sum (v_l \Delta_c H^0_{298})_{\text{прод}}$$

Тепловой эффект данной реакции рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_c H^0_{298} (\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta_c H^0_{298} (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H^0_{298} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}).$$

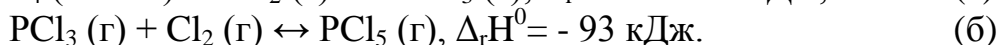
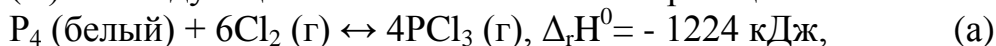
Стандартная энтальпия сгорания воды, как конечного продукта окисления, равна 0. Подставив справочные данные, получим:

$$\Delta_r H^0_{298} = -1411 + 0 - (-1368) = -43 \text{ кДж.}$$
 Данная реакция является экзотермической, так как $\Delta_r H^0 < 0$.

Ответ: $\Delta_r H^0 = -43 \text{ кДж}$.

Нахождение стандартной энтальпии образования вещества путем алгебраического суммирования уравнений на основании закона Гесса.

2.3 Вычислите стандартную энтальпию образования хлорида фосфора (V) по следующим значениям энтальпий реакций:

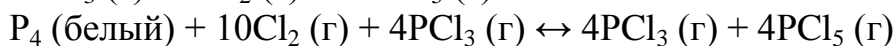
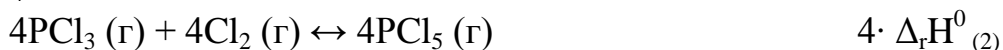


Решение. В соответствии с законом Гесса тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий. Поэтому, если энтальпия образования какого-либо вещества неизвестна, ее можно вычислить, применив обычные алгебраические действия к термохимическим уравнениям реакций.

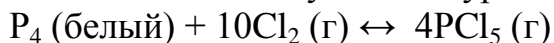
Выразим стандартную энтальпию образования хлорида фосфора (V) из простых веществ, предварительно умножив второе уравнение (б) на 4 и суммируя данные по условию уравнения:



+



и исключив из полученного уравнения $4\text{PCl}_3 (\text{г})$, получим



$\Delta_f H^0 = \Delta_f H^0_{(1)} + 4 \cdot \Delta_f H^0_{(2)}$ – количество теплоты, которое выделяется при образовании 4 молей PCl_5 (г). Тогда стандартная энтальпия образования 1 моля хлорида фосфора (V) равна
 $\Delta_f H^0 (PCl_5) = \Delta_f H^0 / 4 = [\Delta_f H^0_{(1)} + 4 \cdot \Delta_f H^0_{(2)}] / 4 = [-1221 + 4 \cdot (-93)] / 4 = -399$ кДж/моль.

Ответ: $\Delta_f H^0 PCl_5 = -399$ кДж/моль.

Определение знака изменения энтропии при протекании химической реакции.

2.4 Предскажите знак изменения энтропии с следующих реакций:

- а) $N_2 (г) + 3H_2 (г) \rightarrow 2NH_3 (г)$;
- б) $C (т) + H_2O (г) \rightarrow CO_2 (г) + H_2(г)$;
- в) $C_6H_{12}O_6 (к) \rightarrow 2C_2H_5OH (ж) + 2 CO_2 (г)$.

Решение. Энтропия является мерой неупорядоченности системы, поэтому энтропия возрастает при переходе вещества из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное: $S (т) < S (ж) < S (г)$. В химических реакциях, идущих с участием газообразных веществ, энтропия реакции всегда положительна ($\Delta_r S^0 > 0$), если в результате процесса возрастает число молей газообразных веществ. Если число молей газообразных веществ уменьшается, энтропия отрицательна ($\Delta_r S^0 < 0$). Нетрудно увидеть, что в реакции (а) число молей газообразных веществ уменьшается от 4 до 2, поэтому $\Delta_r S^0 < 0$. В реакции (б) число молей газообразных веществ возрастает, поэтому $\Delta_r S^0 > 0$. В реакции (в) из вещества, находящегося в кристаллическом состоянии, образуется 2 моль газа, поэтому $\Delta_r S^0 > 0$.

Ответ: а) $\Delta_r S^0 < 0$; б) $\Delta_r S^0 > 0$; в) $\Delta_r S^0 > 0$.

Расчет изменения стандартной энергии Гиббса:

- по стандартным значениям энергии Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции;

- по величинам стандартной энтальпии и стандартной энтропии реакции.

Расчет температуры равновероятного протекания прямого и обратного процесса.

2.5 Для реакции $CH_4 (г) + 2H_2O (г) \rightarrow CO_2 (г) + 4H_2 (г)$ рассчитайте двумя способами стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении при этой температуре? Определите температуру, при которой наступит химическое равновесие.

Решение. Сначала выпишем, $\Delta_f H^0_{298}$, S^0_{298} , $\Delta_f G^0_{298}$ для исходных веществ и продуктов реакции (таблица 3).

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , кДж/моль	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль
$CH_4 (г)$	-74,8	186,0	-50,70
$H_2O (г)$	-241,82	188,7	-228,61
$CO_2 (г)$	-393,5	214,0	-394,4
$H_2 (г)$	0	131,0	0

Энергия Гиббса можно вычислить двумя способами.

1. Согласно следствию из закона Гесса, стандартная энергия Гиббса химической реакции равна сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r G^0_{298} = \sum(v_j \Delta_f G^0_{298})_{\text{прод}} - \sum(v_j \Delta_f G^0_{298})_{\text{исх}}.$$

Энергия Гиббса данной реакции рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_f G^0_{298}(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta_f G^0_{298}(\text{H}_2) - \Delta_f G^0_{298}(\text{CH}_4) - 2 \cdot \Delta_f G^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= -394,4 + 4 \cdot 0 - (-50,70) - 2 \cdot (-228,61) = 113,52 \text{ кДж}.$$

2. Изменение стандартной энергии Гиббса можно вычислить по уравнению

$$(6) \Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \cdot \Delta_r S^0_{298},$$

$$\text{где } \Delta_r H^0_{298} = \sum(v_j \Delta_f H^0_{298})_{\text{прод}} - \sum(v_j \Delta_f H^0_{298})_{\text{исх}}.$$

$$\Delta_r S^0_{298} = \sum(v_j \Delta_f S^0_{298})_{\text{прод}} - \sum(v_j \Delta_f S^0_{298})_{\text{исх}}.$$

Найдем стандартную энтальпию химической реакции:

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta_f H^0_{298}(\text{H}_2) - \Delta_f H^0_{298}(\text{CH}_4) - 2 \cdot \Delta_f H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= -393,5 + 4 \cdot 131,0 - (-74,8) - 2 \cdot (-241,82) = 164,94 \text{ кДж}.$$

Найдем стандартную энтропию химической реакции:

$$\Delta_r S^0_{298} = S^0_{298}(\text{CO}_2) + 4 \cdot S^0_{298}(\text{H}_2) - S^0_{298}(\text{CH}_4) - 2 \cdot S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 214,0 + 4 \cdot 131,0 - 186,0 - 2 \cdot 188,7 = 174,6 \text{ Дж/К} = 174,6 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К}.$$

Полученные значения стандартной энтальпии и энтропии химической реакции подставим в уравнение

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \cdot \Delta_r S^0_{298} = 164,94 - 298 \cdot 174,6 \cdot 10^{-3} = 112,91 \text{ кДж}.$$

Для данной химической реакции $\Delta_r G^0_{298} > 0$, следовательно при 298 К самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении невозможно.

В состоянии химического равновесия $\Delta_r G^0_{298} = 0$, поэтому

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \cdot \Delta_r S^0_{298} = 0 \text{ или } \Delta_r H^0_{298} = T \cdot \Delta_r S^0_{298}, \text{ откуда}$$

$$T_{\text{равн}} = \Delta_r H^0_{298} / \Delta_r S^0_{298} = 164,94 / 0,17446 = 944,7 \text{ К}.$$

Ответ: $\Delta_r G^0_{298} = 113,52 \text{ кДж}$, невозможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении при 298 К, $T_{\text{равн}} = 944,7 \text{ К}$.

Контрольные вопросы

1. Химическая термодинамика. Элементы термодинамики и предмет термодинамики.
2. Основные понятия термодинамики и возможность самопроизвольного протекания химической реакции. Энтропия.
3. Функции состояния. Уравнения Гиббса. Температура равновесия.
4. Тепловые эффекты химических реакций и их расчеты. Термохимическое уравнение реакции. Закон Гесса и следствия из него.

Упражнения и задачи

Обратите внимание на то, что при расчете стандартной энергии Гиббса единицы измерения ΔH и $T\Delta S$ должны совпадать.

1. Термодинамические характеристики веществ, участвующих в реакции: $\text{BaO (к)} + \text{CO}_2 \text{ (г)} = \text{BaCO}_3 \text{ (к)}$ даны ниже

Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К
----------	-------------------------------	-------------------------

BaO (к)	-556,6	70,3
CO ₂ (г)	-393,5	213,6
BaCO ₃ (к)	-1202	112,1

1. Возможна ли реакция при стандартных условиях?
2. Рассчитать температуру, при которой реакция находится в равновесии.

2. Для реакции $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{ж}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COH} (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ рассчитайте двумя способами стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении при этой температуре? Определите температуру, при которой наступит химическое равновесие.

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль К	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль
H ₂ O ₂ (ж)	-187,8	109,6	-120,4
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,7	160,7	-174,76
CH ₃ COH (г)	-166,6	250	-129
H ₂ O (ж)	-285,84	70,08	-237,2

Тесты

1. К функциям состояния не относится:
 - 1) внутренняя энергия U ;
 - 2) энтальпия H ;
 - 3) энтропия S ;
 - 4) работа A .
2. . Химическая реакция $2\text{S}(\text{к}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{г})$, для которой тепловой эффект равен $\Delta_r H^\circ = -790$ кДж, относится к:
 - 1) эндотермичеком;
 - 2) экзотермическим;
 - 3) изотермическим;
 - 4) изобарным реакциям.
3. Если для химической реакции $\Delta H > 0$, то она:
 - 1) экзотермическая;
 - 2) эндотермическая;
 - 3) экзергоническая;
 - 4) эндергоническая.
4. Согласно термохимическому уравнению $2\text{NO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2 (\text{г}) + 113,7$ кДж при образовании 1 моль NO₂
 - 1) выделяется 113,7 кДж теплоты;
 - 2) поглощается 56,9 кДж теплоты;
 - 3) выделяется 56,9 кДж теплоты;
 - 4) поглощается 113,7 кДж теплоты.

5. Известны энтальпии образования реагирующих веществ. Тогда тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях рассчитывается следующим образом:

- 1) $\Delta_r H^\circ_{298} = \sum (\nu_j \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{исх}};$
- 2) $\Delta_r H^\circ_{298} = \sum (\nu_j \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{исх}} - \sum (\nu_i \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{прод}};$
- 3) $\Delta_r H^\circ_{298} = \sum (\Delta_f H^\circ_{298})_{\text{прод}} - \sum (\Delta_f H^\circ_{298})_{\text{исх}};$
- 4) $\Delta_r H^\circ_{298} = \sum (\Delta_f H^\circ_{298})_{\text{исх}} - \sum (\Delta_f H^\circ_{298})_{\text{прод}}.$

6. Известны энтальпии сгорания реагирующих веществ. Тогда тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях рассчитывается следующим образом:

- 1) $\Delta_r H^\circ_{298} = \sum (\nu_i \Delta_c H^\circ_{298})_{\text{исх}} - \sum (\nu_j \Delta_c H^\circ_{298})_{\text{прод}};$
- 2) $\Delta_r H^\circ_{298} = \sum (\nu_i \Delta_c H^\circ_{298})_{\text{прод}} - \sum (\nu_j \Delta_c H^\circ_{298})_{\text{исх}};$
- 3) $\Delta_r H^\circ_{298} = \sum (\Delta_c H^\circ_{298})_{\text{исх}} - \sum (\Delta_c H^\circ_{298})_{\text{прод}};$
- 4) $\Delta_r H^\circ_{298} = \sum (\Delta_c H^\circ_{298})_{\text{прод}} - \sum (\Delta_c H^\circ_{298})_{\text{исх}}.$

7. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} (\text{ж})$. Для ответа используйте значения стандартных энтальпий сгорания веществ:

Вещество	$\Delta_c H^\circ_{298}$, кДж/моль
$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж})$	-3268
$\text{H}_2 (\text{г})$	-286
$\text{C}_6\text{H}_{12} (\text{ж})$	-3920

- 1) $\Delta_r H^\circ = -206$ кДж;
 - 2) $\Delta_r H^\circ = 206$ кДж;
 - 3) $\Delta_r H^\circ = 368$ кДж;
 - 4) $\Delta_r H^\circ = -366$ кДж.
8. Укажите верное соотношение:
- 1) $S (\text{т}) < S (\text{ж}) < S (\text{г});$
 - 2) $S (\text{ж}) < S (\text{т}) < S (\text{г});$
 - 3) $S (\text{г}) < S (\text{ж}) < S (\text{т});$
 - 4) $S (\text{т}) < S (\text{г}) < S (\text{ж}).$

3 Химическая кинетика

Изучив материал, изложенный в теоретической части методического указания, обучающийся должен:

знать

- определения понятий: скорость и механизм химической реакции, энергия активации, цепная реакция, реакция в растворе, гетерогенная реакция, гомогенный и гетерогенный катализ;

- закон действующих масс;

- правило Вант-Гоффа;

уметь

-составлять кинетическое уравнение реакции;

владеть

- представлениями о влиянии температуры, концентрации на скорость реакций.

3.1 Понятие о скорости и механизме химической реакции

Химическая кинетика- учение о скорости и механизме химической реакции, а также о факторах (концентрации, температуре, давлении, катализаторах и т.д.), влияющих на скорость химической реакции.

Различают кинетику гомогенных реакций, протекающих равномерно во всем объеме, заполненном веществами, и кинетику гетерогенных реакций, протекающих только на некоторых пограничных поверхностях- на границе раздела фаз. *Скорость химических реакций* определяется по изменению концентрации либо одного из исходных веществ, либо одного из продуктов реакции в единицу времени. Средняя скорость реакции вычисляется по формуле:

$$V_{\text{ср}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

где C_1 начальная концентрация вещества, выраженная в молях на литр, в момент времени t_1 .

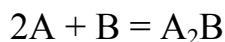
C_2 его концентрация к моменту времени t_2 .

Скорость реакции зависит от концентрации и природы реагирующих веществ, температуры, катализаторов и других факторов.

3.2 Влияние концентрации на скорость химической реакции.

Закон действующих масс

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается **законом действующих масс (ЗДМ)**: скорость химической реакции при постоянном объеме и температуре в каждый момент времени пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам. Для реакции, представленной в общем виде:



ЭДМ в математической форме записывается в виде кинетического уравнения:

$$V = K \cdot C_A^2 \cdot C_B, \quad (2)$$

где K - константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ, температуры, катализаторов и т.д. и не зависящая от концентрации веществ.

Для гомогенных реакций в кинетическом уравнении учитываются концентрации всех реагирующих веществ, для гетерогенных- только концентрации жидких и газообразных веществ.

3.3 Влияние температуры на скорость химической реакции

Скорость химической реакции может измениться не только при изменении концентрации реагирующих веществ, но и при изменении

константы скорости реакции (уравнение (2)). Последняя зависит от температуры. Количественно влияние температуры на константу скорости реакции можно приблизительно оценить величиной температурного коэффициента γ , изменяющегося в пределах от 2 до 4. При повышении температуры на 10°C константа скорости реакции, а, следовательно, пропорциональная ей величина скорости реакции, при одинаковых начальных концентрациях реагирующих веществ. Возрастает в 2-4 раза (*правило Вант-Гоффа*):

$$\frac{k_{t+10}}{k_1} = \gamma \quad \text{или} \quad \frac{V_{t+10}}{V_1} = \gamma$$

где k_t – константа скорости реакции при температуре $t^\circ\text{C}$ и соответствующая ей скорость реакции V_t ;

k_{t+10} – константа скорости реакции при температуре $t + 10^\circ\text{C}$ и соответствующая ей скорость реакции V_{t+10} ;

При повышении температуры на 10 градусов. Например, при $t_2 = t_1 + 10^\circ$ изменение скорости реакции можно записать следующим образом:

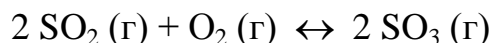
$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^n$$

где V_{t_1} – скорость реакции при температуре t_1 .

V_{t_2} – скорость реакции при температуре $t + 10^\circ\text{C}$.

3.4 Примеры решения типовых задач

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе:



если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действия масс, скорости прямой и обратной реакции до изменения объема $V_{\text{пр}} = k \cdot a^2 \cdot b$; $V_{\text{обр}} = k_1 \cdot c^2$.

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$; $[\text{SO}_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости V прямой и обратной реакции:

$$V'_{\text{пр}} = k(3a)^2 \cdot (3b) = 27 k \cdot a^2 \cdot b; \quad V'_{\text{обр}} = k_1 (3c)^2 = 9 k_1 c^2. \quad \text{Отсюда:}$$

$$\frac{V'_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}} = \frac{27 k a^2 b}{k a^2 b} = 27; \quad \frac{V'_{\text{обр}}}{V_{\text{обр}}} = \frac{9 k_1 c^2}{k_1 c^2} = 9$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной - только в девять раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

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

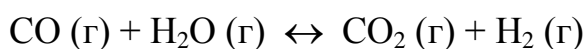
Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры

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

определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле:

Следовательно, скорость реакции V_{T_2} , при температуре 70° С больше скорости реакции V_{T_1} , при температуре 30° С в 16 раз.

Пример 3. Константа равновесия гомогенной системы:



при 850° С равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации: $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 3$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 2$ моль/л.

Решение. При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$V_{\text{пр}} = k_1[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]; \quad V_{\text{обр}} = k_2[\text{CO}_2][\text{H}_2];$$

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение K_p входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрации $[\text{CO}_2]_p = x$ моль/л. Согласно уравнению системы, число молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. По столько же молей (x моль/л) CO и H_2O расходуется для образования по x молей CO_2 и H_2 . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ:

$$[\text{CO}_2]_p = [\text{H}_2]_p = x \text{ моль/л}; \quad [\text{CO}]_p = (3 - x) \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = (2 - x) \text{ моль/л}.$$

Зная константу равновесия, находим значение x , а затем исходные концентрации всех веществ:

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)};$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2, \quad 5x = 6, \quad x = 1,2 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

$$[\text{CO}_2]_p = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2]_p = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}]_p = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л.}$$

Контрольные вопросы

1. Химическая кинетика. Основные понятия. Скорость химической реакции. Выражение для скорости химической реакции.
2. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции. Закон действующих масс.
3. Выражения для константы скоростей реакций первого и второго порядков. Размерность констант.
4. Молекулярность и порядок химической реакции. Физический смысл константы скорости реакции первого порядка.
5. Влияние различных факторов на скорость химической реакции. Уравнение Вант-Гоффа.

Упражнения и задачи

1. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если изменить температуру со 190°C до 220°C , $\gamma = 2$?
2. Во сколько раз изменится скорость реакции, если изменить температуру с 10° до -20°C , $\gamma = 3$?
3. Написать кинетическое уравнение для реакций:
а) $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$
б) $\text{Ti}(\text{тв}) + 2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{TiCl}_4(\text{г})$

Тесты

1. Для химической реакции $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$ скорость реакции равна:
1) $\nu = k \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}}$;
2) $\nu = k \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}}^b$;
3) $\nu = k \cdot c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b$;
4) $\nu = c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b$.
2. Какой из факторов не оказывает влияния на скорость химической реакции в растворах?

- 1) концентрация веществ;
- 2) использование катализатора;
- 3) использование ингибитора;
- 4) объем реакционного сосуда.

3. Правило Вант –Гоффа: при увеличении температуры на 10° скорость реакции возрастает в _____ раза.

4. Во сколько раз возрастет скорость реакции, если изменить температуру с 190°C до 220°C , а температурный коэффициент реакции равен 2?

- 1) в 2 раза;
- 2) в 8 раз;
- 3) в 4 раза;
- 4) в 20 раз

5. Уравнение Аррениуса имеет вид:

- 1) $v = c_A^a \cdot c_B^b$;
- 2) $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$;
- 3) $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$;
- 4) $\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{M^{n+}}$.

5. На рисунке 1 представлена энергетическая диаграмма :

- 1) экзотермической реакции;
- 2) эндотермической реакции;
- 3) каталитической реакции;
- 4) любой реакции.

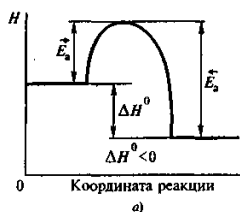


Рисунок 1.

6. На рисунке 2 представлена энергетическая диаграмма :

- 1) экзотермической реакции;
- 2) эндотермической реакции;
- 3) каталитической реакции;
- 4) любой реакции.



Рисунок 2.

4 Химическое равновесие

Изучив материал, изложенный в теоретической части методического указания, обучающийся должен:

знать

- что такое обратимые и необратимые химические реакции, химическое равновесие, константа химического равновесия, смещение химического равновесия;

- принцип Ле-Шателье;

уметь

- вычислять значение константы равновесия;

- вычислять равновесные концентрации;

владеть

- общими принципами смещения химического равновесия при изменении условий.

Реакции, которые при одной и той же температуре в зависимости от соотношения реагентов могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении, называются **обратимыми**. Вследствие обратимости реакции не доходят до конца. В ходе таких реакций концентрации исходных веществ уменьшаются, а вместе с этим уменьшается и скорость прямой реакции $V_{\text{пр}}$. Одновременно растут концентрации продуктов реакции, и скорость обратной реакции возрастает $V_{\text{обр}}$. Все это приводит к тому, что разность скоростей прямой и обратной реакции уменьшается и падает до нуля. А в последнем случае скорости прямой $V_{\text{пр}}$ и обратной $V_{\text{обр}}$ реакций становятся одинаковыми:

$$V_{\text{пр}} - V_{\text{обр}} = 0; V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$$

Подобное состояние системы соответствует химическому равновесию. В указанных условиях концентрации реагирующих веществ становятся вполне определенными и постоянными во времени и называются равновесными.

Принцип Ле-Шателье

Направление, в котором смещается равновесие, определяется **принципом Ле-Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, которое ослабляет внешнее воздействие.

Пример: реакция синтеза аммиака.

Прямая реакция является экзотермической и идет с уменьшением объема: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3 - \Delta H$

Если увеличить концентрацию азота, то ускорится та реакция, в которой данное вещество расходуется (концентрация азота $\uparrow \rightarrow$).

Если повысить температуру системы, то ускорится эндотермическая (обратная) реакция ($\Delta H > 0$, $t \uparrow \leftarrow$), при понижении температуры равновесие смещается в сторону экзотермического процесса ($\Delta H < 0$, $t \downarrow \rightarrow$).

Поскольку в реакции участвуют газы, то повышение давления ускоряет ту реакцию, которая ведет к уменьшению числа молей газообразных веществ, т.е. уменьшению объема газов и общего давления ($p \uparrow \rightarrow$).

Катализаторы не смещают равновесия реакции. Катализаторы могут ускорять наступление химического равновесия. Но не влияют на константу

равновесия. Катализатор одновременно увеличивает скорости прямой и обратной химических реакций.

Таким образом, для увеличения выхода аммиака можно:

- увеличить концентрацию азота и водорода и уменьшить концентрацию аммиака;
- понизить температуру;
- повысить давление;
- использовать катализатор (для увеличения скорости достижения состояния равновесия).

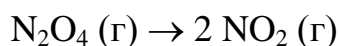
Контрольные вопросы

1. Дайте определения обратимой химической реакции и химического равновесия.
2. Дайте вывод константы химического равновесия. От каких параметров она зависит?
3. Дайте формулировку принципа Ле-Шателье. Приведите пример обратимой химической реакции. Объясните, как интенсивность различных параметров может влиять на смещение равновесия реакции.

Упражнения и задачи

1. Вычислить величину константы равновесия для реакции:
$$2P (г) + 3Cl_2 (г) \leftrightarrow 2 PCl_3(г);$$
если равновесные концентрации равны $[P] = 2$; $[Cl_2] = 1$; $[PCl_3] = 3$.
2. Куда сместится равновесие в системе:
$$2HCN (г) + O_2 (г) \leftrightarrow 2HCNO (г) + Q;$$
при: а) понижении давления;
б) повышении температуры?
3. В направлении какого процесса сместится равновесие системы
$$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3; \Delta H < 0$$
при а) возрастании концентрации SO_2 ; б) снижении температуры; в) повышении давления; г) внесении катализатора? Составьте выражение константы химического равновесия для этой системы.
4. Вычислить величину константы равновесия K_p для реакции:
$$4HCl (г) + O_2 (г) \rightarrow 2H_2O (г) + 2Cl_2 (г),$$
если равновесные концентрации равны $[HCl] = 1$; $[O_2] = 2$; $[H_2O] = 3$; $[Cl_2] = 4$.

Как изменится скорость прямой реакции, если концентрацию HCl увеличить в 5 раз?
5. В какую сторону сместится равновесие системы при понижении давления и почему?



Тесты

1. Для химической реакции $2\text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ константа равновесия равна:

1) $K = \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2}$;

2) $K = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$;

3) $K = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]}$;

4) $K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{O}_2]}$.

2. Для химической реакции $\text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{MgCO}_3(\text{к})$ константа равновесия равна:

1) $K = \frac{[\text{MgCO}_3]}{[\text{MgO}] \cdot [\text{CO}_2]}$;

2) $K = \frac{[\text{MgO}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{MgCO}_3]}$;

3) $K = \frac{1}{[\text{CO}_2]}$;

4) $K = [\text{CO}_2]$.

3. В какую сторону будет смещено равновесие химической реакции $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при повышении давления?

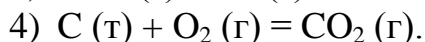
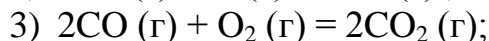
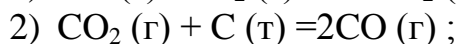
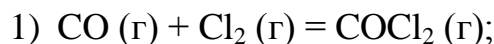
1) в сторону продуктов реакции;

2) в сторону исходных веществ;

3) давление не влияет на химическое равновесие;

4) нет верного ответа.

4. При увеличении давления химическое равновесие не смещается в системе:



5. Возможно ли с помощью катализатора повлиять на состояние химического равновесия?

1) да, катализатор смещает химическое равновесие в сторону продуктов реакции;

2) да, катализатор смещает химическое равновесие в сторону исходных веществ;

3) катализатор не влияет на смещение химического равновесия;

4) нет верного ответа.

5 Растворы

Изучив материал, изложенный в теоретической части методического указания, обучающийся должен:

знать

- определение растворов как гомогенных систем;

- способы выражения состава растворов (массовая доля, молярная, эквивалентная концентрации, титр раствора);
- основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса и сольватной теории Менделеева;
- определение водородного показателя и как он характеризует кислотность раствора;

уметь

- решать задачи на способы выражения состава растворов;
- привести примеры ступенчатой диссоциации многоосновных кислот и многоосновных оснований;
- составлять выражения констант диссоциации, рассчитывать степень диссоциации;
- составлять выражения ПР, рассчитывать растворимость;
- решать задачи на водородный показатель;
- составлять ионные и молекулярные уравнения гидролиза, делать заключения о кислотности среды, условиях смещения равновесия;

владеть

- методами приготовления растворов;
- способами решения задач по теме «Растворы»;
- способом экспериментального изучения электрической проводимости растворов электролитов и влияния на нее различных факторов;
- способами составления уравнений гидролиза солей.

5.1 Растворы. Способы выражения состава растворов

Растворами называются твердые, жидкие или газообразные гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов.

Растворителем считается вещество, агрегатное состояние которого совпадает с таковым для раствора. Если агрегатное состояние всех компонентов раствора одинаково, то растворителем считается вещество, которого больше. Исключение составляет вода, которая всегда считается растворителем.

Содержание растворенного вещества (р.в.) в растворе (р-р) можно выразить либо безразмерными единицами – долями или процентами, либо величинами размерными – концентрациями.

В таблице 4 приведены некоторые способы выражения состава растворов:

Способ выражения содержания р.в. в р-ре	Обозначения и единицы измерения		Математические выражения	Размерности
	р.в.	р-ра		
Массовая доля, ω	m-масса (г, кг...)	m=100 единиц массы (г, кг...)	$\omega = \frac{m_{p.в.}}{m_{p-ра}} \cdot 100\% \text{ или}$ $\omega = \frac{m_{p.в.}}{m_{p-ра}}$	% -

Молярная концентрация или молярность, C_M	n_M – число молей	$V=1\text{ л}$	$C_M = \frac{n_M}{V_{(л)}} = \frac{m}{M \cdot V_{(л)}}$ $C_M = \frac{m \cdot 1000(\text{мл} / \text{л})}{M \cdot V(\text{мл})}$ M – молярная масса, г/моль	$\frac{\text{моль}}{\text{л}} \leftrightarrow M$
Эквивалентная концентрация или нормальность C_N, N	n_z -число моль-эквивалентов	$V=1\text{ л}$	$C_N = \frac{n_z}{V_{(л)}} = \frac{m}{M_z \cdot V_{(л)}}$ $C_N = \frac{m \cdot 1000(\text{мл} / \text{л})}{M_z \cdot V(\text{мл})}$ M_z – молярная масса эквивалента; г/моль-экв.	$\frac{\text{моль-экв}}{\text{л}} \leftrightarrow$
Титр, T	m -масса, г	$V=1\text{ мл}$	$T = \frac{m_{p.v.}}{V_{p-pa(\text{мл})}}$	$\frac{\text{г}}{\text{мл}}$

Пример 1. Вычислите: а) массовую долю вещества в процентах ($C\%$); б) молярную (C_M); в) молярную концентрацию эквивалентов (C_N); г) молярную (C_M) концентрации раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 мл воды, если плотность его 1,031 г/мл. Чему равен титр T этого раствора?

Решение: а) массовая доля вещества в процентах показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как массу 282 мл воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора

$$\begin{array}{l} 300 \text{ г} - 100\% \\ 18 \text{ г} - C\% \end{array} \quad C\% = \frac{100 \cdot 18}{300} = 6\%$$

$18 + 282 = 300$ г и, следовательно,

б) мольно-объемная концентрация, или молярность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Масса 1 л

$$\begin{array}{l} 300 \text{ г} - 18 \text{ г} \\ 1031 \text{ г} - x \end{array} \quad x = \frac{1031 \cdot 18}{300} = 61,86 \text{ г}$$

раствора 1031 г. Массу кислоты в литре раствора находим из соотношения:

Молярность раствора получим делением числа граммов H_3PO_4 в 1 л раствора на мольную массу H_3PO_4 (98 г/моль):

$$C_M = 61,86 / 98 = 0,63 \text{ М};$$

в) молярная концентрация эквивалента, или нормальность, показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Так как эквивалентная масса $H_3PO_4 = M/3 = 98/3 = 32,66$ г/моль, то $C_H = 61,86/32,66 = 1,89$ н;

г) мольно-массовая концентрация, или моляльность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 100 г растворителя. Массу

$$\frac{282 \text{ г} - 18 \text{ г}}{1000 \text{ г} - x} \quad x = \frac{1000 \cdot 18}{282} = 68,83 \text{ г}$$

H_3PO_4 в 1000 г растворителя находим из соотношения:

Отсюда $C_m = 68,83/98 = 0,65$ м

Титром раствора называется число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Так как в 1 л раствора содержится 61,86 г кислоты, то $T = 61,86/1000 = 0,06186$ г/мл.

Зная нормальность раствора и эквивалентную массу ($m_э$) растворенного вещества, титр легко найти по формуле:

$$T = C_H m_э/1000 \quad (1)$$

Пример 2. На нейтрализацию 50 мл раствора кислоты израсходовано 25 мл 0,5 н раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

Решение. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных соотношениях, то растворы равной нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, т. е.

$$V_1/V_2 = C_{H2}/C_{H1} \text{ или } V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2} \quad (2)$$

$$50 C_{H1} = 25 \cdot 0,5, \text{ откуда } C_{H1} = 25 \cdot 0,5/50 = 0,25 \text{ н.}$$

Пример 3. К 1 л 10%-ного раствора КОН (пл. 1,092 г/мл) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора КОН (пл. 1,045 г/мл). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Масса 1 л 10%-ного раствора КОН 1092 г. В этом растворе содержится $1092 \cdot 10/100 = 109,2$ г КОН. Масса 0,5 л 5%-ного раствора $1045 \cdot 0,5 = 522,5$ г. В этом растворе содержится $522,5 \cdot 5/100 = 26,125$ г КОН.

В общем объеме полученного раствора (2 л) содержание КОН составляет $109,2 + 26,125 = 135,325$ г. Отсюда молярность этого раствора $C_m = 135,325/2 \cdot 56,1 = 1,2$ М, где 56,1 г/моль - молярная масса КОН.

Пример 4. Какой объем 96%-ной кислоты плотностью 1,84 г/мл потребуется для приготовления 3 л 0,4 н раствора?

Решение. Эквивалентная масса H_2SO_4 - $M/2 = 98,08/2 = 49,04$ г/моль. Для приготовления 3 л 0,4 н раствора требуется $49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848$ г H_2SO_4 . Масса 1 мл 96%-ной серной кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится $1,84 \cdot 96/100 = 1,766$ г H_2SO_4 .

Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н раствора надо взять $58,848 : 1,766 = 33,32$ мл этой кислоты.

5.2 Растворы электролитов

Теория электролитической диссоциации

Исследование свойств разбавленных растворов многочисленных веществ показало, что все вещества можно разделить на две группы:

- 1) растворы веществ, свойства которых описываются уравнением Вант – Гоффа и законами Рауля;
- 2) растворы веществ, свойства которых не подчиняются этим уравнениям, поэтому для описания свойств этих растворов в уравнения Вант – Гоффа и законов Рауля вводится поправочный коэффициент i – изотонический коэффициент

$$\Delta p = i \cdot p_0 x, \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{э}} \cdot C_{\text{м}}, \Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м}}, \pi = i C_{\text{м}} RT$$

Вант – Гофф установил, что i изотонический коэффициент зависит от природы растворенного вещества и иногда от концентрации

Растворы этих веществ проводят электрический ток и эти вещества называли электролитами (Фарадей, 1884 год).

В 1883 – 1887 гг. шведский ученый Сванте Аррениус создал *теорию электролитической диссоциации*. Согласно этой теории в растворах этих веществ протекает *электролитическая диссоциация* – процесс распада молекул вещества в растворе на ионы под действием молекул растворителя с образованием заряженных частиц катионов (+) и анионов (–).

Взаимодействие между молекулами и ионами растворяемого вещества и молекулами растворителя (сольватация) имеет сложный характер и состоит из нескольких стадий, которые протекают одновременно или последовательно: молекулярная диссоциация, образование сольватов, ионизация и электролитическая диссоциация. В зависимости от типа растворяющихся веществ число стадий может изменяться.

В случае растворов неэлектролитов процесс сольватации останавливается на стадии образования сольватированной молекулы:



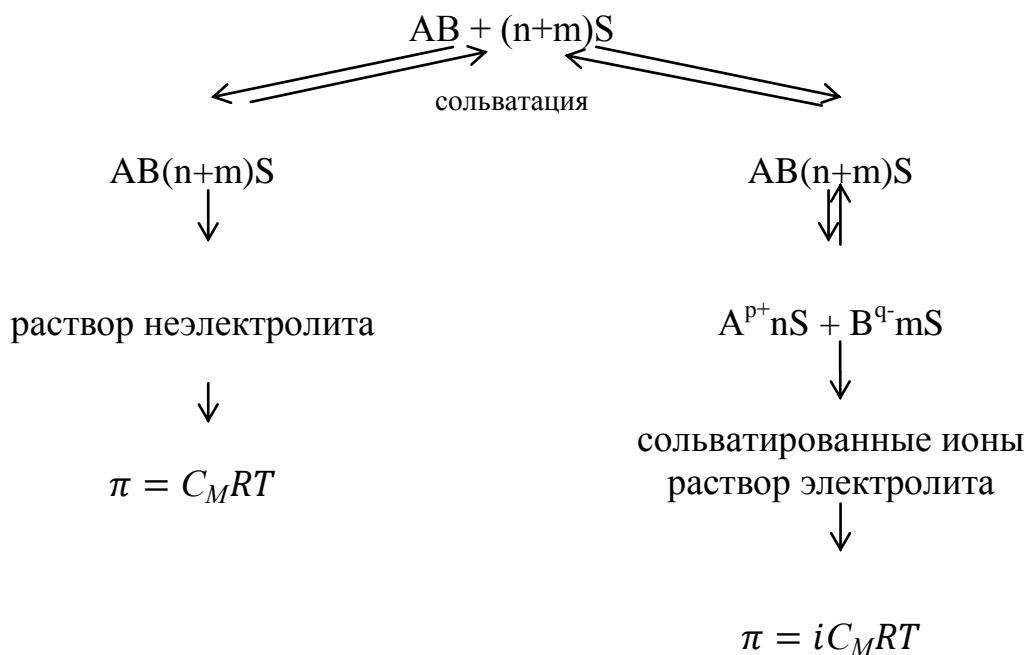
где $(n+m)S$ – $(n+m)$ молекул растворителя S .

Поэтому в растворе отсутствуют ионы, и раствор не обладает ионной проводимостью.

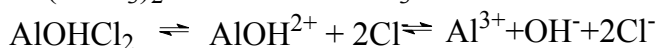
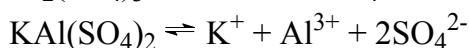
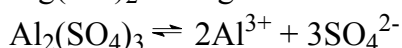
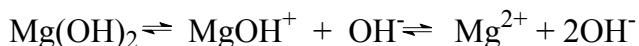
Если образующийся сольват диссоциирует на сольватированные ионы:



то в растворе протекает *электролитическая диссоциация* и система относится к растворам электролитов. Итак,



Примеры:



Поскольку в результате электролитической диссоциации в растворах электролитов увеличивается число частиц, то *изотонический коэффициент* учитывает увеличение числа частиц в результате протекания электролитической диссоциации.

Некоторые электролиты диссоциируют не полностью. *Степень диссоциации* является количественной характеристикой электролитической диссоциации, показывает, какая доля молекул подверглась электролитической диссоциации

$$\alpha = \frac{N_i}{N},$$

где N_i – число молекул растворенного вещества, распавшихся на ионы,
 N – общее число молекул растворенного вещества.

Степень диссоциации определяет силу электролита.

Если $\alpha < 2\%$, то электролит слабый.

Если $2\% < \alpha < 30\%$, то электролит средней силы.

Если $\alpha > 30\%$, то сильный электролит.

Сильные электролиты:

- многие минеральные кислоты: HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HClO_3 , HMnO_4 ;
- основания щелочных и щелочноземельных металлов;
- почти все растворимые соли (исключения: HgCl_2 , CdCl_2 , CdI_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и некоторые другие);

Слабые электролиты:

- некоторые минеральные кислоты: H_2CO_3 , H_2S , H_2SO_3 , HNO_2 , HClO ;
- органические кислоты;
- H_2O ;
- NH_4OH , основания большинства металлов (кроме щелочных и щелочно-земельных).

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 – электролит *средней силы*.

Степень диссоциации связана с изотоническим коэффициентом:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где α – степень диссоциации, n – число ионов, образовавшихся при диссоциации электролита (на одну формульную единицу).

Например, для хлорида марганца



$$\alpha = \frac{i-1}{3-1}.$$

В растворах слабых электролитов часть молекул распадается на ионы, то есть диссоциируют, а часть остается в неизменном виде, поэтому устанавливается динамическое равновесие, которое характеризуется *константой равновесия*



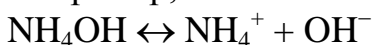
$$K = \frac{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n [\text{An}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^m}{[\text{KtAn}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{n+m}}$$

Если в выражении константы равновесия сократить числитель и знаменатель на один и тот же множитель – $(\text{H}_2\text{O})^{n+m}$, то мы получим выражение константы диссоциации данного электролита:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]}$$

Из данного выражения следует, что $K_{\text{дисс.}}$ будет иметь тем меньшее значение, чем меньше ионов в растворе, т.е. чем слабее электролит.

Например,



$$K_d = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$[NH_4^+]$, $[OH^-]$, $[NH_4OH]$ – концентрации после установления равновесия.

Угольная кислота H_2CO_3 диссоциирует ступенчато и каждая ступень характеризуется константой диссоциации.



$$K_{d1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$



$$K_{d2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,5 \cdot 10^{-11}$$

для



$$K = K_{d1} \cdot K_{d2}$$

$K_{d1} \gg K_{d2}$, поэтому в наибольшей степени происходит диссоциация по 1 ступени и при определении концентрации ионов H^+ вкладом второй стадии можно пренебречь.

Максимальное число ионов водорода, образующихся из одной молекулы кислоты, определяют ее основность.

Ступенчатая диссоциация многоосновных кислот является причиной образования кислых солей, например, $NaHCO_3$.

Основания многозарядных катионов также диссоциируют ступенчато. Например,



$$K_{d1} = \frac{[PbOH^+] \cdot [OH^-]}{[Pb(OH)_2]} = 9,6 \cdot 10^{-4}$$

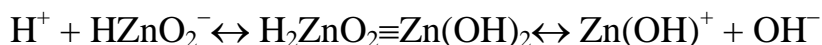


$$K_{d2} = \frac{[Pb^{2+}] \cdot [OH^-]}{[PbOH^+]} = 3 \cdot 10^{-8}$$

Этим объясняется способность оснований многовалентных ионов образовывать основные соли, например, $PbOHCl$.

Максимальное число гидроксид ионов, образующихся из одной молекулы основания, определяют его кислотность.

Гидроксиды некоторых металлов могут диссоциировать и как кислоты, и как основания



Такие соединения называются амфотерными.

Константа диссоциации зависит от природы электролита, от природы растворителя, от температуры и не зависит от концентрации, поэтому является более общей характеристикой, чем степень диссоциации. Константа и степень диссоциации связаны между собой *законом разбавления Оствальда*:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_m$$

где C_m – молярная концентрация бинарного электролита

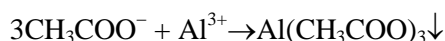
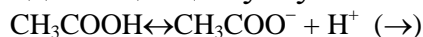
Если $\alpha \ll 1$, то $K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_m \approx \alpha^2 \cdot C_m$, и

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{C_m}}$$

Значит, с разбавлением раствора степень диссоциации возрастает.

Факторы, влияющие на степень диссоциации электролита:

При добавлении хлорида алюминия образуется малорастворимое соединение ацетат алюминия и диссоциация уксусной кислоты усиливается.



1) *природа электролита* (если электролит слабый, то $\alpha < 2\%$, если электролит средней силы, то $2\% < \alpha < 30\%$, если сильный электролит, то $\alpha > 30\%$);

2) *природа растворителя* (чем выше полярность растворителя, тем больше степень диссоциации в нем электролита, полярность растворителя определяется диэлектрической проницаемостью);

3) *концентрация электролита*

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_m$$

4) Так как $K_{\text{дисс.}} = \text{const}$, то чем выше C_m , тем меньше степень диссоциации

5) *температура*: в растворах сильных электролитов степень диссоциации уменьшается, так как увеличение температуры приведет к увеличению скорости движения ионов и скорости взаимодействия между

ними. В растворах слабых электролитов увеличение температуры приведет к увеличению диссоциированных молекул и степени диссоциации.

б) добавление *одноименного иона* к раствору слабого электролита уменьшает степень его диссоциации, а удаление его увеличивает.

Например, добавление к раствору уксусной кислоты раствора ацетата натрия приведет к уменьшению степени диссоциации уксусной кислоты, так как при диссоциации ацетата натрия образуется ацетат ион, избыток которого по принципу Ле-Шателье, приводит к подавлению диссоциации уксусной кислоты.



Вода, являясь весьма слабым электролитом, в очень малой степени диссоциирует на ионы:



Данный равновесный процесс описывается константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

где K – константа диссоциации воды. При 22°C она равна $1,8 \cdot 10^{-16}$.

Так как степень диссоциации воды очень мала, то в уравнении (1) концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать величиной постоянной

$$C_m = \frac{m}{M \cdot V(\text{л})} = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55,56 \frac{\text{моль}}{\text{л}},$$

тогда $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = K_w$,

где K_w – *ионное произведение воды*.

Подставляя значения K и $[\text{H}_2\text{O}]$ в уравнение (2), получим численное значение ионного произведения воды при 22°C .

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

Так как температура влияет на степень диссоциации электролитов, то K_w – ионное произведение воды зависит от температуры.

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называются *нейтральными растворами*. При 22°C в нейтральных растворах концентрация как ионов водорода, так и гидроксид-ионов равна 10^{-7} моль/л. В *кислых растворах* больше концентрация ионов водорода, в *щелочных* – концентрация гидроксид-ионов. Но какова бы ни была реакция раствора, произведение концентраций ионов водорода и гидроксид – ионов остается постоянным.

Отсюда следует, что степень кислотности и степень основности раствора можно выразить с помощью концентраций ионов H^+ или OH^- :

Нейтральный раствор $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л,

Кислый раствор $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л,

Щелочной раствор $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель и обозначать символом рН.

Водородным показателем рН называют десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad \text{или} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

где $[\text{H}^+]$ - концентрация ионов водорода, моль/л.

Гидроксильным показателем рОН называют десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad \text{или} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

где $[\text{OH}^-]$ - концентрация гидроксид-ионов, моль/л.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}.$$

Наглядно зависимость между концентрацией ионов водорода, величиной рН и реакцией раствора можно выразить схемой



Из схемы видно, что чем меньше рН, тем больше концентрация ионов H^+ , т.е. выше кислотность среды; и наоборот, чем больше рН, тем меньше концентрация ионов H^+ , т.е. выше щелочность среды.

Для измерения рН существуют различные методы. Приблизительно величину рН можно определить, используя кислотно-основные индикаторы. Кислотно-основными индикаторами, или просто индикаторами, называют вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений рН раствора. Индикаторами могут быть слабые органические кислоты HInd и основания IndOH , молекулы и ионы которых имеют разную окраску.

Значения рН некоторых наиболее известных растворов с указанием соответствующей им реакции среды: у желудочного сока рН 1,7 (сильнокислая реакция), у торфяной воды рН 4 (слабокислая), у дождевой воды рН 6 (слабокислая), у водопроводной воды рН 7,5 (слабощелочная), у крови рН 7,4 (слабощелочная), у слюны рН 6,9 (слабокислая), у слез рН 7 (нейтральная).

Реакция почвенных растворов может колебаться в широких пределах от рН = 3-3,5, характерная для сфагновых торфов и лесных подстилок сфагновых лесов до рН = 10-11 у солонцов.

По реакции среды (рН) почвы делятся на:

- очень сильнокислые — <4,0,

- сильнокислые — 4,1-4,5,
- среднекислые — 4,6-5,0,
- слабокислые — 5,1-6,0,
- нейтральные — 6,1-7,4,
- слабощелочные — 7,5-8,5,
- сильнощелочные — 8,6-10,0,
- резкощелочные — >10,0.

Для большинства возделываемых сельскохозяйственных культур благоприятны почвы с нейтральной или близкой к нейтральной реакцией, однако значительные площади сельскохозяйственных угодий характеризуются неблагоприятной реакцией.

В растворах слабых электролитов взаимодействие ионов друг с другом относительно невелико из-за их незначительной концентрации. *Сильные электролиты* в растворах диссоциированы практически полностью



Поэтому концентрация ионов велика, причем возможно взаимодействие ионов как друг с другом, так и с полярными молекулами растворителя. В связи с этим возникает эффект уменьшения числа ионов, участвующих в реакции. Для учета сил межионного и ион – дипольного взаимодействия вместо концентрации используют *активность вещества*

$$a = f \cdot C_m,$$

где f – коэффициент активности, выражает отклонение раствора с концентрацией C_m от поведения очень разбавленного раствора, в котором отсутствует межионное взаимодействие.

Количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий является *ионная сила (I)*:

$$I = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i \cdot Z_i^2)$$

где C_1, C_2, C_n, C_i – концентрации ионов;
 Z_1, Z_2, Z_n, Z_i – заряды ионов.

Для растворов, концентрация которых $C \leq 10^{-2}$ моль/л, можно учесть взаимодействие ионов, используя *коэффициент активности f* , который зависит от ионной силы раствора I :

При $I \leq 0,01$ моль/л (строго)

$$\lg f_i = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

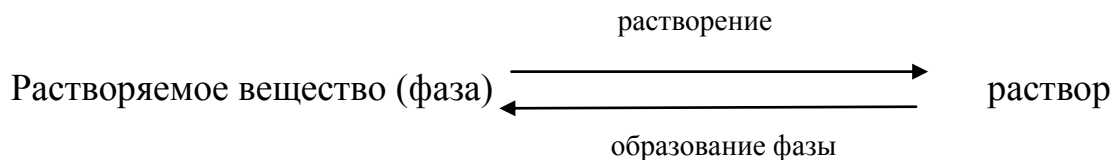
При $I > 0,01$ моль/л (приблизительно)

$$\lg f_i = -\frac{1}{2} z_i^2 \sqrt{I}$$

Для более концентрированных растворов необходимо использовать значения коэффициентов активности ионов, приведенные в справочных таблицах.

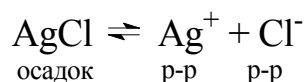
Коэффициент активности, следовательно, и активность ионов будет тем меньше, чем больше ионная сила раствора.

При растворении вещества может возникнуть равновесие, при котором скорость растворения фазы равна скорости ее образования:



При растворении изменение энергии Гиббса равно нулю ($\Delta G = 0$). Раствор, в котором устанавливается равновесие между растворением и образованием вещества (кристаллизация, осаждение), называется *насыщенным*, а концентрация раствора – *растворимостью*, S .

Большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. Поэтому на практике часто приходится встречаться с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита



В соответствии с законом действующих масс, в состоянии равновесия скорость прямой (\vec{v}) и обратной (\bar{v}) реакций, равны:

$$\vec{v} = \vec{k} \quad \bar{v} = \bar{k} \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

В состоянии равновесия:

$$\vec{v} = \bar{v}$$

$$\vec{k} = \bar{k} \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$K = \frac{\vec{k}}{\bar{k}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ПР}$$

где K – константа равновесия.

В общем виде для равновесия $A_m B_n \leftrightarrow m A^{n+} + n B^{m-}$

$$\text{ПР} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n,$$

где m и n – число ионов, образующихся в результате диссоциации 1 моля электролитов, ПР – *произведение растворимости* электролитов.

При смешивании растворов электролитов осадок образуется только в том случае, если произведение концентраций ионов превысит величину ПР.

По теории электролитической диссоциации все реакции электролитов в водных растворах являются реакциями между ионами. Такие реакции представляют в виде ионных уравнений. При составлении ионных уравнений

реакций каждое вещество записывается в той форме, которая для данного равновесного состояния в растворе является преобладающей; поэтому в виде ионов изображают только сильные растворимые электролиты, все остальные вещества (малодиссоциированные, малорастворимые, газообразные, а также неэлектролиты) записываются в молекулярном виде. Знак ↓ при формуле вещества показывает, что это вещество удаляется из сферы реакции в виде осадка, знак ↑ - в виде газа.

Сумма электрических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

Составление уравнений реакций электролитов рекомендуется выполнять в определенной последовательности:

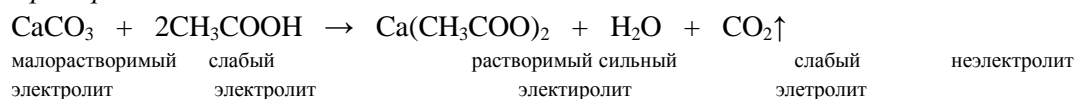
1. Составить молекулярное уравнение.
2. Определить природу исходных и образующихся веществ.
3. Переписать уравнение, изобразив каждое вещество в соответствующей форме (в виде ионов- сильные электролиты, в виде молекул- все остальные вещества).
4. Сравнить состав реагирующих и образующихся частиц, выявить одинаковые, следовательно, не принимающие участия в реакции, ионы.
5. Исключив одинаковые ионы, написать сокращенное ионно-молекулярное уравнение.
6. Сделать вывод о возможности необратимого протекания реакции. Необратимо протекают реакции *в направлении наибольшего связывания ионов* с образованием осадка, газов, слабых электролитов и комплексных ионов.

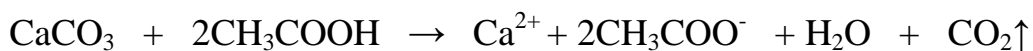
Перед решением задач необходимо усвоить следующие понятия:

- 1) электролитическая диссоциация. Определение кислоты, основания, соли с точки зрения теории электролитической диссоциации.
- 2) основные характеристики электролитической диссоциации: степень диссоциации, изотонический коэффициент, константа диссоциации. Факторы, влияющие на степень диссоциации.
- 3) сильные и слабые электролиты.
- 4) ионная сила раствора сильного электролита. Активность иона, коэффициент активности.
- 5) ионное произведение воды, водородный, гидроксильный показатель.
- 6) растворимость вещества. Произведение растворимости. Условия выпадения осадка.

Примеры решения задач

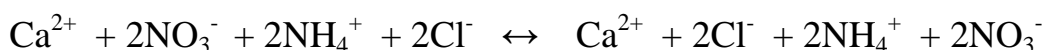
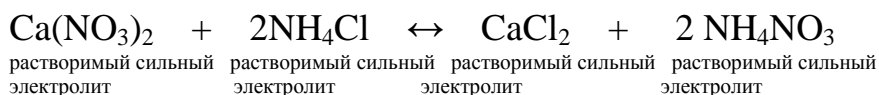
Пример 1.





Реакция протекает в прямом направлении, так как H_2O более слабый электролит, чем CH_3COOH ($K_{\text{дисс}} \text{H}_2\text{O} = 1,8 \cdot 10^{-16} < K_{\text{дисс}} \text{CH}_3\text{COOH} = 1,85 \cdot 10^{-5}$), а CO_2 уходит из сферы реакции в виде газа.

Пример 2.



Реакция не происходит, так как нет связывания ионов.

Пример 3. Рассчитайте pH растворов: 1) 0,2 М HBr, 2) 0,1 М КОН.

Решение: Рассмотрим пример расчета pH без учета ионной силы раствора.

1. Уравнение диссоциации кислоты: $\text{HBr} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$.

Диссоциация сильных электролитов практически необратима, поэтому $[\text{H}^+] = [\text{HBr}] = 0,2$ М. По определению $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,2 = 0,7$. $\text{pH} < 7$, среда кислая.

2. Запишем уравнение диссоциации гидроксида калия:



1 способ: Диссоциация сильных электролитов практически необратима, поэтому $[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,1$ М. По определению $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$, $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,1 = 1$. $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$.

2 способ: Используя ионное произведение воды, найдем концентрацию ионов H^+ .

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}, [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ моль/л. } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-13} = 13.$$

$\text{pH} > 7$, среда щелочная.

Ответ: 1) $\text{pH} = 0,7$. $\text{pH} < 7$, среда кислая. 2) $\text{pH} = 13$. $\text{pH} > 7$, среда щелочная.

Упражнения и задачи

1. В чем сущность ионного произведения воды?
2. Что означает понятие pH, pOH?
3. Вычислить pH раствора, если концентрация ионов OH^- равна 10^{-6} моль/л.
4. Вычислить pH растворов, в которых концентрация ионов H^+ (моль/л) равна: а) $2 \cdot 10^{-7}$; б) $8,1 \cdot 10^{-3}$; в) $2,7 \cdot 10^{-10}$.

5. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) NaHCO_3 и NaOH ; б) K_2SiO_3 и HCl ; в) BaCl_2 и Na_2SO_4 .

6. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2S и HCl ; б) FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; в) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и KOH .

5.3 Гидролиз солей

Химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, приводящее к образованию слабодиссоциирующих продуктов (кислот, оснований, кислых анионов, основных катионов) и сопровождающееся изменением pH среды, называется *гидролизом* соли.

Водные растворы солей могут иметь не только нейтральную среду

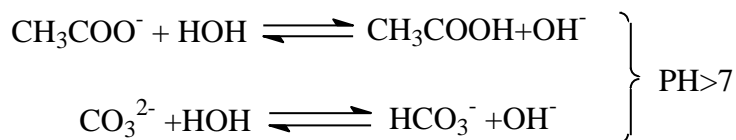
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}, \text{pH} = 7$$

но и кислую $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $\text{pH} < 7$

и щелочную $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $\text{pH} > 7$

хотя и не содержат ни H^+ , ни OH^- ионов

Объяснение этим фактам следует искать во взаимодействии солей с водой. Если ион соли, катион или анион, связывает один из ионов воды, H^+ или OH^- , в устойчивую в водном растворе частицу (молекулу слабого основания или слабой кислоты, новый катион или новый анион), то равновесие диссоциации воды нарушается, в растворе появляется избыток или H^+ или OH^- ионов, что и соответствует кислой или щелочной среде:



Возможность прохождения гидролиза, его характер, а также продукты определяются природой соли – каким основанием и какой кислотой она образована.

Сильные кислоты: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HMnO_4 и др.

Анионы этих кислот при взаимодействии с водой не образуют устойчивых частиц, следовательно, не гидролизуются.

Слабые, растворимые в воде кислоты: CH_3COOH , HCN , HNO_2 и др.

Слабая, нерастворимая в воде кислота – H_2SiO_3

Слабые летучие кислоты – H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3

Средней силы кислота – H_3PO_4

Анионы перечисленных кислот и им подобных гидролизуются.

Сильные основания – основания щелочных и щелочноземельных металлов – NaOH , KOH , LiOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.

Катионы этих оснований гидролизу не подвергаются. Катионы всех остальных оснований гидролизуются.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты с основанием. Чтобы составить уравнения реакций гидролиза солей, предварительно следует ответить на вопросы:

- какой по силе исходной кислотой и исходным основанием образована данная соль?
- растворима ли данная соль в воде?
- происходит или не происходит гидролиз?

1) Каков характер гидролиза: частичный (по катиону или аниону)
полный (по катиону или аниону)
обратимый или необратимый
ступенчатый или нет?

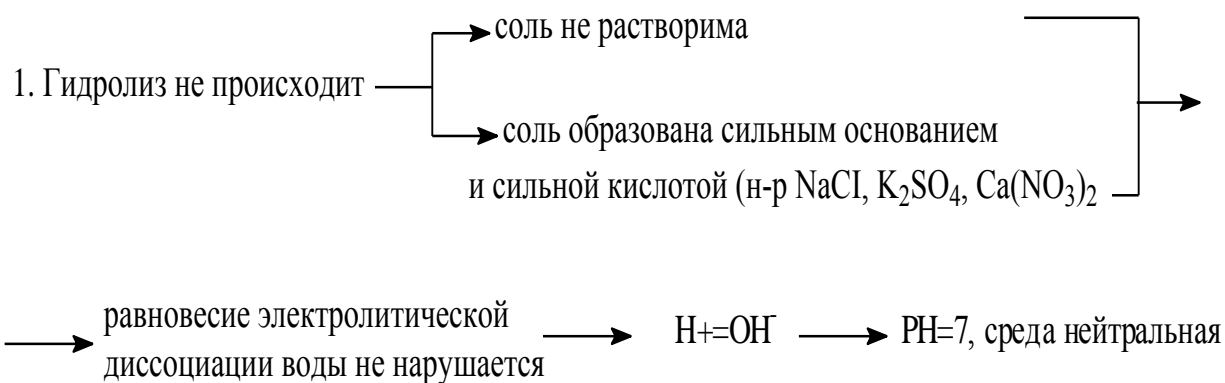
2) Какие вещества образуются при гидролизе:

- сильное основание и слабая кислота
- сильное основание и сильная кислота
- основная соль и сильная кислота
- слабое основание и слабая кислота
- основная соль и слабая кислота
- слабое основание и кислая соль

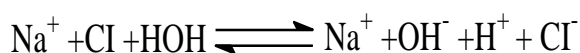
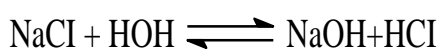
3) Какую среду имеет раствор этой соли:

- нейтральная среда, $\text{pH}=7$
- кислая среда, $\text{pH}<7$
- щелочная среда, $\text{pH}>7$
- слабокислая среда,
- слабощелочная среда.

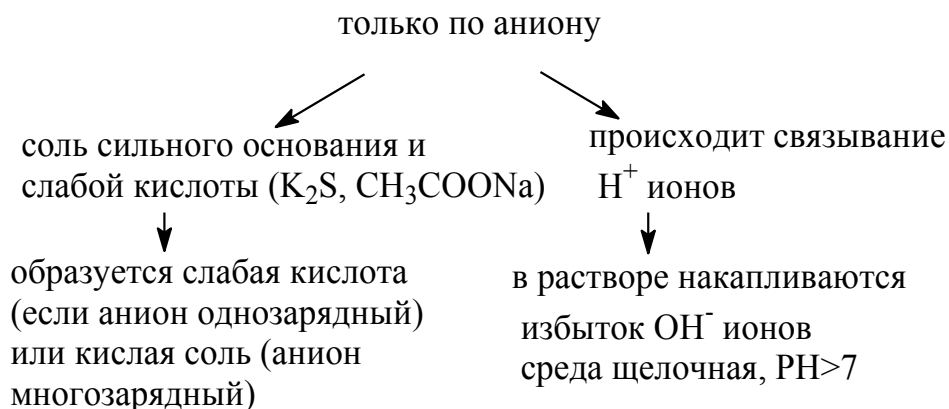
Возможные случаи:



Примеры:

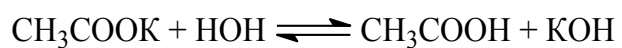
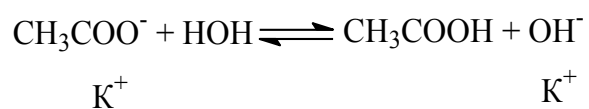
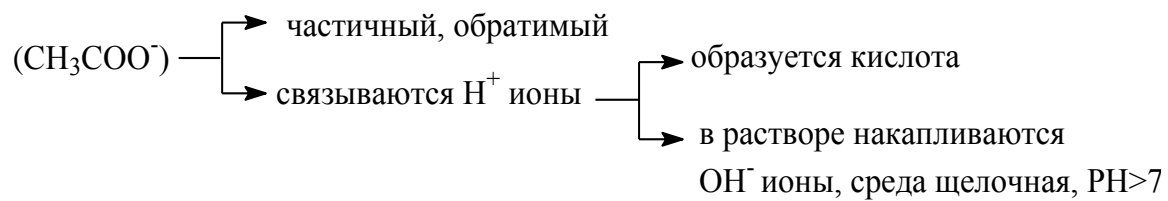


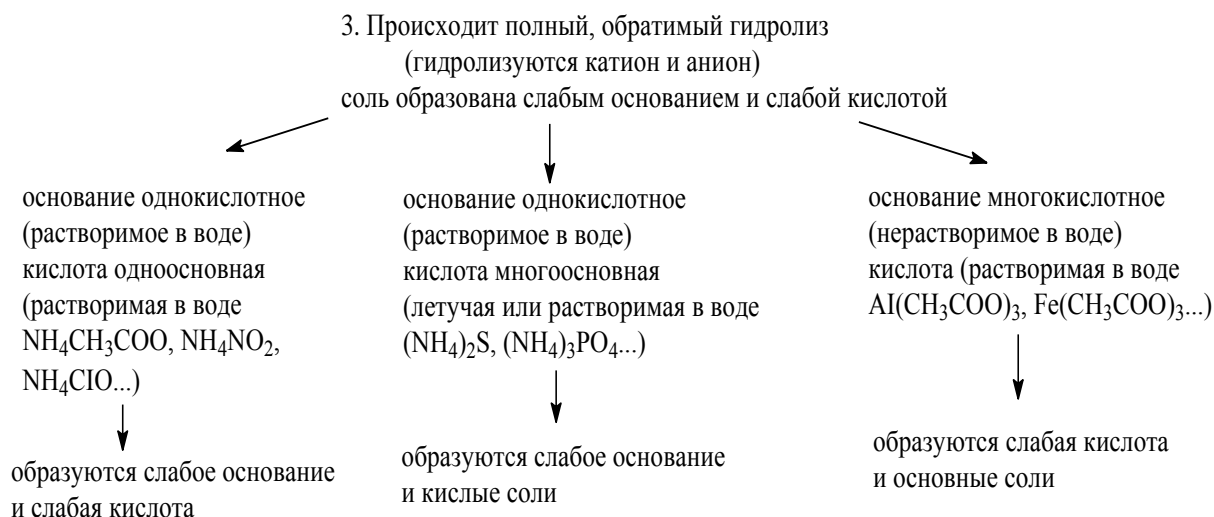
2. Гидролиз происходит частично: только по катиону, только по аниону



Пример:

CH₃COOK-растворимая соль, образована слабой кислотой (CH₃COOH)
и сильным основанием (KOH) → гидролиз по аниону





В результате связываются OH^- и H^+ ионы, значение pH зависит от величин K дисс. основания и кислоты. Среда может быть слабокислой (если K дисс. кислоты $>$ K дисс. основания), слабощелочной (K дисс. основания $<$ K дисс. кислоты), нейтральной (K дисс. основания $=$ K дисс. кислоты)

Пример:

NH_4NO_2 -соль слабого однокислотного растворимого основания и слабой одноосновной растворимой кислоты (HNO_2)

-гидролиз по катиону (NH_4)

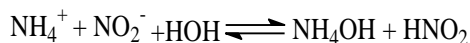
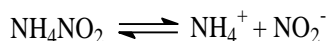
-гидролиз по аниону (NO_2^-)

полный, обратимый
ступенчатый

связываются H^+ и OH^- ионы

образуются слабое основание
 NH_4OH и слабая кислота HNO_2

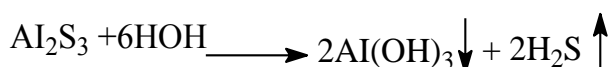
среда примерно $\text{pH}=7$



4. Происходит полный, необратимый гидролиз

если соль образована слабым малорастворимым основанием и слабой летучей (или нерастворимой кислотой): Cr_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$...

Пример:



Количественно гидролиз характеризуют *степенью гидролиза (h)* и *константой гидролиза (K_г)*. *Степень гидролиза* - это отношение

концентрации соли, подвергшейся гидролизу (C_r) к общей концентрации соли в растворе (C_m)

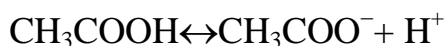
$$h = \frac{C_r}{C_m} \quad \text{или} \quad h = \frac{C_r}{C_m} \cdot 100\%$$

Факторы, влияющие на протекание гидролиза

- 1) температура, так как гидролиз эндотермический процесс;
- 2) разбавление раствора, концентрация воды возрастает, равновесие сдвигается вправо по принципу Ле-Шателье;
- 3) введение электролитов, подавляющих или усиливающих гидролиз (пример необратимый гидролиз).

Растворы, рН которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются *буферными растворами*. Они обычно содержат слабую кислоту и ее соль с сильным основанием.

На примере ацетатного буферного раствора рассмотрим механизм буферного действия. Ацетатный буферный раствор состоит из ацетата натрия CH_3COONa и уксусной кислоты CH_3COOH . Ацетат натрия (как сильный электролит) в растворе диссоциирует на ионы нацело, а уксусная кислота (как слабый электролит) – лишь частично:



Буферные системы играют большую роль в регулировании жизнедеятельности организмов, в которых должно сохраняться постоянство рН крови, лимфы и других жидкостей. Почвенные растворы также обладают буферностью, что обусловлено содержанием в них гидрокарбонатов, фосфатов и др.

Упражнения и задачи

1. В чем состоят и чем обусловлены особенности реакций гидролиза солей?
2. Приведите по 2 примера солей, при гидролизе которых создается: а) кислая среда; б) щелочная среда. Напишите уравнения реакций происходящего гидролиза.
3. Имеются растворы солей NaCl , BaCl_2 , CuCl_2 , AlCl_3 . В каких растворах концентрация ионов H^+ равна концентрации OH^- . Ответ поясните.
4. Можно ли с помощью рН-метра отличить водный раствор KCl от водного раствора NH_4Cl ?
5. Можно ли, пользуясь фенолфталеином, отличить водный раствор Na_2SO_3 от водного раствора Na_2SO_4 ? Ответ поясните.

6. Почему при растворении ряда солей в воде, например SnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ раствор подкисляют? Ответ подтвердите соответствующими рассуждениями и уравнениями реакций.

7. На примерах гидролиза солей Na_3PO_4 , FeCl_3 объясните ступенчатое протекание процесса при нагревании или разбавлении растворов. Составьте уравнения реакций.

8. В растворах каких солей индикатор метилоранж окрасится в розовый цвет: KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$? Ответ поясните соответствующими уравнениями и рассуждениями. Приведите по 2 примера солей, гидролизующихся полностью: а) обратимо; б) необратимо. Напишите уравнения реакций.

5.4 Жесткость воды

Ввиду широкой распространенности кальция, соли его почти всегда содержатся в природной воде. Из природных солей кальция только гипс несколько растворим в воде, однако, если вода содержит диоксид углерода, то карбонат кальция тоже может переходить в раствор в виде гидрокарбоната $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется жесткой водой в противоположность мягкой воде, содержащей мало солей Ca и Mg или совсем не содержит их.

Суммарное содержание этих солей в воде называется ее общей жесткостью. Она подразделяется на *карбонатную и некарбонатную жесткость*. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов Ca и Mg , вторая – присутствием солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов Ca и Mg . При длительном кипячении воды, обладающей карбонатной жесткостью, в ней появляется осадок, состоящий из CaCO_3 , и одновременно выделяется CO_2 :



Поэтому карбонатную жесткость называют также временной жесткостью. Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, оставшаяся после такого кипячения, называют постоянной жесткостью.

Жесткость воды выражают суммой миллимоль эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Один миллимоль эквивалентов жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} .

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в разных водоемах, а в одной и той же реке изменяется в течение года (минимальная во время паводка). В таблице 5 приведены величины жесткости воды некоторых рек России в летний период.

Таблица 5

Жесткость воды некоторых рек России

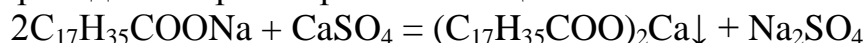
Река	Пункт	Жесткость воды, ммоль/л		
		Общая	Карбонатная	Некарбонатная
Волга	г. Вольск	5,9	3,5	2,4
Дон	ст. Аксакайская	5,6	4,3	1,3
Енисей	г. Красноярск	1,3	1,2	0,1
Москва	с. Татарово	4,2	4,1	0,1
Нева	с. Ивановское	0,5	0,5	0

Жесткость воды морей значительно выше, чем у рек и озер, так, вода Черного моря имеет общую жесткость 65,5 ммоль/л. Среднее значение жесткости воды мирового океана 130,5 ммоль/л (в том числе на Ca^{2+} приходится 22,5 ммоль/л, на Mg^{2+} - 108 ммоль/л).

По значению жесткости, воду условно делят на мягкую (до 4 ммоль/л), средней жесткости (4 – 8 ммоль/л), жесткую (8 – 12 ммоль/л) и очень жесткую (более 12 ммоль/л).

Присутствие в воде значительного количества солей Ca и Mg делает воду непригодной для многих целей. Так при продолжительном питании паровых котлов жесткой водой их стенки постепенно покрываются плотной коркой накипи. Такая корка уже при толщине слоя 1 мм сильно понижает передачу теплоты стенками котла и, следовательно, ведет к увеличению расхода топлива. Кроме того, она может служить причиной образования вздутий и трещин как в кипятильных трубах, так и на стенках самого котла.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот - пальмитиновый и стеариновый переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот.

**Контрольные вопросы**

1. Растворы. Классификация растворов. Насыщенность растворов.
2. Растворимость. Коэффициент растворимости. Кривая растворимости.
3. Способы выражений концентраций растворов. Дайте определения способам выражения состава растворов: массовая доля, молярная и эквивалентная концентрации.
4. Жесткость воды и ее значение.
5. Приготовление аккумуляторной кислоты.
6. Дайте определение степени диссоциации электролитов. Как подразделяют электролиты по степени диссоциации? Приведите примеры ступенчатой диссоциации многоосновных кислот и многоосновных оснований.
7. Охарактеризуйте воду как слабый электролит константой диссоциации. Что такое водородный показатель? Как он характеризует кислотность раствора?

Упражнения и задачи

1. Сколько воды и хлорида калия надо взять, чтобы приготовить 250 мл 20%-ного раствора ($\rho = 1,133$ г/мл).
2. К 500 мл воды добавили 20 граммов гидроксида калия. Определите %-ное содержание вещества в растворе.
3. Вычислите молярность и нормальность раствора, в 500 мл которого содержится 50 граммов сульфата аммония.
4. На нейтрализацию 50 мл раствора кислоты израсходовано 25 мл 0,5н раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?
5. Какие из указанных солей (фосфат калия, сульфат меди (II), хлорид рубидия, сульфид алюминия, ацетат аммония, карбонат лития, сульфат цезия, нитрат хрома (III), нитрат натрия, сульфид бария, хлорид железа (III)) подвергаются гидролизу? Приведите молекулярные и ионные уравнения гидролиза, укажите реакцию среды и условия смещения равновесия гидролиза.

Тесты

1. Смешали 50 мл 0,2М раствора сульфата алюминия и 80 мл 0,5М раствора хлорида бария. Масса образовавшегося в результате реакции осадка равна:

- | | |
|------------|------------|
| 1) 2,33 г; | 3) 6,99 г; |
| 2) 4,66 г; | 4) 9,32 г. |

2. Для приготовления 1л 1М раствора NaOH необходимо взять NaOH:

- | | |
|----------|-----------|
| 1) 80 г; | 3) 20 г; |
| 2) 40 г; | 4) 120 г. |

3. Для приготовления 1,5л 1М раствора HCl необходимо взять HCl:

- | | |
|------------|------------|
| 1) 54,7 г; | 3) 36,5 г; |
| 2) 30 г; | 4) 40,5 г. |

4. Для приготовления 0,5л 2Н раствора H_2SO_4 необходимо взять H_2SO_4 :

- | | |
|----------|----------|
| 1) 30 г; | 3) 98 г; |
| 2) 45 г; | 4) 49г. |

5. Для приготовления 1л 2Н раствора $NaNO_3$ необходимо взять $NaNO_3$:

- | | |
|-----------|-----------|
| 1) 85 г; | 3) 170 г; |
| 2) 180 г; | 4) 195 г. |

6. Для приготовления 1л 1,5Н раствора H_3PO_4 необходимо взять H_3PO_4 :

- | | |
|----------|------------|
| 1) 98 г; | 3) 32,6 г; |
| 2) 49 г; | 4) 60 г. |

7. Сколько граммов NaCl необходимо взять для приготовления 200 г 2% раствора:

- | | |
|--------|--------|
| 1) 2г; | 3) 6г; |
| 2) 4г; | 4) 8г. |

8. Сколько граммов Na_2S необходимо взять для приготовления 100 г 3% раствора:

- 1) 1,5 г; 2) 2 г;
3) 3 г; 4) 4 г.
9. Сколько граммов AlCl_3 необходимо взять для приготовления 200 г 2,5% раствора:
1) 5 г; 3) 3 г;
2) 2,5 г; 4) 3,5 г.
10. Для приготовления 5% раствора MgSO_4 взято 400 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Масса полученного раствора равна:
1) 8 кг; 3) 20 кг;
2) 3,9 кг; 4) 15 кг.
11. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо растворить в 800 г H_2O , чтобы получить 105 раствор Na_2SO_4 ?
1) 201,5 г; 3) 100 г;
2) 88,88 г; 4) 44,44 г
- 12 Какой объем 2Н раствора H_2SO_4 потребуется для приготовления 500 мл 0,5Н раствора:
1) 100 мл; 3) 125 мл;
2) 200 мл; 4) 250 мл.
- 13 Какой объем 0,1Н раствора HI потребуется для приготовления 25 мл 0,01Н раствора:
1) 1 мл; 3) 3,5 мл;
2) 2,5 мл; 4) 5 мл.
- 14 Какой объем 1,5Н раствора KMnO_4 потребуется для приготовления 50 мл 3Н раствора:
1) 50 мл; 3) 100 мл;
2) 150 мл; 4) 200 мл.

6.Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

Изучив материал, изложенный в теоретической части методического указания, обучающийся должен:

знать

- определение окислительно-восстановительных реакций (ОВР), степень окисления, окислитель, восстановитель;
- правила расчета степеней окисления атомов в соединении;
- классификацию ОВР;
- правила расстановки коэффициентов методом электронного баланса;
- правила расстановки коэффициентов электронно-ионным методом (методом полуреакций);

уметь

- расставлять степень окисления атомов в соединениях;
- привести примеры типичных окислителей и восстановителей;
- расставлять коэффициенты методом электронного баланса;
- расставлять коэффициенты электронно-ионным методом;

владеть

- представлениями о процессах окисления и восстановления;
- методом расстановки коэффициентов в уравнении реакции (электронного баланса);
- методом расстановки коэффициентов в уравнении реакции (электронно-ионным методом).

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Под *степенью окисления* понимают тот условный заряд атома, который вычисляется исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. Иными словами: степень окисления - это тот условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов.

Окисление-восстановление - это единый, взаимосвязанный процесс. Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление - к ее понижению у окислителя.

Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях; окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает. При этом не имеет значения, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью и образуются ионные связи или электроны только оттягиваются к более электроотрицательному атому и возникает полярная связь. О способности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные (как окислительные, так и восстановительные) свойства можно судить по степени окисления атомов окислителя и восстановителя.

Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электроны) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

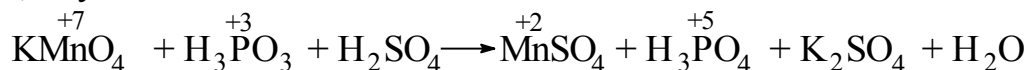
$N^{+5} (HNO_3)$	$S^{+6} (H_2SO_4)$	} проявляют только окислительные свойства
$N^{+4} (NO_2)$	$S^{+4} (SO_2)$	
$N^{+3} (HNO_2)$		} проявляют окислительные и восстановительные свойства
$N^{+2} (NO)$	$S^{+2} (SO)$	
$N^{+1} (N_2O)$		
$N^0 (N_2)$	$S^0 (S_2, S_8)$	
$N^{-1} (NH_2OH)$	$S^{-1} (H_2S_2)$	} проявляют только восстановительные свойства
$N^{-3} (NH_3)$	$S^{-2} (H_2S)$	

При окислительно-восстановительных реакциях валентность атомов может и не меняться. Например, в окислительно-восстановительной реакции

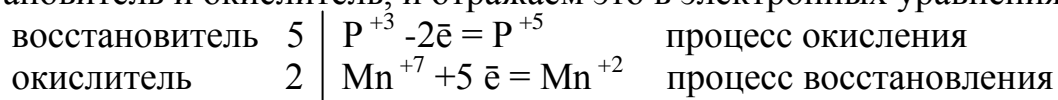
$\text{H}_2^0 + \text{Cl}_2^0 = 2 \text{H}^+\text{Cl}^-$ валентность атомов водорода и хлора до и после реакции равна единице. Изменилась их степень окисления. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака не имеет. Степень же окисления имеет знак плюс или минус.

Метод электронного баланса

Пример 1. Составьте уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:



Решение. Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, как изменяют свою степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в электронных уравнениях:



Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель. Общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов десять. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициент перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции имеет вид:



KMnO_4 – окислитель; H_3PO_3 – восстановитель.

Электронно-ионный метод (метод полуреакций)

Реакции окисления-восстановления, также как и реакции обмена, в растворах электролитов происходят с участием ионов. Именно поэтому ионно-молекулярные уравнения ОВР более наглядно отражают сущность реакций окисления-восстановления.

При написании ионно-молекулярных уравнений, сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы записывают в виде молекул (в недиссоциированном виде).

При написании полуреакций в ионной схеме указывают частицы, подвергающиеся изменению их *степеней окисления*, а также характеризующие среду, частицы:

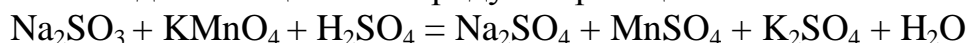
H^+ — *кислая среда*, OH^- — *щелочная среда* и H_2O – *нейтральная среда*.

Пример 2

Рассмотрим пример составления уравнения реакции между сульфитом натрия и перманганатом калия в кислой среде.

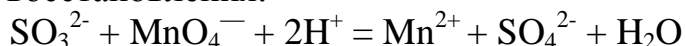
1) Составить схему реакции:

Записать исходные вещества и продукты реакции:



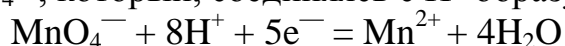
2) Записать уравнение в ионном виде

В уравнении сократим те ионы, которые не принимают участие в процессе окисления-восстановления:

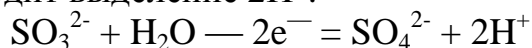


3) Определить окислитель и восстановитель и составить полуреакции процессов восстановления и окисления.

В приведенной реакции окислитель — MnO_4^- принимает 5 электронов восстанавливаясь в кислой среде до Mn^{2+} . При этом освобождается кислород, входящий в состав MnO_4^- , который, соединяясь с H^+ образует воду:



Восстановитель SO_3^{2-} — окисляется до SO_4^{2-} , отдав 2 электрона. Как видно образовавшийся ион SO_4^{2-} содержит больше кислорода, чем исходный SO_3^{2-} . Недостаток кислорода восполняется за счет молекул воды и в результате этого происходит выделение 2H^+ :



4) Найти коэффициенты для окислителя и восстановителя

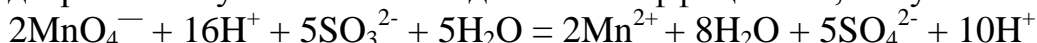
Необходимо учесть, что окислитель присоединяет столько электронов, сколько отдает восстановитель в процессе окисления-восстановления:

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 2 окислитель, процесс восстановления

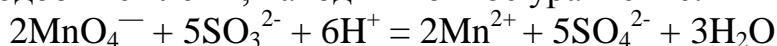
$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ | 5 восстановитель, процесс окисления

5) Просуммировать обе полуреакции

Предварительно умножая на найденные коэффициенты, получаем:



Сократив подобные члены, находим ионное уравнение:



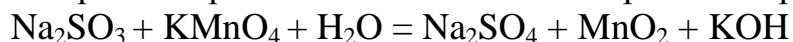
6) Записать молекулярное уравнение

Молекулярное уравнение имеет следующий вид:

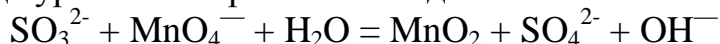


Пример 3

Далее рассмотрим пример составления уравнения реакции между сульфитом натрия и перманганатом калия в нейтральной среде.



В ионном виде уравнение принимает вид:



Также, как и предыдущем примере, окислителем является MnO_4^- , а восстановителем SO_3^{2-} .

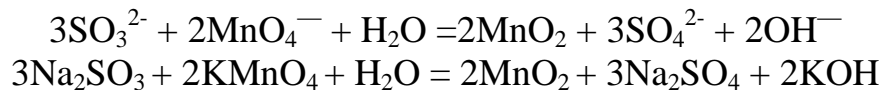
В нейтральной и слабощелочной среде MnO_4^- принимает 3 электрона и восстанавливается до MnO_2 . SO_3^{2-} — окисляется до SO_4^{2-} , отдав 2 электрона.

Полуреакции имеют следующий вид:

$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ | 2 окислитель, процесс восстановления

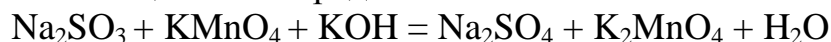
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 3 восстановитель, процесс окисления

Запишем ионное и молекулярное уравнения, учитывая коэффициенты при окислителе и восстановителе:

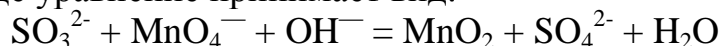


Пример 4

Составление уравнения реакции между сульфитом натрия и перманганатом калия в щелочной среде.



В ионном виде уравнение принимает вид:



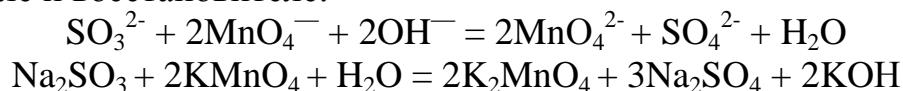
В щелочной среде окислитель MnO_4^- принимает 1 электрон и восстанавливается до MnO_4^{2-} . Восстановитель SO_3^{2-} окисляется до SO_4^{2-} , отдав 2 электрона.

Полуреакции имеют следующий вид:



$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 1 восстановитель, процесс окисления

Запишем ионное и молекулярное уравнения, учитывая коэффициенты при окислителе и восстановителе:



Эквиваленты окислителей и восстановителей

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с одним молем атомов водорода. Если водород выступает в качестве восстановителя (или окислителя), то 1 моль его атомов высвобождает (или присоединяет) 1 моль электронов:



Поэтому **эквивалентом окислителя (восстановителя)** называется такое его количество, которое, восстанавливаясь (окисляясь), присоединяет (высвобождает) 1 моль электронов.

В соответствии с этим, **эквивалентная масса окислителя (восстановителя)** Э равна его молекулярной массе М, деленной на число электронов n, которые присоединяет (высвобождает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции: $\text{Э} = \text{М}/\text{n}$ [г/моль].

Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или присоединять разное число электронов, то и его эквивалентная масса может иметь различные значения. Так, KMnO_4 ($\text{М} = 158,0$ г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному.

В кислой среде восстановление протекает по уравнению:

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, где $n=5$, эквивалент KMnO_4 равен $1/5$ моля, а его молярная масса эквивалентна $M_{\text{э}} = 158,0/5 = 31,6$ г/моль-экв.

В нейтральной и слабощелочной средах уравнение полуреакции восстановления имеет вид:

$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$, откуда следует, что $n=3$, эквивалент KMnO_4 равен $1/3$ моля, а $M_{\text{э}} = 158,0/3 = 52,7$ г/моль-экв.

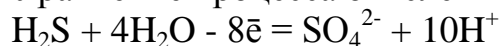
Наконец, при восстановлении KMnO_4 в **сильнощелочной среде** $\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$, где $n=1$, эквивалент KMnO_4 равен 1 молю, $M_{\text{э}} = 158,0$ г/моль-экв.

Пример 5

Вычислить эквивалент и эквивалентную массу сероводорода, если он окисляется до серной кислоты.

Решение

Уравнение процесса окисления сероводорода:



Поскольку одна молекула H_2S , окисляясь, отдает 8 электронов, то эквивалент сероводорода равен $1/8$ моля и $M_{\text{э}} = 34,08/8 = 4,26$ г/моль-экв.

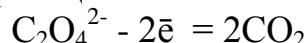
Пример 6

Какую массу оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно окислить действием 50 мл 0,2н раствора перманганата калия в кислой среде?

Решение

В 1 л раствора перманганата калия содержится 0,2 эквивалента KMnO_4 , а в 50 мл раствора $0,2 \cdot 0,05 = 0,01$ эквивалента. Согласно закону эквивалентов, при восстановлении этого количества KMnO_4 будет окислено такое же количество восстановителя.

Найдем эквивалентную массу $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Из уравнения полуреакции окисления



следует, что $M_{\text{э}} = M/n = 124,1/2 = 62,05$. Следовательно, имеющимся количеством KMnO_4 можно окислить $62,05 \cdot 0,01 = 0,62$ г оксалата аммония.

Контрольные вопросы

1. Окислительно-восстановительные реакции. Окисления и восстановление. Важнейшие окислители и восстановители.
2. Сформулируйте правила расчета степеней окисления атомов в соединении.
3. Основные типы окислительно-восстановительных реакций.
4. Расстановка коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции. Метод электронного баланса.

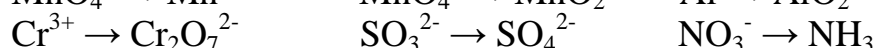
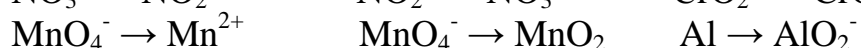
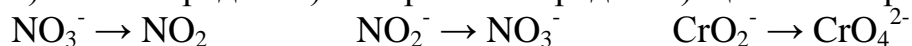
Упражнения и задачи

1. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции. Укажите процессы окисления и восстановления, какое вещество является окислителем, какое - восстановителем.

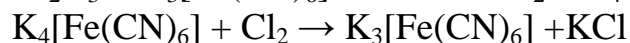
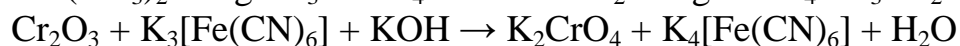
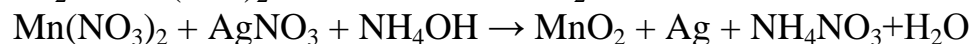
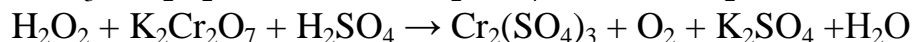
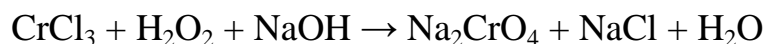
- 1) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{P} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI}$;
- 3) $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{P} + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$;
- 7) $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 8) $\text{HNO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 9) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 10) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 11) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Составить уравнения полуреакций окисления или восстановления с учетом кислотности среды:

а) кислая среда б) нейтральная среда в) щелочная среда



3. Методом полуреакций подберите коэффициенты в уравнениях ОВР:



Тесты

1. Правильное утверждение:

- 1) водород – самый сильный восстановитель;
- 2) водород – самый сильный окислитель;
- 3) водород проявляет окислительно-восстановительные свойства;
- 4) водород вступает в реакции окисления – восстановления.

2. Среди галогенов самый сильный окислитель:

- 1) бром;
- 2) иод;
- 3) хлор;

3. В химических реакциях при отдаче электронов атом водорода Н образует:

- 1) ионы H^- ;

- 2) ионы H^+ ;
 - 3) молекулы H_2 ;
 - 4) ионы H_2^+ .
4. В химических реакциях при приеме электронов атом водорода Н образует:
- 1) ионы H^- ;
 - 2) ионы H^+ ;
 - 3) молекулы H_2 ;
 - 4) ионы H_2^+ .
5. В реакциях окисления – восстановления атом Н
- 1) отдает электроны;
 - 2) только принимает электроны;
 - 3) отдает или принимает электроны;
 - 4) не знаю.
6. В реакциях окисления – восстановления молекула H_2
- 1) отдает электроны;
 - 2) только принимает электроны;
 - 3) отдает или принимает электроны;
 - 4) не знаю.
7. В реакциях окисления – восстановления ион H^+
- 1) отдает электроны;
 - 2) только принимает электроны;
 - 3) отдает или принимает электроны;
 - 4) не знаю.
8. В реакциях окисления – восстановления ион H^-
- 1) отдает электроны;
 - 2) только принимает электроны;
 - 3) отдает или принимает электроны;
 - 4) не знаю.
9. Концентрированная серная кислота - окислитель за счет атомов:
- 1) водорода (+1);
 - 2) кислорода (-2);
 - 3) серы (+6);
 - 4) всех элементов.
10. Разбавленная серная кислота - окислитель за счет атомов:
- 1) водорода (+1);
 - 2) кислорода (-2);
 - 3) серы (+6);
 - 4) всех элементов.
11. В реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ водород играет роль:
- 1) окислителя;
 - 2) восстановителя;
 - 3) окислителя и восстановителя;
 - 4) не выполняет этих функций.

12. В реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ кислород играет роль:

- 1) окислителя;
- 2) восстановителя;
- 3) окислителя и восстановителя;
- 4) не выполняет этих функций.

13. В химической реакции $\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ водород в исходном веществе (веществах) выполняет функцию

- 1) окислителя;
- 2) восстановителя;
- 3) окислителя и восстановителя;
- 4) не выполняет этих функций.

14. В химической реакции $\text{H}_2 + \text{Na} \rightarrow \text{NaH}$ водород в исходном веществе (веществах) выполняет функцию

- 1) окислителя;
- 2) восстановителя;
- 3) окислителя и восстановителя;
- 4) не выполняет этих функций.

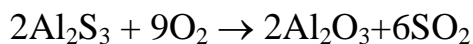
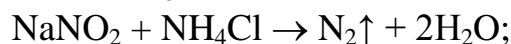
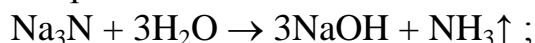
15. В химической реакции $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ водород в исходном веществе (веществах) выполняет функцию

- 1) окислителя;
- 2) восстановителя;
- 3) окислителя и восстановителя;
- 4) не выполняет этих функций.

16. В химической реакции $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CaH}_2 + 2\text{HCl}$ водород в исходном веществе (веществах) выполняет функцию

- 1) окислителя;
- 2) восстановителя;
- 3) окислителя и восстановителя;
- 4) не выполняет этих функций.

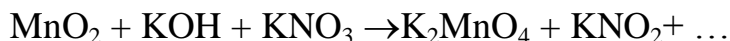
17. Среди химических процессов



число окислительно-восстановительных реакций равно

- 1) 1;
- 2) 2;
- 3) 3;
- 4) 4.

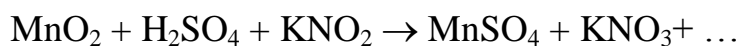
18. В реакции окисления – восстановления



исходное вещество MnO_2 выполняет функцию:

- 1) окислителя ;
- 2) восстановителя;
- 3) химической среды.

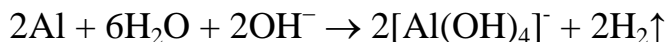
19. В реакции окисления – восстановления



исходное вещество MnO_2 выполняет функцию:

- 1) окислителя ;
- 2) восстановителя;
- 3) химической среды.

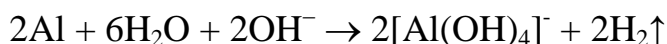
20. В реакциях окисления – восстановления



химическая функция алюминия:

- 1) окислителя ;
- 2) восстановителя;
- 3) химической среды.

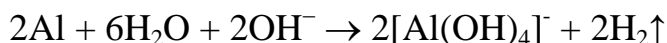
21. В реакциях окисления – восстановления



химическая функция воды:

- 1) окислителя ;
- 2) восстановителя;
- 3) химической среды.

22. В реакциях окисления – восстановления



химическая функция гидроксид иона:

- 1) окислителя ;
- 2) восстановителя;
- 3) химической среды.

23. В химической реакции $\text{FeBr}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeBr}_2 + \text{S} + \text{HBr}$ бромид железа (III) подвергается

- 1) окислению;
- 2) восстановлению;
- 3) окислению и восстановлению;
- 4) двойному обмену.

24. В химической реакции $\text{FeBr}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HBr}$ бромид железа (III) подвергается

- 1) окислению;
- 2) восстановлению;
- 3) окислению и восстановлению;
- 4) двойному обмену.

25. В химической реакции $\text{FeBr}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{Br}_2$ бромид железа (III) подвергается

- 1) окислению;
- 2) восстановлению;
- 3) окислению и восстановлению;
- 4) двойному обмену.

26. В химической реакции $\text{FeBr}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2$ бромид железа (III) подвергается

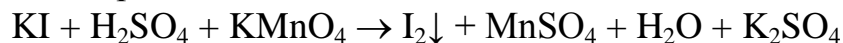
- 1) окислению;

- 2) восстановлению;
- 3) окислению и восстановлению;
- 4) двойному обмену.

27. В уравнении реакции $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ коэффициент у молекулы восстановителя равен

- 1) 14;
- 2) 10;
- 3) 6
- 4) 2

28. В уравнении реакции



коэффициент у молекулы восстановителя равен

- 1) 14;
- 2) 10;
- 3) 6;
- 4) 2.

29. В уравнении реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ коэффициент у молекулы окислителя равен

- 1) 4;
- 2) 6;
- 3) 8;
- 4) 10.

30. В уравнении реакции $\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ коэффициент у молекулы окислителя равен

- 1) 4;
- 2) 6;
- 3) 8;
- 4) 10.

31. В уравнении реакции $\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ сумма коэффициентов равна

- 1) 8;
- 2) 13;
- 3) 18;
- 4) 24.

32. В уравнении реакции $\text{Al} + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{V}$ сумма коэффициентов равна

- 1) 8;
- 2) 13;
- 3) 18;
- 4) 24.

33. В уравнении реакции $\text{CaC}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ сумма коэффициентов равна

- 1) 8;
- 2) 13;
- 3) 18;

4) 24.

34. В уравнении реакции $\text{MgC}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CCl}_4$ сумма коэффициентов равна

1) 8;

2) 13;

3) 18;

4) 24.

35. В уравнении реакции $\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{I}_2$ сумма коэффициентов равна

1) 18;

2) 15;

3) 12;

4) 9.

36. В уравнении реакции $\text{FeCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2$ сумма коэффициентов равна

1) 18;

2) 15;

3) 12;

4) 9.

37. В уравнении реакции $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ сумма коэффициентов равна

1) 18;

2) 15;

3) 12;

4) 9.

38. В уравнении реакции $\text{NO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ сумма коэффициентов равна

1) 18;

2) 15;

3) 12;

4) 9.

39. В уравнении реакции



сумма коэффициентов равна

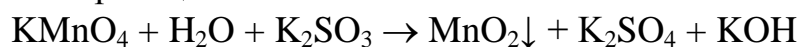
1) 9;

2) 10;

3) 13;

4) 14.

40. В уравнении реакции



сумма коэффициентов равна

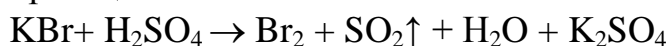
1) 9;

2) 10;

3) 13;

4) 14.

41. В уравнении реакции



сумма коэффициентов равна

1) 9;

2) 10;

3) 13;

4) 14.

42. В уравнении реакции $\text{KI} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KIO}_3 + \text{HCl}$ сумма коэффициентов равна

1) 9;

2) 10;

3) 13;

4) 14.

7 Предмет и методы (задачи) аналитической химии

Изучив материал, изложенный в теоретической части методического указания, обучающийся должен:

знать

- теоретические основы аналитической химии;
- о функциональной зависимости между свойствами и составом веществ и их систем; о возможностях ее использования в химическом анализе;
- практическое применение наиболее распространенных методов анализа;
- аналитическую классификацию катионов и анионов;
- правила проведения химического анализа;
- правила безопасной работы в химической лаборатории;
- гравиметрические, титриметрические, оптические, электрохимические методы анализа.

уметь

- обоснованно выбирать методы анализа;
- пользоваться аппаратурой и приборами;
- проводить необходимые расчеты;
- выполнять качественные реакции на катионы и анионы различных аналитических групп;
- проводить количественный анализ веществ.

владеть

- методами анализа.

Аналитическая химия – это наука о способах, методах определения химического состава и структуры химических соединений и их смесей.

Задачи аналитической химии являются:

-обнаружение, определение составных частей анализируемого вещества (занимается качественный анализ)

- измерение количества (это может быть концентрация, объём и масса) составных частей анализируемого объекта, их количественных соотношений (занимается количественный анализ).

- определение последовательности соединения и взаимного расположения отдельных составных частей в анализируемом объекте (структурный анализ)

-контроль качества исходного сырья и готовой продукции

- контроль качества окружающей среды и т.д.

Роль аналитической химии:

-способствует развитию естественных наук (геологии, агрохимии, медицины и т.п.);

- химический анализ служит средством контроля производства и качества продукции;

- анализ является главным средством контроля загрязнённости окружающей среды;

- выяснение химического состава почв, удобрений, кормов важно для нормального функционирования агропромышленного комплекса.

7.1 Методы аналитической химии

Аналитическая химия использует множество методов анализа, которые можно классифицировать по ряду признаков.

1. по природе анализируемого объекта:

а) органический анализ - исследуются органические вещества.

б) неорганические анализы.

2. по характеру решаемых задач различают:

а) качественный анализ (обнаружение веществ, молекул, функциональных групп – для чего используются химические реакции с характерным внешним эффектом)

б) структурный анализ (изотопный, элементный (атомно-ионный), молекулярный, фазовый (вещественный) и функциональный (структурно-групповой))

в) количественный (устанавливает количество элементов, ионов, молекул или радикалов)

3. по природе и причине возникновения измеряемого свойства выделяют

а) химические методы, где причиной возникновения, изменения или исчезновения фиксируемого свойства явл. химическая реакция (измеряют либо массу полученного продукта-**гравиметрия**, либо объём реагента-**волюмометрия**).

б) инструментальные методы подразделяются на физико-химические (проведение химической реакции с веществами и их определение либо по физическим свойствам продукта реакции, либо с помощью физической

индикации точки эквивалентности реакции) и физические (определение веществ по их физическим свойствам).

Инструментальные методы хим. анализа включают

1. электрохимические методы
2. фотометрические
3. спектроскопические
4. ядерно-физические
5. радиохимические

4. В зависимости от количества вещества, взятого для анализа различают:

а) макрометод- оперирует с большим количеством вещества и большими объемами 10-100 мл.

б) микрометод- предназначен для работы с количествами веществ или объемами их растворов примерно в 100 раз меньшими, количество исследуемого вещества 10 мл.

в) полумикрометод- занимает промежуточное положение между макро- и микрометодами, количество вещества составляет 1 мл.

г) ультрамикрометод- даёт возможность работать с количествами веществ во много раз меньшими, чем при микрометоде 1 мг или объем 0,1-0,2 мл.

б,в,г- скорое выполнение анализов и малый расход реактивов.

7.2 Статистическая обработка результатов анализа

Определение содержания анализируемого вещества связано не с одним измерением, а рядом операций, между тем их выполнение может быть связано с ошибками (при взятии навески, при фильтровании, промывании, взвешивании осадка) все они скажутся на результате анализа. Ошибки анализа подразделяют на систематические (постоянные) и случайные.

Виды систематических ошибок:

1. методические- обусловлены недостатками избранного метода.
2. оперативные – ошибки, зависящие от квалификации работника и выполнения аналитических операций.
3. индивидуальные – особенности применяемых приборов и реактивов, наличие примесей в реактиве.

Случайные ошибки обуславливаются различного рода причинами: резким повышением температуры в сушильном шкафу, попаданием в раствор посторонних веществ. Чтобы исключить случайные ошибки выполняют несколько параллельных определений, если при этом получают близкие результаты, то берут среднеарифметическое. Отклонение результатов от среднеарифметического характеризует воспроизводимость метода, нельзя считать доказательством точности метода.

Абсолютная ошибка–разность между найденным результатом анализа и истинным содержанием определяемого компонента в исследуемом веществе.

$$\Delta X = m_{\text{ист.}} - m_{\text{найд.}}$$

Например: Если истинное содержание кристаллизационной воды в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет 14,75% в результате анализа было найдено 14,68%

$$\Delta X = 14,68 - 14,75 = -0,07\%$$

Относительная ошибка – представляет собой отношение абсолютной ошибки к измеряемой величине. Это отношение умножают на 100, чтобы выразить в процентах.

$$\Delta X_{\text{отн.}} = (\Delta X / m_{\text{ист.}}) \times 100$$

$$\Delta X_{\text{отн.}} = (-0,07 / 14,75) \times 100 = -0,48\%$$

Её используют чаще, чем абсолютную ошибку, так как она лучше характеризует точность определения.

Об отсутствии случайных ошибок судят по воспроизводимости определений. Обычно используют алгебраические методы расчёта воспроизводимости. Если выполнено n определений и получены величины x_1, x_2, \dots – то среднее арифметическое значение $X_{\text{арифм.}}$

$$X_{\text{арифм.}} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n) / n$$

Среднее отклонение определяют как сумму отклонений.

$$d_{\text{ср}} = \sum (x_i - x_{\text{арифм.}}) / n$$

где x_i – результаты отдельных наблюдений.

Чем меньше величина среднего отклонения, тем точнее выполнена работа и тем меньше результат его искажён случайными ошибками. Но более правильное представление о значении случайных ошибок даёт стандартное отклонение δ .

$$\delta = \sqrt{\sum (x_i - x_{\text{арифм.}})^2 / n}$$

или

$$\delta = \sqrt{\sum d_i^2 / n}$$

В теории вероятности принято более строгое выражение для характеристики ошибки через так называемое **среднее квадратичное отклонение** (величина всегда положительная):

$$S = \sqrt{\sum (x_i - x_{\text{арифм.}})^2 / n - 1}$$

Пример: В результате параллельных опытов получены следующие значения содержания магния в известняке (в %): 5,24; 5,37; 5,33; 5,38; 5,28.

Решение:

1. Вычислить среднее арифметическое.

$$X_{\text{арифм.}} = (5,24 + 5,37 + 5,33 + 5,38 + 5,28) / 5 = 5,32\%$$

Отклонение каждого результата от среднего состояния составляет –0,08; +0,05; +0,01; +0,06; –0,04.

Отбрасываем знаки отклонений, находим среднее отклонение:

$$d_{\text{ср}} = (0,08 + 0,05 + 0,01 + 0,06 + 0,04) / 5 = 0,05\%$$

2. Отсюда надёжность среднего результата

$$X = 5,32 \pm 0,05$$

Квадраты величин отдельных отклонений составляет:
0,0064; 0,0025; 0,0001; 0,0036; 0,0016.

3. Из квадратов величин отдельных отклонений находим среднее квадратичное отклонение:

$$S = \sqrt{(0,0064 + 0,0025 + 0,0001 + 0,0036 + 0,0016) / 5 - 1} = 0,06\%$$

Видно, что значение среднего отклонения совпадает со значением среднего квадратичного отклонения.

7.3 Качественный анализ

Качественный анализ устанавливает качественный состав веществ, то есть выясняет, из каких элементов или ионов состоят исследуемые вещества. Качественный анализ предшествует количественному, от его результатов зависит выбор методов количественного определения. Реакции установления присутствия или отсутствия вещества или его компонента в образце называются реакциями обнаружения.

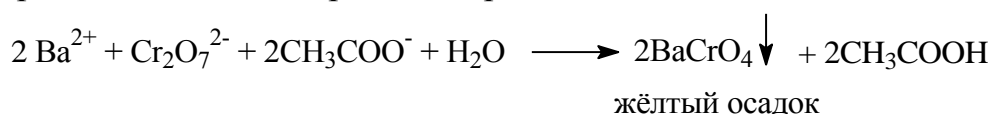
Аналитические реакции

Химические реакции, при проведении которых наблюдается аналитический эффект, который сопровождается каким-либо внешним эффектом (выпадение осадка, выделение газа, изменение цвета) называется аналитическими реакциями. Реактивы, применяемые для проведения аналитической реакции называют аналитическими реактивами.

Типы аналитических реакций.

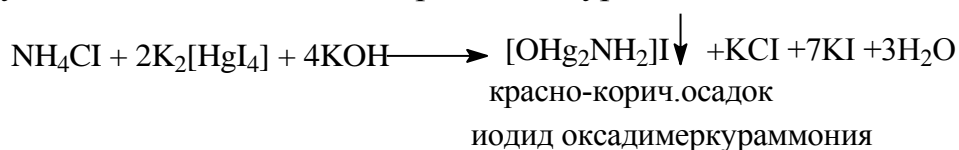
1. **Реакции с участием осадков** – это реакции, в результате которых или осадок образуется, или растворяется, или переходит в другой. Осадок с большим значением **ПР** переходит в осадок с меньшим значением **ПР**.

Пример: бихромат калия даёт с катионом бария в ацетатном буферном растворе жёлтый осадок хромата бария:

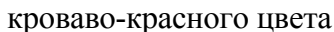


2. **Реакции образования комплексных соединений.** Устойчивость комплексных соединений зависит от природы комплексообразователя, pH среды.

Пример 1: реактив Несслера (смесь комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH) образует с катионом аммония оранжево-бурый осадок:

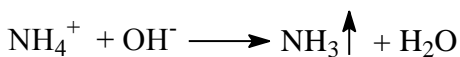


Пример 2: Роданид аммония (или калия) NH_4CNS в слабокислых растворах образует с ионами Fe (III) комплексное соединение кроваво-красного цвета:

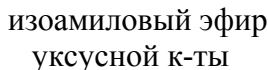
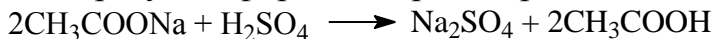

$$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$$

запах.

индикаторной бумаги:



ацетатов образуют эфиры, которые определяются по запаху:



определения и обнаружения, для разделения и отделения.

Cr^{3+} до хромат-ионов CrO_4^{2-} :



Условия проведения (требования) аналитических реакций

1. Среда выполнения реакции (pH)

рН определяют при помощи индикаторов, цвет которых зависит от концентрации ионов водорода (таблица 6).

Таблица 6

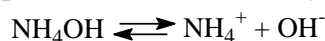
Индикатор	Интервал перехода pH	Цвет индикатора в зависимости от величины pH раствора		
Лакмус	5-8	Красный pH<5	Фиолетовый pH=7	Синий pH>8
Фенолфталеин	8,2-10	Бесцветный pH<8,2	Розовый pH=9	Малиновый pH>10
Метилловый оранжевый	3,1-4,4	Красный pH<3,1	Оранжевый pH=4	Жёлтый pH>4,4

Для поддержания определённого значения среды раствора, проведения аналитической реакции в анализе широко применяются буферные растворы или смеси.

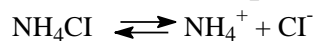
Буферные смеси это растворы, рН которых мало изменяется от прибавления небольших количеств сильной кислоты или щелочи и почти не зависит от разбавления. Б.с. регулируют конц. ионов H^+ в растворе, уменьшая влияние всевозможных факторов, изменяющих рН. Любая б.с. практически сохраняет постоянство рН лишь до прибавления некоторого определённого количества кислоты или щелочи, т.е. обладает определённой буферной ёмкостью.

Буферные смеси могут быть: смеси слабых кислот и их солей, слабых оснований и их солей, средних и кислых солей.

Пример 1: Аммонийная буферная смесь ($NH_4OH + NH_4Cl$) рН (смеси)~9



Слабое основание, дисс. мало



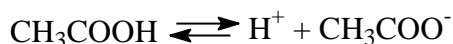
Соль слабого основания
дисс. полностью

$$K_d(NH_4OH) = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]}$$

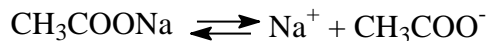
если обозначим: $[NH_4^+] - C(\text{соли})$; $[NH_4OH] - C(\text{осн.})$, то можно вывести формулу для конц. $[OH^-]$

$$[OH^-] = \frac{K_d(NH_4OH) \cdot C(\text{осн.})}{C(\text{соли})}$$

Пример 2: Ацетатная буферная смесь ($CH_3COOH + CH_3COONa$) рН (смеси)~4,7



Слабая кислота, дисс. мало



Соль слабой кислоты
дисс. полностью

$$K_d(CH_3COOH) = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

если обозначим: $[CH_3COO^-] - C(\text{соли})$; $[CH_3COOH] - C(\text{кисл.})$,

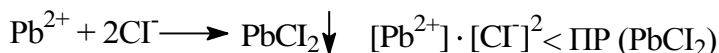
то можно вывести формулу для конц. $[H^+]$

$$[H^+] = \frac{K_d(\text{к-ты}) \cdot C(\text{к-ты})}{C(\text{соли})}$$

2. *Температура проведения реакции* – является важным условием проведения реакции, некоторые реакции идут при нагревании, другие при охлаждении, большинство аналитических реакций проходят при стандартной температуре.

3. *Достаточная концентрация ионов в растворе*, условие: произведение конц. ионов (в степени их стехеометрических коэффициентов) должно превышать величину произведения растворимости данного вещества.

Пример: При открытии катиона свинца действием 2н HCl можно не увидеть белый осадок хлорида свинца PbCl₂ по уравнению:



В этом случае следует повторить открытие Pb²⁺ с реагентом KI.

Значение произведения растворимости:

ПР (PbCl₂)=1,6·10⁻⁵, ПР (PbI₂)=1,9·10⁻⁹.

Из сравнения величин произведений растворимости осадков следует, что иодид свинца менее растворим, чем хлорид свинца, и для образования осадка иодида свинца достаточно меньшей концентрации катионов свинца и скорее будет достигнуто соотношение $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-] > \text{ПР} (\text{PbI}_2)$.

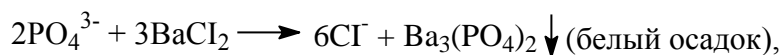
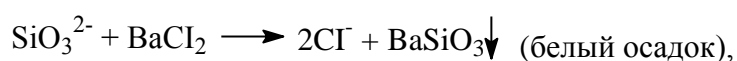
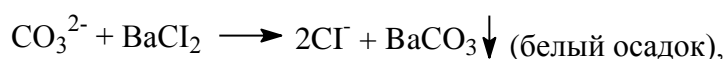
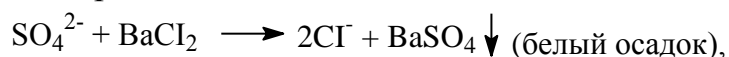
В качественном анализе существуют *дробный* и *систематический* анализ.

Дробный анализ основан на применении реакции, в ходе которых можно обнаружить искомые ионы в отдельных порциях.

Систематический анализ это определённая последовательность обнаружения ионов после того, как мешающие обнаружению ионы удалены или замаскированы. Из анализируемой смеси выделяют отдельные группы ионов с помощью групповой реакции, при этом используется групповой реагент.

Групповой реагент- это реагент, с помощью которого выделяют в осадок (или переводят в раствор) отдельные группы ионов.

Пример: групповым реагентом на I аналитическую группу анионов может быть раствор соли BaCl₂:



Качественный анализ делится на анализ катионов и анионов. В результате созданы разные классификации катионов и анионов, и как вследствие этого разные схемы анализа. Классификация ионов на аналитические группы основана на отношении ионов к действию групповых реагентов, на растворимости образованных ими соединений.

Реакции в качественном анализе выполняются:

1. Реакции в пробирке.
2. Реакции методом растирания.

3. Нагревание и выпаривание.
4. Осаждение. Для получения осадка к нескольким каплям исследуемого раствора (обычно в пробирке которая находится в центрифуге) прибавляют пипеткой указанное число капель реагента.
5. Отделение раствора от осадка.
6. Промывание осадка.
7. Растворение осадка.
8. Выполнение капельных реакций на бумаге.

7.4 Количественный анализ

Задача количественного анализа состоит в получении информации о содержании элементов (ионов), радикалов, функциональных групп, соединений или фаз в анализируемом объекте. При компонентном анализе измеряют интенсивность аналитического сигнала, то есть находят численное значение оптической плотности раствора, расхода раствора на титровании, массы прокалённого осадка. Результаты определений обычно выражают в массовых долях (в %). С помощью количественного анализа находят массовые соотношения между элементами в соединениях, определяют количество растворённого вещества в определённом объёме раствора.

Количественный анализ нужен при оценке месторождений полезных ископаемых, для металлургии и химической промышленности, имеет значение в биологии и агрохимии, почвоведение, физиологии растений и животных. Получив сведения о составе организмов животных и растений биологи могут изучать влияние отдельных элементов на их рост, развитие и продуктивность. Также анализируют состав кормов.

Основные методы аналитического контроля загрязнённости окружающей среды.

1. Определение пестицидов (гербицидных) остатков.
В воде, в почве, в продукции пищевой промышленности определяют хлор- и фосфорорганические пестициды, хлорофос, карбофос, фосфамид и тд. Для их определения используют фотометрический и газохроматографические методы.
2. Определение ионов тяжёлых металлов. В сточных и в природных водах определяют ртуть, свинец, олово, цинк и др. токсичные ионы. Для определения ионов тяжёлых металлов используют физико-химические методы (амперометрический, экстракционно-фотометрический).
3. Определение нитратов в продуктах растениеводства, пользуются ионометрическим или фотометрическим методами.
4. Экологические объекты исследуют на содержание радионуклидов. Используют дозиметры полевые (ДП-24, ДП-5А), индивидуальные дозиметры (КИД-1, КИД-2), а также специальные рентгенометры (ДП-16).

Основные методы количественного анализа это гравиметрический и титриметрический.

Вопросы для подготовки к коллоквиуму

1. Аналитическая химия. Предмет аналитической химии
2. Роль аналитической химии в нашей жизни
3. Метрология как наука. Задачи аналитической химии как метрологической науки.
4. Воспроизводимость и правильность
5. Относительная и абсолютная погрешность
6. Систематические погрешности
7. Случайные погрешности
8. Основные цели аналитической химии. Задачи качественного и количественного анализа.
9. Основные объекты количественного анализа. Значение количественного анализа в охране окружающей среды.
10. Производственно-технический контроль. ГОСТы и ВТУ.
11. Сертификат. Объекты обязательной сертификации.
12. Химические методы анализа.
13. Физические методы анализа.
14. Физико-химические методы анализа. Классификация инструментальных методов анализа.
15. Система единиц. Кратные и дольные единицы.
16. Классификация ошибок.
17. Абсолютная ошибка ΔX .
18. Относительная ошибка $\Delta X_{\text{отн}}$.
19. Доверительный интервал.
20. Среднее арифметическое \bar{X} .
21. Дисперсия S^2 .
22. Выборочное стандартное отклонение S .
23. Титриметрический анализ. Понятия титрование, титрант.
24. Классификация методов титриметрического анализа. Приемы титрования.
25. Кислотно-основное титрование.
26. Характеристики кислотно-основных индикаторов: тимолового синего, метилового оранжевого, лакмуса, бромтимолового синего, фенолфталеина.
27. Кривые кислотно-основного титрования. Титрование сильной кислоты сильным основанием. Точка эквивалентности. Выбор индикатора.
28. Кривые титрования слабой кислоты слабым основанием. Точка эквивалентности. Выбор индикатора.
29. Кривые титрования слабого основания сильной кислотой. Точка эквивалентности. Выбор индикатора.
30. Комплексонометрия. Основы метода.
31. Комплексон II (ЭДТУ), строение.

32. Комплексон III (ЭДТУ), строение.
33. Металлоиндикаторы комплексонометрии. Требования к металлоиндикаторам.
34. Способы комплексонометрического титрования. Прямое титрование. Приведите пример.
35. Способы комплексонометрического титрования. Обратное титрование.
36. Окислительно-восстановительное титрование. Основы метода (оксидиметрия, редуктометрия).
37. Перманганатометрия. Основы метода.
38. Влияние среды на перманганатометрическое определение. Привести примеры.
39. Прямое и обратное титрование в перманганатометрии. Индикаторы перманганатометрии.
40. Дихроматометрическое титрование. Основы методы. Индикаторы дихроматометрии.
41. Иодометрическое титрование. Основы метода. Индикатор используемый в иодометрии.
42. Привести пример иодометрического определения восстановителей.
43. Привести пример иодометрического определения кислот.

Тесты

1. К титриметрическим методам анализа относится:
 - 1) гравиметрия;
 - 2) вольтамперометрия;
 - 3) алкаиметрия;
 - 4) спектрофотометрия.
2. Какой из приведенных реагентов используют для отделения Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} по кислотно-основной схеме анализа?
 - 1) HCl ;
 - 2) H_2SO_4 ;
 - 3) $NaOH + H_2O_2$;
 - 4) NH_3 ;
3. Раствор нитрата серебра в азотнокислой среде используют для обнаружения следующих ионов:
 - 1) SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$;
 - 2) Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ;
 - 3) NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$;
 - 4) CH_3COO^- , NO_2^- , NO_3^- ;
4. Спектр поглощения вещества - это:
 - 1) зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе;
 - 2) зависимость оптической плотности от длины волны падающего света;
 - 3) зависимость пропускания раствора от концентрации вещества в растворе;
 - 4) зависимость интенсивности излучения раствора от концентрации вещества в растворе;

5. Что такое предел обнаружения?
- 1) Минимальная концентрация вещества в растворе;
 - 2) Минимальное количество вещества, которое можно обнаружить с помощью данной реакции в одной капле;
 - 3) Минимальный объем раствора, в котором можно обнаружить растворенное вещество.
6. Метод очистки веществ, способных при нагревании переходить из твердого состояния в газ, минуя жидкое, называется:
- 1) Перекристаллизация;
 - 2) Возгонка;
 - 3) Перегонка.
7. Каким свойством обладают катионы III аналитической группы?
- 1) Осаждаются соляной кислотой;
 - 2) Осаждаются избытком щелочи;
 - 3) Дают гидроксиды, растворимые в избытке 25%-ного раствора гидроксида аммония.
8. Катионы какого вещества окрашивают пламя горелки в карминово-красный цвет?
- 1) K^+ ;
 - 2) Ca^{2+} ;
 - 3) Sr^{2+} .
9. Как называется метод, сущность которого заключается в измерении объема раствора реагента известной концентрации, израсходованного на реакцию с определенным объемом анализируемого компонента?
- 1) Гравиметрический;
 - 2) Титриметрический;
 - 3) Йодометрический.
10. Какой прибор используется в методе определения содержания вещества, основанном на зависимости между интенсивностью окраски раствора и концентрацией в нем вещества?
- 1) Фотоэлектроколориметр;
 - 2) Нефелометр;
 - 3) Рефрактометр.

Библиографический список

1. Гельфман, М. И. Химия [Текст]: учебник / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. - Краснодар: Лань, 2008. - 472 с.
2. Коровин, Н. В. Общая химия [Электронный ресурс]: учебник для студентов вузов, обучающихся по техническим направлениям и специальностям: рек. Минобрнауки РФ / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательский центр "Академия", 2011. - 490 с. – Режим доступа: <http://biblio.bsau.ru/metodic/20539.djvu>
3. Коровин, Н. В. Общая химия [Текст]: учебник для студ. вузов, обуч. по техн. спец. / Н. В. Коровин. - Москва: Высш. шк., 2007. - 557 с.
4. Хомченко Г. П. Неорганическая химия [Текст] : учебник / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович. - СПб.: ИТК Гранит, 2009.
5. Практикум по химии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Р. Р. Ишбердина ; Башкирский государственный аграрный университет. - Электрон. текстовые дан. (1 файл: 1,10 Мб). - Уфа: БГАУ, 2020. <http://biblio.bsau.ru/metodic/121350.pdf>
6. Салихова, Г.Г. Химия: учебное пособие[Электронный ресурс] /Г.Г.Салихова; Башкирский ГАУ. – Уфа: [б.и.], 2021. – 70 с. – Режим доступа: <http://biblio.bsau.ru/metodic/129514.pdf>.
7. Егоров В.В. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия: Учебник / В.В. Егоров, Н.И. Воробьева, И.Г. Сильвестрова. - СПб: Лань, 2014. - 144 с.
8. Цитович И. К. Курс аналитической химии: Учебник/ И. К. Цитович. - СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2007.