

Министерство здравоохранения Российской Федерации  
Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального  
образования  
ПЕРВЫЙ МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени И.М. СЕЧЕНОВА



Аверцева И.Н., Гарнова Н.Ю., Головина Н.В.,  
Доброхотов Д.А., Нестерова О.В., Филиппова А.А.

# РАБОЧАЯ ТЕТРАДЬ ДЛЯ УЧИТЕЛЯ ХИМИИ



Москва  
2016

**Авторский коллектив**

**Аверцева И.Н., Гарнова Н.Ю., Головина Н.В.,  
Доброхотов Д.А., Нестерова О.В., Филиппова А.А.**

**Под редакцией Академика РАО В.А. Попкова**

**Рабочая тетрадь по химии содержит избранные темы, рекомендуемые для учителей специализированных классов для проведения экспериментальных исследований с целью развития практических навыков у учителей. Представленный материал включает теоретическую часть, примеры решения типовых задач и описания выполнения эксперимента предложенных лабораторных работ, помогающие освоению теоретических основ химии.**

Group 1		Group 2		Groups 1...18										Groups 19-32																																																																																																																																																																																																																													
Ia		IIa		Ib-VIII										IIIa-VIII																																																																																																																																																																																																																													
Period	Element	Period	Element	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																																																																																																																														
1	H	2	He	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og
Atomic mass, relative		Atomic mass, relative		Atomic mass, relative										Atomic mass, relative																																																																																																																																																																																																																													
Atomic No. Symbol		Atomic No. Symbol		Atomic No. Symbol										Atomic No. Symbol																																																																																																																																																																																																																													
Electron configuration		Electron configuration		Electron configuration										Electron configuration																																																																																																																																																																																																																													
Melting point (°C)		Melting point (°C)		Melting point (°C)										Melting point (°C)																																																																																																																																																																																																																													
Boiling point (°C)		Boiling point (°C)		Boiling point (°C)										Boiling point (°C)																																																																																																																																																																																																																													
Electronegativity (Pauling/Allred & Rochow)		Electronegativity (Pauling/Allred & Rochow)		Electronegativity (Pauling/Allred & Rochow)										Electronegativity (Pauling/Allred & Rochow)																																																																																																																																																																																																																													
Name		Name		Name										Name																																																																																																																																																																																																																													
Latin name		Latin name		Latin name										Latin name																																																																																																																																																																																																																													
186.207		186.207		186.207										186.207																																																																																																																																																																																																																													
<b>75Re</b>		<b>75Re</b>		<b>75Re</b>										<b>75Re</b>																																																																																																																																																																																																																													
[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>										[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>																																																																																																																																																																																																																													
Распределение электронов		Распределение электронов		Распределение электронов										Распределение электронов																																																																																																																																																																																																																													
Обозначение		Обозначение		Обозначение										Обозначение																																																																																																																																																																																																																													
3180		3180		3180										3180																																																																																																																																																																																																																													
5627		5627		5627										5627																																																																																																																																																																																																																													
1.9/1.46		1.9/1.46		1.9/1.46										1.9/1.46																																																																																																																																																																																																																													
Rhenium		Rhenium		Rhenium										Rhenium																																																																																																																																																																																																																													
Рений		Рений		Рений										Рений																																																																																																																																																																																																																													
Rhenium		Rhenium		Rhenium										Rhenium																																																																																																																																																																																																																													
Название		Название		Название										Название																																																																																																																																																																																																																													
Латинское название		Латинское название		Латинское название										Латинское название																																																																																																																																																																																																																													

## Современная периодическая система элементов Д.И.Менделеева

\* Element has no stable nuclides. For radioactive elements the value in parentheses refers to the most stable nuclide (mass number) of the most stable isotope (IUPAC, 1995).  
 \* Элемент не имеет устойчивых изотопов. Для него в скобках приведено значение массового числа (число нуклонов в ядре) наиболее долгоживущего изотопа (ИЮПАК, 1995).  
 [ ] Alternative english name  
 [ ] American spelling of the element's name  
 [ ] Альтернативное английское название  
 [ ] Американское написание названия элемента

## **ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ И ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА**

### **Правила поведения в химической лаборатории и технику безопасности:**

- ✓ к эксперименту приступают только после ознакомления со всеми его этапами;
- ✓ на лабораторном столе должны находиться только необходимые для эксперимента приборы, оборудование лабораторный журнал;
- ✓ в лаборатории работают только в халате;
- ✓ нельзя брать руками вещества и пробовать их на вкус;
- ✓ опыты с ядовитыми и летучими веществами, концентрированными растворами кислот и щелочей проводят под тягой;
- ✓ при приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду;
- ✓ нельзя работать с легковоспламеняющимися жидкостями вблизи включенных электрических и нагревательных приборов;
- ✓ нельзя выливать в раковину остатки кислот, щелочей и огнеопасных веществ их следует сливать в специально предназначенные для этого склянки;
- ✓ для засасывания кислот и щелочей в пипетку пользуются резиновыми грушами;
- ✓ разбавляя концентрированные кислоты, осторожно вливают кислоту в воду, а не наоборот.

При несоблюдении правил техники безопасности в лаборатории, бывают несчастные случаи, требующие первой неотложной помощи, для ее оказания в лаборатории должна быть аптечка. Основные правила скорой помощи следующие:

- при термическом ожоге кожу обрабатывают спиртом или свежеприготовленным раствором перманганата калия, а затем смазывают мазью от ожогов или присыпают танином;
- при химических ожогах глаз обильно промывают глаза водой, используя глазную ванночку, после этого следует обратиться к врачу;
- при ожогах кислотой необходимо омыть реактив большим количеством воды, затем обработать кожу раствором соды;
- при ожогах щелочью необходимо смыть реактив большим количеством воды, затем промыть участок кожи разбавленной уксусной кислотой, а затем снова водой.

Прежде чем приступить к эксперименту, обучаемые должны изучить соответствующий раздел учебника, лекций, а также ознакомиться с описанием работы и ответить на вопросы для самоподготовки.

С правилами поведения в химической лаборатории и техникой безопасности ознакомилась(ся)

Фамилия \_\_\_\_\_ Имя \_\_\_\_\_ Отчество \_\_\_\_\_

Дата: \_\_\_\_\_ . \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_

Подпись: \_\_\_\_\_

## Термохимия. Определение стандартной энтальпии реакции нейтрализации.

В ходе любой химической реакции выделяется или поглощается энергия.

*Теплота и работа* – две формы передачи энергии между системой и окружающей средой.

Термодинамика изучает закономерности тепловой формы движения материи, обусловленные наличием огромного числа непрерывно движущихся и взаимодействующих между собой микрочастиц (молекул, атомов, ионов).

Закономерности превращения энергии химических реакций изучает *химическая термодинамика*

### Основные понятия

**Термодинамическая система** – тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела

*По степени однородности:* гомогенные и гетерогенные

*По возможности обмена со средой:*

- открытые ( $\Delta U \neq 0$ ;  $\Delta m \neq 0$ )
- закрытые ( $\Delta U \neq 0$ ;  $\Delta m = 0$ )
- изолированные ( $\Delta U = 0$ ;  $\Delta m = 0$ )

**Термодинамический процесс** – переход системы из одного состояния в другое с изменением параметров

Изотермический ( $T = \text{const}$ ;  $\Delta T = 0$ )

Изобарный ( $P = \text{const}$ ;  $\Delta P = 0$ )

Изохорный ( $V = \text{const}$ ;  $\Delta V = 0$ )

Самопроизвольный – без поступления энергии извне (без внешних воздействий)

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

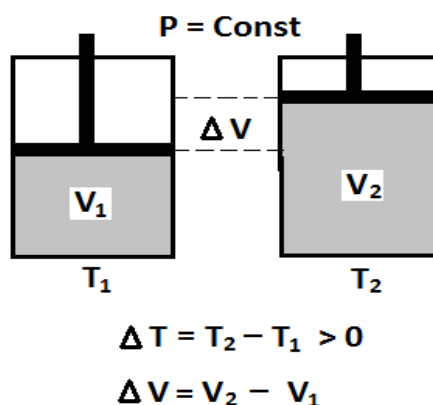
Внутренняя энергия – полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого.

## Законы (начала) термодинамики

### Первое начало термодинамики :

Теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и совершение ею работы расширения

$$Q = \Delta U + W$$



**Работа расширения:  $P \cdot \Delta V$**

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$U + P \cdot V = H$  - *энтальпия*

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

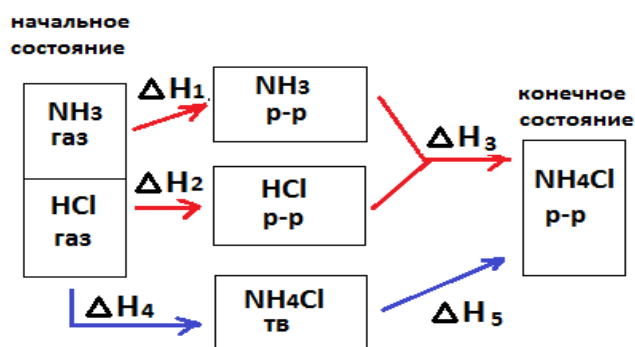
**Энтальпия** ( $H$ , кДж/моль) – функция состояния, изменение которой равно теплоте изобарного процесса:  $\Delta H = - Q_P$

**Внутренняя энергия** ( $U$ ) – функция состояния, изменение которой равно теплоте изохорного процесса:  $\Delta U = - Q_V$

**Тепловой эффект химической реакции** — количество теплоты, которая выделяется или поглощается в реакции при условии, что температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова.

Чтобы тепловой эффект являлся величиной, зависящей только от характера протекающей химической реакции, необходимо соблюдение следующих условий:

- Реакция должна протекать либо при постоянном объёме  $Q_v$  (изохорный процесс), либо при постоянном давлении  $Q_p$  (изобарный процесс).
- В системе не совершается никакой работы, кроме возможной в изобарном процессе работы расширения.
- **Термохимия** – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты реакций, теплоемкости веществ и теплоты фазовых переходов
- **Закон постоянства сумм теплот реакции (закон Гесса)**



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5$$

**Стандартное состояние:**  $P = 101,3 \text{ кПа}$   
 $T = 298 \text{ К (} 25^\circ\text{C)}$   
 $n = 1 \text{ моль}$

**Стандартная энтальпия реакции ( $\Delta H_r^\circ$ )** – теплота, которая выделяется или поглощается в ходе реакции, в стандартном состоянии

**Теплоемкость (C)** – количество теплоты, которое необходимо сообщить веществу (системе) для увеличения температуры на  $1^\circ\text{C}$  (1 K).

Единицы измерения [Дж/К]

**Удельная теплоемкость ( $C_m$ )** – количество теплоты, которое необходимо сообщить единице массы вещества (1 г или 1 кг) для увеличения температуры на  $1^\circ\text{C}$  (1 K).

Единицы измерения [Дж/(г·К)]

## Лабораторная работа

### Определение стандартной энтальпии реакции нейтрализации.

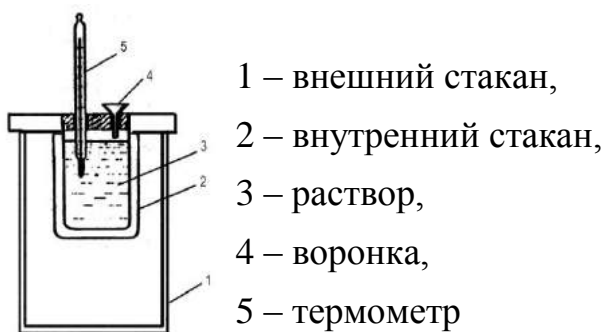
**Цель.** Научиться экспериментально определять изменение энтальпии в ходе химической реакции.

**Задание.** Определить стандартную энтальпию реакции нейтрализации азотной кислоты гидроксидом натрия.

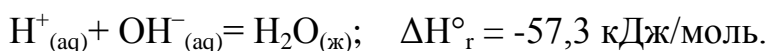
**Оборудование и реактивы.** Лабораторный калориметр, мерные цилиндры, термометр, воронка; растворы азотной кислоты и гидроксида натрия.

**Сущность работы.** Стандартная энтальпия реакции нейтрализации определяется калориметрическим методом по измеренному изменению температуры и рассчитанной теплоемкости системы.

Лабораторный калориметр:



Энтальпия реакции нейтрализации, протекающей между сильными одноосновными кислотами и сильными однокислотными основаниями не зависит от их природы, так как в растворах протекает одна и та же реакция:



### Выполнение эксперимента:

1. Подготавливают калориметр к работе. (Осматривают его, чтобы убедиться в исправности всех деталей. Ополаскивают дистиллированной водой внутренний стакан).
2. Мерными цилиндрами отмеривают равные объемы растворов кислоты и щелочи (20 – 25 мл, по указанию преподавателя).
3. Измеряют начальные температуры кислоты и щелочи с помощью термометра.
4. Раствор кислоты переносят при помощи воронки во внутренний стакан калориметра.



5. Раствор щелочи быстро вливают в калориметр к раствору кислоты и наблюдают за столбиком ртути термометра. Записывают самое высокое показание. Опыт повторяют 2 - 3 раза.

**Экспериментальные данные:**

№ опыта	Температура раствора, T °C		
	кислоты (нач.)	щелочи (нач.)	После нейтрализации
1 (пример)	21,8	21,8	27,3
2			
3			
Среднее значение			

Масса внутреннего стакана калориметра, m(стакана) = \_\_\_\_\_ г

Объемы растворов реагирующих веществ,

V(HNO<sub>3</sub>) = \_\_\_\_\_ мл,

V(NaOH) = \_\_\_\_\_ мл

Молярная концентрация растворов,

c(HNO<sub>3</sub>) = \_\_\_\_\_ моль/л,

c(NaOH) = \_\_\_\_\_ моль/л

Плотность растворов, ρ(HNO<sub>3</sub>) = \_\_\_\_\_ г/мл, ρ(NaOH) = \_\_\_\_\_ г/мл

Удельная теплоемкость растворов (воды), C<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O) = 4,184 Дж/(г·К)

Удельная теплоемкость стекла, C<sub>m</sub>(ст.) = 0,753 Дж/(г·К)

**Пример:**

Масса внутреннего стакана калориметра, m(стакана) = 52,1 г

Объемы растворов реагирующих веществ,

V(HNO<sub>3</sub>) = 25,0 мл,

V(NaOH) = 25,0 мл

Концентрация растворов,

c(HNO<sub>3</sub>) = 0,95 моль/л,

c(NaOH) = 1,10 моль/л

Плотность растворов,

ρ(HNO<sub>3</sub>) = 1 г/мл,

ρ(NaOH) = 1 г/мл

**Обработка результатов эксперимента:**

1) рассчитывают общую теплоемкость калориметра, учитывая теплоемкость раствора и теплоемкость внутреннего стакана:

$$C = C_m(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{раствора}) + C_m(\text{ст.}) \cdot m(\text{стакана})$$

$$\text{где: } m(\text{раствора}) = V(\text{HNO}_3) \cdot \rho(\text{HNO}_3) + V(\text{NaOH}) \cdot \rho(\text{NaOH})$$

**Пример:**

$$m_{\text{р-ра}} = 25,0 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} + 25,0 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 50,0 \text{ г}$$

$$C_{\text{р-ра}} = C_m(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{р-ра}} = 4,184 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)} \cdot 50,0 \text{ г} = 209,2 \text{ Дж/К}$$

$$C_{\text{стекла.}} = C_m(\text{ст.}) \cdot m_{\text{стак.}} = 0,753 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)} \cdot 52,1 \text{ г} = 39,2 \text{ Дж/К}$$

$$C_{\text{системы}} = C_{\text{стекла.}} + C_{\text{р-ра}} = 248,4 \text{ Дж/К}$$

2) Затем вычисляют выделившуюся теплоту:

$$Q = C \cdot \Delta T$$

$$\text{где: } \Delta T = T(\text{после нейтрализации}) - T(\text{начальная})$$

**Пример:**

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 27,3 - 21,8 = 5,5^\circ\text{C} = 5,5 \text{ К}$$

$$Q = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta T = 248,4 \text{ Дж/К} \cdot 5,5 \text{ К} = 1366 \text{ Дж} = 1,366 \text{ кДж}$$

Эта теплота передается в окружающую среду и может быть принята равной по абсолютной величине изменению энтальпии системы (калориметра):

$$\Delta H = -Q$$

3) Для расчета стандартной энтальпии реакции нейтрализации найденное значение теплоты необходимо пересчитать на 1 моль реагирующей кислоты или щелочи, что соответствует 1 моль образующейся воды:

$$\Delta H^\circ = \Delta H / \nu(\text{H}_2\text{O})$$

где:  $\nu$  – количество вещества кислоты или щелочи (в зависимости от того, какое вещество в недостатке).

$$\nu(\text{HNO}_3) = V(\text{HNO}_3) \cdot c(\text{HNO}_3),$$

$$\text{или } \nu(\text{NaOH}) = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})$$

**Пример:**

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{HNO}_3) = c(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3) \text{ (расчёт ведётся по недостатку)}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,95 \text{ моль/л} \cdot 0,025 \text{ л} = 0,0225 \text{ моль}$$

$$\Delta H^\circ = -Q / \nu(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H^\circ = -1,366 \text{ кДж} / 0,0225 \text{ моль} = -57,5 \text{ Дж/моль}$$

Рассчитанную стандартную энтальпию реакции нейтрализации сравнивают со справочными данными. Рассчитывают отклонение найденных значений от справочных. Объясняют вероятные причины отклонений.

**Пример:**

Относительная ошибка эксперимента:

$$\varepsilon\% = (|57,3 - 57,5| : 57,3) \cdot 100\% = 0,35\%$$

**Вывод.** В выводе указывают метод исследования, полученный результат, относительную ошибку

### Примеры решения типовых задач

#### Пример 1

*Расчет стандартной энтальпии реакции по стандартным энтальпиям сгорания веществ.*

Вычислите стандартную энтальпию реакции:



**Решение.** Для решения задачи воспользуемся следствием из закона Гесса:

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_c H^\circ_i - \sum \nu_j \Delta_c H^\circ_j = \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 2\Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

Стандартная энтальпия сгорания углекислого газа, как конечного продукта окисления, равна нулю. Найдем в справочнике значения  $\Delta_c H^\circ$  для глюкозы и этанола:

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -2810 \text{ кДж/моль}; \Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1371 \text{ кДж/моль}.$$

Подставим в полученное выражение значения стандартных энтальпий сгорания веществ:

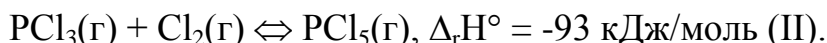
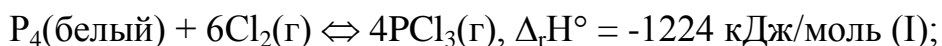
$$\Delta_r H^\circ = -2810 - 2 \cdot (-1371) = -68 \text{ кДж/моль}$$

Ответ:  $\Delta_r H^\circ = -68 \text{ кДж/моль}$ .

#### Пример 2

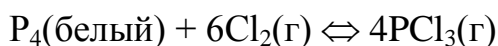
*Нахождение стандартной энтальпии образования вещества путем алгебраического суммирования уравнений на основании закона Гесса*

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

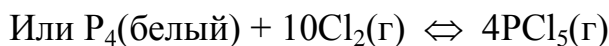
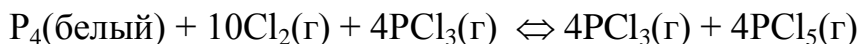
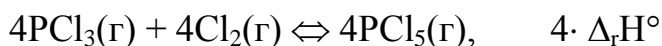


**Решение.** Если энтальпия образования какого-либо вещества неизвестна, ее можно вычислить, применив обычные алгебраические действия к термохимическим уравнениям реакций.

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



+



Вычислим стандартную энтальпию образования хлорида фосфора(V), зная  $\Delta_r H^\circ_I$  и  $\Delta_f H^\circ_{II}$  ( $PCl_3$ ):

$$\Delta_f H^\circ(PCl_5) = [\Delta_r H^\circ_I + 4 \cdot \Delta_f H^\circ_{II}]/4 = [-1224 + 4 \cdot (-93)]/4 = -399 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: стандартная теплота образования хлорида фосфора (V) равна – 399 кДж/моль.

### Пример 3

*Расчет калорийности продуктов с учетом удельных теплот полного сгорания веществ в условиях организма*

Вычислите калорийность 350 г пищевого продукта, содержащего 50% воды, 30% белка, 15% жиров и 5% углеводов.

**Решение.** Для расчета калорийности продукта воспользуемся выражением:

$$Q = Q(\text{белка}) + Q(\text{жиров}) + Q(\text{углеводов}).$$

Для определения калорийности белков, жиров, углеводов воспользуемся табличными значениями удельных теплот полного окисления веществ в условиях организма: условный белок – 17 кДж/г; условный жир – 39 кДж/г; углеводы – 17 кДж/г.

$$Q(\text{бел.}) = m(\text{пищ. прод.}) \cdot \omega(\text{бел.}) \cdot Q(\text{усл. бел.})$$

$$Q(\text{жир}) = m(\text{пищ. прод.}) \cdot \omega(\text{жир}) \cdot Q(\text{усл. жир})$$

$$Q(\text{угл.}) = m(\text{пищ. прод.}) \cdot \omega(\text{угл.}) \cdot Q(\text{угл.})$$

Подставим в эти выражения известные по условию задачи величины и вычислим:

$$Q(\text{бел.}) = 350 \text{ г} \cdot 0,3 \cdot 17 \text{ кДж/г} = 1785 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{жир.}) = 350 \text{ г} \cdot 0,15 \cdot 39 \text{ кДж/г} = 2047,5 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{угл.}) = 350 \text{ г} \cdot 0,05 \cdot 17 \text{ кДж/г} = 297,5 \text{ кДж}$$

Калорийность продукта (в кДж) будет равна сумме теплот полного окисления в условиях организма белков, жиров и углеводов:

$$Q = Q(\text{бел.}) + Q(\text{жир}) + Q(\text{угл.}) = 1785 + 2047,5 + 297,5 = 4130 \text{ кДж}$$

Поскольку в медицине и биологии для оценки калорийности продукта чаще пользуются внесистемной единицей – килокалорией, сделаем соответствующий пересчет:

$$Q(\text{прод}) = 4130 \text{ кДж} : 4,19 \text{ ккал/кДж} = 986 \text{ кКал.}$$

Ответ: Калорийность продукта составляет 986 кКал.

## Термодинамические свойства некоторых веществ, применяемых в медицине

$\Delta_f H^\circ_{298}$  — стандартная теплота образования вещества, кДж/моль;  $\Delta_f G^\circ_{298}$  — стандартное изменение энергии Гиббса при образовании сложного вещества из простых веществ, кДж/моль;  $S^\circ_{298}$  — стандартная энтропия вещества, Дж/(моль·К); к — кристаллическое состояние; ж — жидкое состояние; г — газообразное состояние; аq — вещество (ион) в водном растворе.

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$\Delta_f G^\circ_{298}$	$S^\circ_{298}$
AgCl	к	-127	-109,7	96,1
AgNO <sub>3</sub>	к	-123	-32,2	141
Ag <sub>2</sub> O	к	-30,6	-10,8	122
Al	к	0	0	28,3
Al <sup>3+</sup>	aq	-525	-481	-313
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	корунд	-1670	-1576	51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	к	-2568	-2292	140
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-1264	-1184	54
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	к	-1089	-963	89,6
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	aq	-1068	-963	160
Ba <sup>2+</sup>	aq	-538	-561	12,6
BaCl <sub>2</sub>	к	-860	-811	126
BaSO <sub>4</sub>	к	-1465	-1353	132
Br <sub>2</sub>	ж	0	0	152
Br <sub>2</sub>	г	30,7	3,1	245
C	графит	0	0	5,7
C	алмаз	1,9	2,9	2,4
CO	г	-111	-137	198
CO <sub>2</sub>	г	-393,5	-394,4	214
CO <sub>2</sub>	aq	-413	-386	121
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	aq	-700	-623	187
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	aq	-691	-587	95
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	aq	-676	-528	-53
Ca <sup>2+</sup>	aq	-543	-553	-55
CaO	к	-636	-603	40
Ca(OH) <sub>2</sub>	к	-987	-897	76
CaSO <sub>4</sub>	к	-1432	-1320	107
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	к	-1762	-1565	194
CaCl <sub>2</sub>	к	-795	-750	114
CaCl <sub>2</sub>	aq	-878	-815	55
CaCO <sub>3</sub>	к	-1207	-1129	93
Cl <sub>2</sub>	г	0	0	223
Cl <sub>2</sub> O	г	76	94	266
HCl	г	-92,3	-95,3	186,7
HCl	aq	-167	-131	55
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	aq	-863	-706	38,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	aq	-1461	-1257	214
Cu <sup>2+</sup>	aq	64,4	65	99
CuCl	к	-136	-118	84,5
CuCl <sub>2</sub>	к	-206		
CuSO <sub>4</sub>	к	-770	-662	113
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	к	-2278	-1880	305
F <sup>-</sup>	aq	-329	-276	-9,6
HF	г	-269	-271	174
Fe	к	0	0	27,2
Fe <sup>2+</sup>	aq	-88	-85	-113
Fe <sup>3+</sup>	aq	-48	-11	-293
Fe(OH) <sub>3</sub>	к	-824		
FeCO <sub>3</sub>	к	-753	-680	96
FeCl <sub>3</sub>	к	-405		
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	к	-2226		
FeSO <sub>4</sub>	к	-923	-820	108
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	к	-3007		
H <sub>2</sub>	г	0	0	131

H <sup>+</sup>	aq	0	0	0
OH <sup>-</sup>	aq	-230	-157	-10,5
H <sub>2</sub> O	ж	-286	-237	70
H <sub>2</sub> O	г	-242	-229	189
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ж	-188	-118	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	aq	-191		
Hg	ж	0	0	77
Hg	г	61	32	175
Hg <sup>2+</sup>	aq		-165	
HgCl <sub>2</sub>	к	-230	-177	
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	к	-265	-211	196
HgO	к	-90	-58,4	73
K <sup>+</sup>	aq	-251	-282	103
KOH	aq	-477	-441	92
KAl(SO <sub>4</sub> )·12H <sub>2</sub> O	к	-6057	-5137	687
KBr	к	-392	-379	96
KBr	aq	-372	-385	183
KCl	к	-436	-408	83
KCl	г	-216	-235	239,5
KCl	aq	-419	-413	158
KClO <sub>3</sub>	к	-391	-290	143
KI	к	-328	-322	104
KI	aq	-307	-334	212
KNO <sub>3</sub>	к	-493	-393	133
KNO <sub>3</sub>	aq	-458	-393	291
KMnO <sub>4</sub>	к	-813	-714	172
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	-1438	-1320	176
Li <sup>+</sup>	aq	-278	-294	14
LiOH	к	-487	-444	50
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	к	-1215	-1130	90
Mg <sup>+</sup>	aq	-462	-456	-118
MgCO <sub>3</sub>	к	-1113	-1029	66
MgCl <sub>2</sub>	к	-642	-592	89,5
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	к	-2500	-1279	366
MgO	к	-602	-570	27
Mg(OH) <sub>2</sub>	к	-925	-834	63
MgSO <sub>4</sub>	к	-1278	-1174	91,6
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	к	-3384		
Mn <sup>2+</sup>	aq	-219	-223	-84
MnSO <sub>4</sub>	к	-1064	-956	112
N <sub>2</sub>	г	0	0	191,5
NH <sub>3</sub>	г	-46,2	-16,6	192,5
NH <sub>3</sub>	aq	-80,8	-26,6	110
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	aq	-133	-79,5	113
NH <sub>4</sub> Cl	к	-315	-204	94,6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	-1179	-900	220
N <sub>2</sub> O	г	81,5	103,6	220
NO	г	90,4	86,7	210,6
NO <sub>2</sub>	г	33,8	51,8	240,5
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	г	9,7	98,3	304,3
HNO <sub>2</sub>	aq	-119	-56	153
HNO <sub>3</sub>	ж	-173	-80	155
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	aq	-207	-114	146
Na	к	0	0	51
Na <sup>+</sup>	aq	-240	-262	60
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	к	-1131	-1048	136
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	к	-4082	-3906	
NaHCO <sub>3</sub>	к	-948	-852	102
NaF	к	-569	-541	59
NaCl	к	-411	-384	72
NaNO <sub>2</sub>	к	-359		
NaNO <sub>3</sub>	к	-425	-366	116
NaOH	к	-427	-380	60
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	к	-1117	-1043	146

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	к	-1384	-1267	149
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	к	-4324	-3644	593
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	к	-2602		
$\text{O}_2$	г	0	0	205
$\text{O}_3$	г	142	163	238
$\text{P}_4$	белый	0	0	44,4
$\text{P}_4$	красный	-18,4		
$\text{PCl}_3$	г	-306	-286	312
$\text{PCl}_5$	г	-399	-325	353
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	aq	-1302	-1135	89
$\text{HPO}_4^{2-}$	aq	-1299	-1094	-36
$\text{PO}_4^{3-}$	aq	-1284	-1026	-218
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	aq	-2276		
$\text{Pb}^{2+}$	aq	1,6	-24,3	21,3
$\text{PbO}$	к	-218	-188	69
$\text{PbO}_2$	к	-277	-219	77
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	к	-964		
S	ромбич.	0	0	32
S	монокл.	0,3	0,1	32,6
$\text{SO}_2$	г	-297	-300	249
$\text{SO}_3$	г	-395	-370	256
$\text{H}_2\text{S}$	г	-20	-33	206
$\text{H}_2\text{SO}_4$	aq	-907	-742	17
$\text{HSO}_4^-$	aq	-886	-753	127
$\text{SO}_4^{2-}$	aq	-907	-742	17,2
$\text{SiO}_2$	кварц	-859	-805	42
$\text{Zn}^{2+}$	aq	-152	-147	-106
$\text{ZnO}$	к	-348	-318	44
$\text{ZnCl}_2$	к	-416	-369	108
$\text{ZnSO}_4$	к	-979	-872	125
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	к	-3076	-2560	387

**Средняя удельная теплота полного окисления основных компонентов  
пищевых продуктов**

Вещества	$Q$ , кДж/г
Белки	17
Жиры	39
Углеводы	17



## Органические вещества

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$\Delta_f G^\circ_{298}$	$S^\circ_{298}$
CH <sub>4</sub>	г	-85	-51	186
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	227	209	201
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	г	52	68	219
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	г	-107	-33	229
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ж	49	125	173
CH <sub>3</sub> Cl	г	-82	-59	234
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	г	-88	-59	271
CHCl <sub>3</sub>	г	-100	-67	296
CCl <sub>4</sub>	г	-107	-64	309
CH <sub>3</sub> Br	г	-35,6	-26	246
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	г	-4,2	-5,9	294
CHBr <sub>3</sub>	г	25	16	331
CBr <sub>4</sub>	г	50	36	358
CH <sub>3</sub> OH	ж	-239	-166	127
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ж	-278	-175	161
Глицерин	ж	-671	-479	205
Формальдегид	г	-116	-110	219
Ацетальдегид	г	-166	-134	265
Ацетон	ж	-247	-154	199
HCOOH	ж	-410	-346	129
HCOO <sup>-</sup>	aq	-410	-335	92
CH <sub>3</sub> COOH	ж	-487	-392	160
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	aq	489	-404	205
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	ж	-535	-376	226
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	к	-536	-372	202
Нитробензол	ж	16	146	224
Анилин	ж	31	149	191
Глицин	к	-537	-378	103,5
Глицин	aq	-523	-380	158,6
Цистеин	к	-532,6	-342,7	169,9
L-лейцин	aq	-643,4	-352,3	207,5
Пируват-ион	aq	-596,2	-472,4	171,5
L-молочная кислота	aq	-686	-539	222
Сахароза	к	-2222	-1545	360
D-глюкоза	aq	-1263,8	-917,0	269,5
D-глюкоза	к	-1274,5	-910,6	212,1

## Энтальпии сгорания ( $\Delta_c H^\circ$ , кДж/моль)

### некоторых органических веществ

Вещество	Состояние	$\Delta_c H^\circ$	Вещество	Состояние	$\Delta_c H^\circ$
CH <sub>4</sub>	г	-882	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	-1305
CH <sub>3</sub> Br	г	-770	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ж	-1371
CH <sub>3</sub> Cl	г	-687	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ж	-2727
CH <sub>3</sub> I	ж	-815	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	к	-981
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	г	-1071	CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ж	-1786
CH <sub>3</sub> OH	ж	-715	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ж	-3273
CH <sub>2</sub> O	г	-561	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	ж	-3920
HCOOH	ж	-263	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	ж	-3396
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	к	-634	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	ж	-3093
CHCl <sub>3</sub>	ж	-373	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH		-3064
CH <sub>3</sub>	к	-677	Глюкоза	к	-2810
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	г	-1541	Фруктоза	к	-2827
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	г	-1387	CH <sub>3</sub> COOH	ж	-876

## ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ.

### I Теория кислот и оснований С.Аррениуса

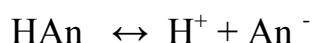
**Кислота** – электролит, который при диссоциации в водном растворе из положительных ионов дает только ионы  $H^+$

**Основание** – электролит, который при диссоциации дает из отрицательных ионов только ионы  $OH^-$

Кислотно-основное взаимодействие сводится к реакции нейтрализации

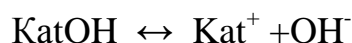


По теории Аррениуса силу кислот и оснований можно количественно определить с помощью  $K$  ионизации:



$$K(\text{ион.}) = \frac{C(H^+) \cdot C(An^-)}{C(HAn)}$$

Аналогично рассчитывается  $K$  ионизации для *слабого основания*



$$K(\text{ион.}) = \frac{C(OH^-) \cdot C(Kat^+)}{C(KatOH)}$$

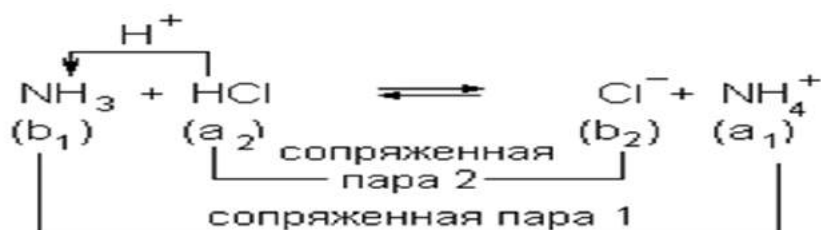
Так как сильные электролиты имеют степень диссоциации = 1, то  $K_a$  рассчитывается для слабых кислот и оснований !

## II Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

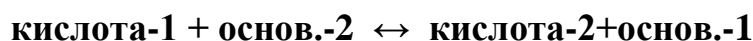
**Кислота** (обозначается а, от англ. acid) – это молекула или ион – донор протона;

**Основание** (обозначается b, от англ. base) – это молекула или ион – акцептор протона.

Протолитический процесс идет в направлении переноса протона от более сильной кислоты к более сильному основанию.



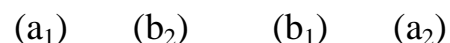
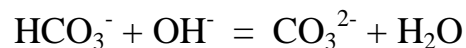
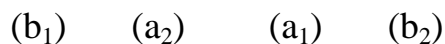
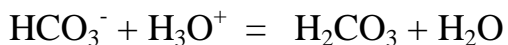
Прямая и обратная реакции, которые обусловлены переносом протона от кислоты к основанию выражают уравнение протолитического равновесия:



### *Классификация кислот оснований*

	Молекулярные	Катионные	Анионные
<i>Кислоты</i>	HCl, HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> COOH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (NH <sub>4</sub> Cl), RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (RNH <sub>3</sub> Cl)	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (NaHSO <sub>4</sub> ), H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )
<i>Основания</i>	NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> Cl)	(NaOH), O <sup>2-</sup> (Na <sub>2</sub> O), NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> (NaNH <sub>2</sub> ), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa), Cl <sup>-</sup> (NaCl), F <sup>-</sup> (NaF), CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (NaCH <sub>3</sub> COO), HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (NaHSO <sub>4</sub> ),
<i>Амфолиты</i>	RCH(NH <sub>2</sub> )COOH, Zn(OH) <sub>2</sub> , белки, H <sub>2</sub> O	Al(OH) <sup>2+</sup> (Al(OH)Cl <sub>2</sub> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (NaHCO <sub>3</sub> )

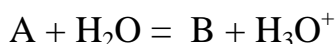
**Амфолит** – молекула или ион, способный быть как донором, так и акцептором протона в зависимости от партнера по реакции.



**Протолитическая теория более широко применяется для описания различных процессов**

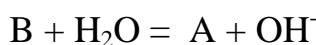
Процесс	Уравнение реакции (пример)
Нейтрализация	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{NH}_2 = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$
Ионизация	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Автоионизация (автопротолиз)	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$
Гидролиз (ионный)	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})^+ + \text{H}_3\text{O}^+$

Сила кислоты в водном растворе выражается через константу кислотности ( $K_a$ ).



$$K_a = \frac{c(\text{B}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{A})}$$

Сила основания характеризуется с помощью константы основности ( $K_b$ ).



$$K_b = \frac{c(\text{A}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}$$

*Чем больше  $K_a$ , тем сильнее кислота !*

$K_a$  и  $K_b$  - справочные величины.

Для сравнения силы кислот и оснований используют показатели этих величин:

$$pK_a = - \lg K_a$$

$$pK_b = - \lg K_b$$

$pK_a$  и  $pK_b$  - справочные величины.

*Чем меньше  $pK_a$ , тем сильнее кислота !*

Чем сильнее основание, тем слабее сопряженная с ним кислота.

Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ней основание.

***Автопротолиз воды***



$$K_d = \frac{c(H^+) \cdot c(OH^-)}{c(H_2O)} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$c(H_2O)_{\text{в 1 л воды}} = \frac{m}{MV} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ л}} = 55,6 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \quad (T = 298 \text{ К})$$

$$K_d \cdot c(H_2O) = c(H^+) c(OH^-) = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$pH = - \lg c(H^+)$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

**Расчет pH в растворе слабой кислоты или основания**

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_a \cdot c(\text{A})}$$

Логарифмируя левую и правую части уравнения и меняя знаки, получим:

$$-\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,5 (-\lg K_a - \lg c(\text{A}))$$

$$\text{pH} = 0,5 (\text{p}K_a - \lg c(\text{A})) \text{ - кислота}$$

$$\text{pH} = 14 - 0,5 (\text{p}K_b - \lg c(\text{B})) \text{ - основание}$$

$$\text{Сильная кислота} \quad \text{pH} = -\lg c(\text{HA})$$

$$\text{Сильное основание} \quad \text{pH} = 14 - \lg c(\text{B})$$

### III Теория кислот и оснований. Теория Льюиса

**Основания Льюиса** – частицы с неподеленной электронной парой, такие как  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др., т.е. нуклеофильные частицы (нуклеофилы). Доноры электронных пар

**Кислоты Льюиса** – частицы, имеющие атомы со свободными электронными орбитами ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}^+$  и др.)

Акцепторы электронных пар



## Лабораторная работа

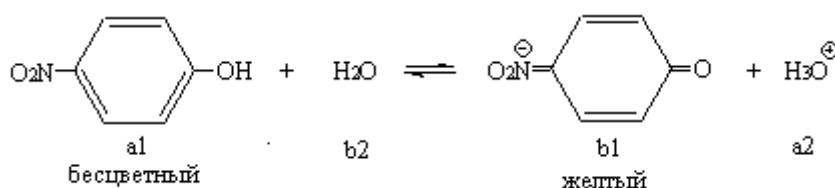
### Определение pH раствора фотоэлектроколориметрическим методом.

**Цель работы.** Научиться определять pH растворов с помощью фотоэлектроколориметрического метода.

**Задание:** определить pH одного-двух растворов по указанию преподавателя; сопоставить полученный результат с расчетным для данной протолитической системы.

**Оборудование и реактивы:** колориметр КФК-2 с набором кювет, штатив с пробирками, бюретки, воронки, пипетки градуированные. Водный р-р карбоната натрия ( $c=0,1$  моль/л), набор индикаторов по Михаэлису, универсальный индикатор, исследуемые растворы, дистиллированная вода.

**Сущность работы.** Метод основан на использовании кислотно-основных индикаторов, представляющих собой слабые кислоты или основания, изменяющие характер или интенсивность окраски в обратимых реакциях протонирования - депротонирования. У одноцветных индикаторов молекулярная форма бесцветна, а ионная - окрашена. Пример одноцветного индикатора – *n*-нитрофенол:



При прибавлении к водному раствору *n*-нитрофенола небольшого количества сильной кислоты сопряженное основание ( $\text{Ind}^-$ ) переходит в соответствующую бесцветную кислоту ( $\text{HInd}$ ); интенсивность окраски уменьшается или она исчезает вовсе. Наоборот, прибавление небольшого количества сильного основания вызывает смещение равновесия в противоположном направлении: концентрация окрашенной формы индикатора ( $\text{Ind}^-$ ) возрастает, интенсивность окраски усиливается. Изменение соотношения  $\text{HInd}$  и  $\text{Ind}^-$  сопровождается визуальными изменениями в определенном диапазоне значений pH, что позволяет судить о положении равновесия и, следовательно, определять pH:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})}$$

где  $\text{pK}_a$ - силовой показатель индикатора.

Сущность фотоэлектроколориметрического метода определения рН заключается в измерении оптической плотности ( $A_x$ ) испытуемого раствора с индикатором и раствора, в котором добавленный индикатор полностью ионизирован и имеет максимальную интенсивность окраски, т.е. максимальную оптическую плотность ( $A_{max}$ ).

### **Ход работы.**

1. На полоску универсальной индикаторной бумаги стеклянной палочкой наносят 1 каплю исследуемого раствора. Окраску индикаторной бумаги сравнивают со стандартной шкалой рН. Ориентировочное значение рН записывают в лабораторный журнал. Воспользовавшись табличными данными, выбирают одноцветный индикатор из серии Михаэлиса, зона перехода окраски которого включает ориентировочное значение рН.

2. За 15 мин до начала измерений фотоколориметр подключают к электросети, открывают крышку кюветного отделения и, нажимая кнопку “Сеть”, включают прибор, при этом загорается индикаторная лампа. Поворотом ручки “Светофильтры” устанавливают необходимый светофильтр. Ручку “Установка 100 грубо” переводят в крайнее левое положение.

3. После включения прибора готовят растворы для фотоколориметрирования. В первую пробирку с помощью пипетки отмеривают 9,0 мл исследуемого раствора, а во вторую пробирку добавляют из бюретки 9,0 мл раствора карбоната натрия. В обе пробирки добавляют точно (из бюретки) по 1,0 мл раствора выбранного индикатора. Содержимое пробирок хорошо перемешивают стеклянной палочкой.

4. Одну из кювет заполняют раствором из первой пробирки (кюветы можно брать только за те грани, через которые при работе фотоколориметра не проходит луч света), предварительно ополоснув ее этим раствором, а другую кювету- дистиллированной водой. Жидкости в кюветы наливают до метки. При необходимости внешние стенки кювет осушают фильтровальной бумагой.

5. Кювету с дистиллированной водой помещают в дальнее отделение кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором – в ближнее отделение. Рычаг смены кювет должен находиться в положении “1”. Крышку кюветного отделения закрывают и вращением ручек “Чувствительность”, “Установка 100 грубо” и “Установка 100 точно” устанавливают стрелку микроамперметра в положение “0” по нижней шкале “D”. Перемещают рычаг смены кювет в положение “2” и записывают полученное по нижней шкале значение оптической плотности в лабораторный журнал. Измерение повторяют.

6. После окончания измерения оптической плотности исследуемого раствора кювету с этим раствором извлекают из прибора, раствор выливают, кювету промывают дистиллированной водой, ополаскивают раствором из



второй пробирки и заполняют этим же раствором. Кювету ставят в ближнее отделение и измеряют оптическую плотность щелочного раствора индикатора аналогично тому, как было описано выше.

### Выполнение эксперимента:

1. Выбирают одноцветный индикатор для измерения рН.
2. Готовят колориметр КФК-2 к работе.
3. Готовят растворы для фотометрирования.
4. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора.
5. Измеряют оптическую плотность раствора индикатора, в котором он полностью ионизирован.
6. Рассчитывают степень ионизации индикатора в исследуемом растворе.
7. Рассчитывают рН исследуемого раствора.

### Экспериментальные данные

Приблизительное значение рН \_\_\_\_\_

Выбранный индикатор \_\_\_\_\_

Светофильтр \_\_\_\_\_

Значения оптической плотности:  $A_x =$  \_\_\_\_\_

$A_{max} =$  \_\_\_\_\_

### Обработка результатов эксперимента.

1. Рассчитывают степень ионизации индикатора  $\alpha$  в исследуемом растворе, для чего используют соотношение:

$$\alpha = A_x / A_{max}.$$

2. Для расчета рН используют уравнение:

$$pH = \frac{pK_a + \lg \alpha}{1 - \alpha}$$

### Расчеты:

\*В Выводе указывают значение рН исследуемого раствора, относительную ошибку.

**Выводы**

## Примеры решения типовых задач

### Пример 1

*Расчет pH растворов сильных кислот*

Вычислите pH раствора азотной кислоты концентрации 0,0025 моль/л.

**Решение.** При решении задачи воспользуемся уравнением:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{HВ})$$

Подставляя известное по условию задачи значение концентрации в уравнение, вычислим:  $\text{pH} = -\lg c(\text{HNO}_3) = -\lg 0,0025 = 2,60$

Анализ полученного ответа. Значение pH реально возможно, т.к. раствор азотной кислоты должен иметь кислую среду ( $\text{pH} < 7$ ).

### Пример 2

*Расчет pH растворов сильных оснований*

Вычислите pH раствора гидроксида натрия  $c = 0,017$  моль/л.

**Решение.** Для сильных однокислотных оснований  $\text{pOH} = -\lg c(\text{В})$ , следовательно

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg c(\text{В})$$

Подставляя в уравнение известное по условию задачи значение концентрации раствора KOH, находим:

$$\text{pH} = 14 + \lg 0,017 = 14,0 - 1,769 = 12,2$$

Анализ полученного ответа. Значение pH = 12,2 реально возможно, т.к. раствор NaOH имеет щелочную среду  $\text{pH} > 7$ .

### Пример 3

*Расчет концентрации ионов водорода по значению pH*

Рассчитайте концентрацию протонов в водянистой влаге глаза, pH = 7,4.

**Решение.** При решении задачи воспользуемся уравнением:  $\text{pH} = -\lg c$ ,  
Отсюда:  $c = 10^{-\text{pH}}$

$$\text{Ответ: } c = 10^{-7,4} = 3,9 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

#### Пример 4

##### *Расчет pH растворов слабых кислот*

Вычислите pH раствора уксусной кислоты концентрации 0,08 моль/л.

**Решение.** Учитывая степень ионизации слабой кислоты, воспользуемся уравнением:

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_a - \lg c(\text{HB})),$$

где  $\text{p}K_a$  - показатель константы ионизации слабой кислоты (табличная величина;

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

Подставляя в уравнение известное по условию задачи значение концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и определив по таблице  $\text{p}K_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ , вычислим:

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (4,76 - \lg 0,08) = 2,93$$

Анализ полученного ответа. Значение  $\text{pH} = 2,93$  реально возможно, т.к. раствор уксусной кислоты имеет  $\text{pH} < 7$ .

#### Пример 5

##### *Расчет pH растворов слабых оснований*

Вычислите pH раствора аммиака  $c = 0,003$  моль/л.

**Решение.** Учитывая степень ионизации слабого основания, воспользуемся уравнением :

$$\text{pH} = 14 - 0,5(\text{p}K_b - \lg c(\text{B})),$$

где  $\text{p}K_b$  - показатель константы ионизации слабого основания (табличная величина; табл.). Величины  $\text{p}K_a$  и  $\text{p}K_b$  для протолитической пары связаны соотношением:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14.$$

Предварительно, определив

$$\text{p}K_b (\text{NH}_3) = 14 - \text{p}K_a (\text{NH}_4^+) = 14 - 9,24 = 4,76,$$

подставим известное по условию задачи значение концентрации раствора аммиака в уравнение и вычислим pH:

$$\text{pH} = 14 - 0,5(4,76 - \lg 0,003) = 10,4$$

Анализ полученного ответа. Задача решена верно, т.к. pH раствора аммиака больше 7.

### Пример 6

*Расчет pH растворов протолитов, полученных смешением растворов одного и того же вещества*

Смешали два раствора HCl: объемом 100 мл с концентрацией 0,5 моль/л и объемом 250 мл с концентрацией 0,025 моль/л. Вычислите pH полученного раствора.

**Решение.** Определим концентрацию полученного раствора:

$$c = \frac{c_1V_1 + c_2V_2}{V_1 + V_2}$$

Для сильной одноосновной кислоты (HCl):  $\text{pH} = -\lg c(\text{HВ})$

$$c = \frac{0,5 \text{ моль/л} \cdot 0,10 \text{ л} + 0,025 \text{ моль/л} \cdot 0,25 \text{ л}}{0,35 \text{ л}} = 0,161 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg 0,161 = 0,794$$

Анализ полученного ответа. Задача решена верно, т.к. pH полученного раствора меньше 7.

### Пример 7

*Расчет pH растворов протолитов, полученных смешением растворов разных веществ*

Вычислите pH раствора, полученного смешением равных объемов растворов  $c(\text{HCl}) = 0,012$  моль/л и  $c(\text{KOH}) = 0,028$  моль/л.

**Решение.** По условию задачи раствор кислоты прореагировал полностью. Следовательно, после протекания реакции нейтрализации среда полученного раствора будет щелочной.

Определим концентрацию KOH после завершения реакции.

Для определения pH растворов сильных оснований воспользуемся уравнением.



Взято:  $0,012V$  моль  $0,028V$  моль

Осталось:  $0,028V - 0,012V = 0,016V$ ,

т.к. кислота и щелочь реагируют в соотношении 1 : 1.

Концентрация  $c(\text{KOH})$  после реакции =  $v/V = 0,016V$  (моль) /  $2V(\text{л}) = 0,008$  моль/л

$$\text{pH} = 14 + \lg c = 14 + \lg 0,008 = 11,9$$

Анализ полученного ответа: Задача решена верно, т.к. среда полученного раствора щелочная ( $11,9 > 7$ ).

### Пример 8

#### Расчет степени ионизации

Вычислите степень ионизации фенолфталеина в растворе с рН 8,85

**Решение.** Для расчета степени ионизации индикатора используют формулу:

$$pH = pK_a + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

где  $\alpha$  - степень ионизации индикатора.

$pK_a$  – показатель константы ионизации индикатора

Подставляя в данное уравнение известное по условию задачи значение рН раствора и определив по таблице  $pK_a$ (фенолфталеина) = 9,37, вычислим  $\alpha$ :

$$8,85 = 9,37 + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad \alpha =$$

Ответ: 0,

#### Свойства важнейших кислотно-основных индикаторов

##### Двухцветные индикаторы

Индикатор	Переход окраски	Интервал рН
Метиловый оранжевый	Красная → оранжевая	3,1- 4,0
Лакмоид	Красная → синяя	4,0 - 6,4
Метиловый красный	Красная → желтая	4,2 - 6,2
Бромтимоловый синий	Желтая → синяя	6,0 - 7,6

##### Одноцветные индикаторы (серия Михаэлиса)

Индикатор	Цвет (при верхней границе рН)	рК	Интервал рН
$\alpha$ -Динитрофенол	Желтый	4,05 (293 К)	2,8 – 4,5
$\gamma$ -Динитрофенол	Желтый	5,15 (293 К)	4,0 – 5,6
<i>n</i> -Нитрофенол	Желтый	7,16 (293 К)	5,2 - 7,0
<i>m</i> -Нитрофенол	Желтый	8,31(293 К)	6,7 - 8,4
Фенолфталеин	Малиновый	9.37 (291 К)	8,3 - 10,5
Ализариновый красный	Фиолетовый → желтый	11,16 (291 К)	10,0 - 12,0

Константы кислотности и силовые показатели важнейших протолитических пар в водном растворе при 298 К

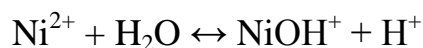
	Кислота/основание	$K_a$	$pK_a$
Al	$Al^{3+} \cdot H_2O / AlOH^{2+}$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	5,02
B	$B(OH)_3 / B(OH)_4^-$	$7,24 \cdot 10^{-10}$	9,14
C	$CO_2 + H_2O / HCO_3^-$	$4,26 \cdot 10^{-7}$	6,37
	$HCO_3^- / CO_3^{2-}$	$4,68 \cdot 10^{-11}$	10,33
	<b>HCOOH/HCOO<sup>-</sup></b>	$1,79 \cdot 10^{-4}$	3,75
	$CH_3COOH / CH_3COO^-$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
	$H_2C_2O_4 / HC_2O_4^-$	$6,46 \cdot 10^{-2}$	1,19
	$HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-}$	$6,16 \cdot 10^{-5}$	4,21
	$C_2H_5COOH / C_2H_5COO^-$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
	<b>CH<sub>2</sub>(OH)CH(OH)COOH (глицериновая кислота) / CH<sub>2</sub>(OH)CH(OH)COO<sup>-</sup> (глицерат-ион)</b>	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
	$CH_3CH(OH)COOH$ (молочная кислота) / $CH_3CH(OH)COO^-$ (лактат-ион)	$1,48 \cdot 10^{-4}$	3,83
	$CH_3C(O)COOH$ (пировиноградная кислота) / $CH_3C(O)COO^-$ (пируват-ион)		2,49
	<b>HOOCCH(OH)CH(OH)COOH (винная кислота) / HOOCCH(OH)CH(OH)COO<sup>-</sup> (гидротартрат-ион)</b>	$9,12 \cdot 10^{-4}$	3,04
	<b>HOOCCH(OH)CH(OH)COO<sup>-</sup> (гидротартрат-ион) / OOCCH(OH)CH(OH)COO<sup>-</sup> (тартрат-ион)</b>	$4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
	<b>CH<sub>2</sub>(OH)[CH(OH)]<sub>4</sub>COOH (глюконовая кислота) / CH<sub>2</sub>(OH)[CH(OH)]<sub>4</sub>COO<sup>-</sup> (глюконат-ион)</b>	$1,38 \cdot 10^{-4}$	3,86
	$HOOCCH_2CH_2COOH$ (янтарная кислота) / $HOOCCH_2CH_2COO^-$ (гидросукцинат-ион)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
	$HOOCCH_2CH_2COO^-$ (гидросукцинат-ион) / $OOCCH_2CH_2COO^-$ (сукцинат-ион)	$2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63
	$C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	4,20
$C_6H_5OH / C_6H_5O^-$	$1 \cdot 10^{-10}$	10,0	
Cl	<b>HClO/HClO<sup>-</sup></b>	$2,82 \cdot 10^{-8}$	7,55
Cr	$Cr^{3+} \cdot H_2O / CrOH^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	3,95
Cu	$Cu^{2+} \cdot H_2O / CuOH^+$	$4,57 \cdot 10^{-8}$	7,34
F	$HF / F^-$	$6,61 \cdot 10^{-4}$	3,18
Fe	<b>Fe<sup>2+</sup> · H<sub>2</sub>O / FeOH<sup>+</sup></b>	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,74
	<b>Fe<sup>3+</sup> · H<sub>2</sub>O / FeOH<sup>2+</sup></b>	$6,76 \cdot 10^{-3}$	2,17
	<b>HNB (гемоглобин) / NB<sup>-</sup> (гемоглобинат-ион)</b>	$6,31 \cdot 10^{-9}$	8,20
	HNB · O <sub>2</sub> (оксигемоглобин) / NB · O <sub>2</sub> <sup>-</sup> (оксигемоглобинат-ион)	$1,12 \cdot 10^{-7}$	6,95
N	$NH_4^+ / NH_3$	$5,75 \cdot 10^{-10}$	9,24
	$CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	10,66
	$C_6H_5NH_3^+ / C_6H_5NH_2$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	4,63
	$C_5H_5NH^+$ (пиридиновый-ион) / $C_5H_5N$ (пиридин)	$5,6 \cdot 10^{-6}$	5,25
	<b>HCN / CN<sup>-</sup></b>	$1 \cdot 10^{-9}$	9,0
	$HNO_2 / NO_2^-$	$5,13 \cdot 10^{-4}$	3,29
	$H_4Y / H_3Y^-$ (Y <sup>4-</sup> – этилендиаминтетраацетат-ион)	$1 \cdot 10^{-2}$	2,00
	$H_3Y^- / H_2Y^{2-}$ (Y <sup>4-</sup> – этилендиаминтетраацетат-ион)	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
	$H_2Y^{2-} / HY^{3-}$ (Y <sup>4-</sup> – этилендиаминтетраацетат-ион)	$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
$HY^{3-} / Y^{4-}$ (Y <sup>4-</sup> – этилендиаминтетраацетат-ион)	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26	
O	$H_2O / OH^-$	$1,82 \cdot 10^{-16}$	15,74
	<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O</b>	1	0
	$H_2O_2 / HO_2^-$	$2,40 \cdot 10^{-12}$	11,62
P	$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$	$7,24 \cdot 10^{-3}$	2,14
	$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	$6,16 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$	$4,57 \cdot 10^{-13}$	12,34
Pb	<b>Pb<sup>2+</sup> · H<sub>2</sub>O / PbOH<sup>+</sup></b>		
S	<b>H<sub>2</sub>S / HS<sup>-</sup></b>	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
	$HS^- / S^{2-}$	$1 \cdot 10^{-13}$	13
	<b>SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O / HSO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	$1,66 \cdot 10^{-2}$	1,78
	$HSO_3^- / SO_3^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20
	$HSO_4^- / SO_4^{2-}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	1,95
Zn	$Zn^{2+} \cdot H_2O / ZnOH^+$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	7,69

## Гидролиз солей.

Ионы растворенного вещества могут по-разному взаимодействовать с молекулами растворителя. Ионы растворенного вещества окружаются нейтральными молекулами растворителя, вследствие чего образуется сольватный комплекс, а само явление называется сольватацией (для водных растворов – гидратацией). Типичный процесс гидратации – образование гидрокосокомплексов:



От явлений сольватации и гидратации следует отличать процессы сольволиза и гидролиза, при котором молекулы растворителя, взаимодействуя с ионами растворенного вещества разлагаются на составные части (также ионы).



В этой схеме для кратности не указана гидратная оболочка иона никеля.

**Гидролиз – частный случай сольволиза**, дословно – «разложение водой».

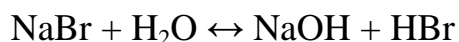
**Гидролиз – взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате которого образуется малодиссоциирующие ионы или молекулы (кислоты и основания).**

Причиной гидролиза является электролитическая диссоциация соответствующих солей и воды. Вода незначительно диссоциирует на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , но в процессе гидролиза один или оба этих ионов могут «связываться» ионами гидролизующейся соли в малодиссоциируемые летучие или труднорастворимые вещества.

В чистой воде  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7}$  (pH=7). В результате гидролиза изменяется pH среды.

Рассмотрим примеры гидролиза солей.

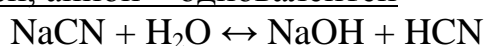
### **1. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием:**



Равновесие диссоциации воды существенно не смещается, т.к. ионы такой соли не образуют малодиссоциирующих продуктов с  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Гидролиз не идет.

### **2. Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием:**

а) катион – одновалентен, анион – одновалентен



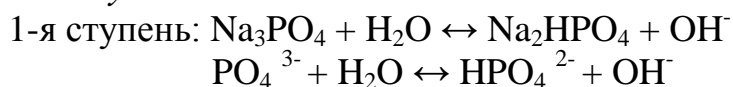




В результате гидролиза образуется слабый электролит (слабодиссоциирующая кислота). Среда раствора сильнощелочная.

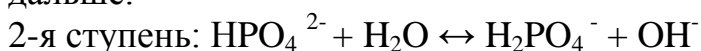
б) катион – одновалентен, анион – многовалентен

В результате гидролиза образуются кислые соли, но в растворе накапливаются  $\text{OH}^-$ . *pH растворов определяется в основном гидролизом по 1-й ступени.*

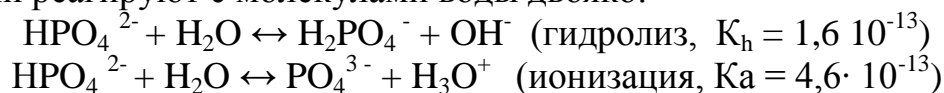


Среда раствора щелочная.

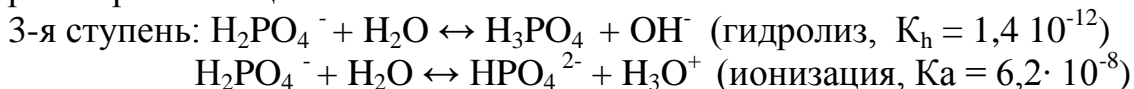
При избытке соли или дальнейшем добавлении воды гидролиз идет дальше.



В этом случае ионы соли, образующиеся в результате частичной ионизации реагируют с молекулами воды двояко:



$K_a < K_h$ , следовательно, преобладает процесс гидролиза. Среда раствора слабощелочная.



Сравнение констант  $K_a > K_h$  показывает, что преобладает процесс кислотной ионизации. Среда раствора слабокислая. Гидролиз не доходит до конца, т.к.к накопление  $\text{OH}^-$  препятствует образованию  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

в) катион – многовалентен, анион – одновалентен

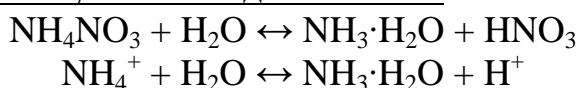
Случай редкий. В результате гидролиза образуется основная соль и кислота. Однако реакция раствора щелочная, т.к. в нем концентрация  $\text{OH}^-$  из основной соли (Сильное основание!) больше концентрации  $\text{H}^+$  из слабой кислоты.

г) катионы и анионы – многовалентны

Этот случай практически не встречается, т.к. такие соединения воде нерастворимы.

**3. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием:**

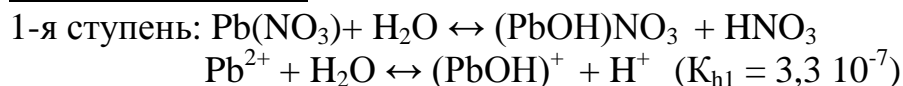
а) катион – одновалентен, анион – одновалентен



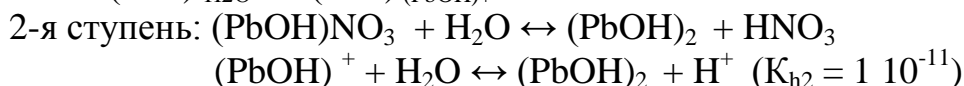
В результате гидролиза образуется слабый электролит (слабодиссоциирующее основание.). Среда раствора кислая.

б) катион – многовалентен, анион – одновалентен

Наиболее типичный случай. В результате образуются основные соли и свободная кислота.



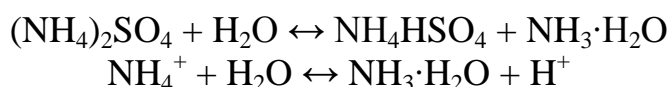
Образование  $(\text{PbOH})^+$  приводит к нарушению равновесия  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$  и вызывает дальнейшую диссоциацию воды. Процесс идет до тех пор, пока  $c(\text{OH}^-)_{\text{H}_2\text{O}} > c(\text{OH}^-)_{(\text{PbOH})^+}$



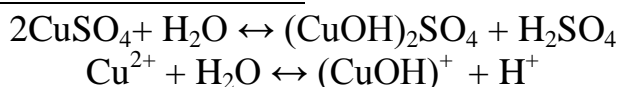
До образования свободного слабого основания гидролиз не идет вследствие накопления в растворе сильной кислоты.

в) катион – одновалентен, анион – многовалентен

Очень редкий случай. Образуется кислая соль и свободное основание. При этом в растворе концентрация  $\text{H}^+$  из кислой соли больше концентрации  $\text{OH}^-$  из слабого основания.



г) катионы и анионы – многовалентны



Образуется основная соль и свободная кислота. До образования свободного слабого основания гидролиз не идет вследствие накопления в растворе сильной кислоты.

**4. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием:**

Реакция раствора зависит от силы кислоты и основания.

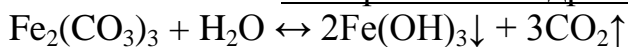


$$K_b(\text{AlOH})^{2+} = 1,05 \cdot 10^{-9}$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Сопоставляя константу основности и константу кислотности, делаем вывод – среда раствора кислая.

Необратимый гидролиз протекает до конца.



$$K_b(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,52 \cdot 10^{-14}$$

$$K_a(\text{HCO}_3^-) = 4,68 \cdot 10^{-11}$$

В растворах солей, в которых протекают гидролитические процессы, устанавливается гидролитическое равновесие. Оно характеризуется степенью гидролиза.

$$\text{степень гидролиза} = \frac{\text{число прогидролизованых ионов}}{\text{общее число исходных ионов}}$$

Обычно гидролизуется очень малая часть ионов, образующихся при электролитической диссоциации ( $\alpha \ll 1$ ).

Степень гидролиза зависит от :

- 1) химической природы ионов, входящих в состав соли;
- 2) концентрации соли (разбавление увеличивает степень гидролиза);
- 3) температуры (повышение температуры увеличивает степень гидролиза).

С количественной точки зрения гидролиз характеризуется константой гидролиза. Гидролиз – процесс обратимый, поэтому к реакциям гидролиза применим закон действующих масс.

Константа гидролиза для соли, гидролизующейся по аниону:

$$K_h = K_w / K_a$$

Константа гидролиза для соли, гидролизующейся по катиону:

$$K_h = K_w / K_b$$

Константа гидролиза для соли, гидролизующейся по аниону и катиону:

$$K_h = K_w / K_a \cdot K_b$$

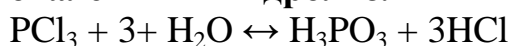
Значение константы гидролиза характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу.

**Чем больше константа гидролиза, тем в большей степени (при одинаковых температуре и концентрациях) протекает гидролиз.**

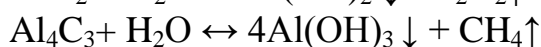
**Чем слабее кислота (основание), тем полнее протекает гидролиз.**

Поскольку гидролиз является равновесным процессом, то он зависит от всех тех факторов, которые влияют на равновесие реакций, и к нему применимо правило Ле Шателье.

**Ковалентный гидролиз.**



### Гидролиз солеподобных веществ.



### Расчет pH солей.

Расчет соли, гидролизующейся по аниону, проводят по формуле:

$$\text{pH} = 7 + 0,5(\lg c(\text{соли}) + \text{pK}_a)$$

Расчет pH соли, гидролизующейся по катиону, проводят по формуле:

$$\text{pH} = 7 - 0,5(\text{pK}_b - \lg c(\text{соли}))$$

**Пример 1.** Вычислите pH раствора пропионата калия с концентрацией 0,1 моль/л.

*Решение.*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOK}$  – соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой.

Соли такого типа гидролизуются по аниону. Воспользуемся формулой:

$$\text{pH} = 7 + 0,5(\lg c(\text{соли}) + \text{pK}_a)$$

Предварительно, определив в справочнике величину показателя кислотности ( $\text{pK}_a = 4,87$ ).

$$\text{pH} = 7 - 0,5(\lg 0,1 + 4,87) = 8,94$$

Ответ: 8,94 – верный, т.к. раствор соли имеет щелочную среду.

**Пример 2.** Вычислите pH раствора хлорида аммония с концентрацией 0,01 моль/л.

*Решение.*  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой.

Соли такого типа гидролизуются по катиону. Воспользуемся формулой:

$$\text{pH} = 7 - 0,5(\text{pK}_b - \lg c(\text{соли}))$$

Предварительно, определив в справочнике величину показателя основности ( $\text{pK}_b$ ).

$$\text{pK}_b = 14 - \text{pK}_a = 14 - 9,24 = 4,76$$

$$\text{pH} = 7 - 0,5(4,76 + \lg 0,01) = 5,62$$

Ответ: 5,62 – верный, т.к. раствор соли имеет кислую среду.

## Лабораторная работа

### Гидролиз солей.

#### Измерение рН растворов с помощью стеклянного электрода

**Цель:** Приобрести навыки химического эксперимента на примере качественных опытов по равновесиям гидролиза.

Научиться определять рН водных растворов потенциометрическим методом.

**Задание:** Определить тип гидролиза для перечисленных ниже солей. Определить рН среды растворов солей экспериментально и теоретически. Рассчитать константы гидролиза изучаемых солей.

**Оборудование и реактивы:** Набор пробирок в штативе, капельницы с растворами; пипетки глазные. Ионномер лабораторный И-16ОМИ, электроды стеклянный и хлорсеребряный, химический стакан. Исследуемые растворы с неизвестными значениями рН.

Растворы сульфита натрия, гидросульфита натрия, карбоната натрия, гидрокарбоната натрия, хлорида натрия, сульфата алюминия, ацетата аммония, уксусной кислоты, растворы метилового оранжевого и фенолфталеина, ацетат натрия кристаллический, универсальная индикаторная бумага.  $c(\text{растворов солей})=0,1$  моль/л.

**Сущность работы:** Изучение гидролиза различных солей и влияние температуры на смещение равновесия гидролиза ацетата натрия.

Для определения рН р-ра составляют гальваническую цепь, состоящую из стеклянного и хлорсеребряного электродов, проводят калибровку электрода с использованием буферных р-ров, имеющих известное значение рН.

#### Выполнение эксперимента:

*Опыт 1. Гидролитические равновесия в растворах солей.*

а) С помощью универсального индикатора определяют рН раствора каждой соли.

б) С помощью иономера лабораторного И-16ОМИ определяют точное значение рН водных растворов солей и записывают в таблицу( см. инструкцию прибора).

#### Схема гальванической цепи:

$\text{Ag, AgCl} \mid c(\text{HCl})= \quad \mid \text{стекло} \mid \text{исследуемый раствор} \parallel c(\text{KCl})= \quad \mid \text{AgCl, Ag}$   
Записывают в таблицу точное (до двух знаков после запятой) значение рН раствора.

По окончании работы прибор выключают, электроды опускают в стакан с дистиллированной водой.

в) Составляют уравнения гидролиза в молекулярной ионной форма.

г) Рассчитывают рН среды водных растворов солей:

**Результаты записывают в таблицу:**

Формула соли	Значение pH (универсальный индикатор)	Значение pH (показания прибора)	Значение pH (расчет по формуле)
$\text{Na}_2\text{SO}_3$			
$\text{NaHSO}_3$			
$\text{Na}_2\text{CO}_3$			
$\text{NaHCO}_3$			
$\text{NaCl}$			
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$			
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$			

*Опыт 2. Полный совместный гидролиз.*

В пробирку наливают 2 мл раствора сульфата алюминия, после чего прибавляют по каплям раствор карбоната натрия.

**Ионное уравнение реакции:**

**Наблюдения:**

**Вывод:**

*Опыт 3. Влияние температуры на смещение равновесия гидролиза.*

В пробирку наливают 2 мл раствора ацетата натрия, после чего прибавляют 2 капли раствора фенолфталеина. Отмечают характер и интенсивность окраски. Затем пробирку помещают в стакан с горячей водой. Отмечают изменение интенсивности окраски раствора.

**Ионное уравнение реакции:**

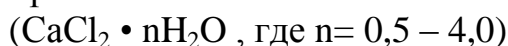
**Наблюдения:**

**Вывод:**

# РАСТВОРЫ, РАСТВОРИМОСТЬ, КОНСТАНТА РАСТВОРИМОСТИ, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКОВ

**РАСТВОР** – физико- химическая, мелкодисперсная, гомогенная система, состоящая из дисперсионной среды (растворителя) и дисперсной фазы (растворенных веществ), а также продуктов их взаимодействия (сольватов или гидратов).

**ГИДРАТЫ** – вещества, в состав молекул входит «n» число молекул воды. Гидраты имеют переменный состав.



**СОЛЬВАТЫ** – по строению аналогичны гидратам, но растворителем является не вода!



## **КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ**

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – дигидрат сульфата кальция, медицинский гипс

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – декагидрат сульфата натрия, глауберова соль (слабительное средство)

**Дисперсными системами** называются гетерогенные системы, в которых одна фаза является непрерывной, а другая представляет собой совокупность раздробленных частиц.

Непрерывную фазу дисперсных систем принято называть *дисперсионной средой*, а совокупность раздробленных частиц – *дисперсной фазой*.

## **Классификация дисперсных систем:**

В основу классификации дисперсных систем могут быть положены различные классификационные признаки:

- агрегатное состояние фаз
- размер частиц дисперсной фазы
- характер взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой
- структурно-механические свойства и др.

## **По размеру частиц дисперсной фазы различают:**

**Грубодисперсные системы** - размер частиц дисперсной фазы  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  м (суспензии и эмульсии: глина в воде, песчинки в морской воде, масло в воде )



**Коллоидные растворы (золи)**- размер частиц дисперсной фазы  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  м (кровь, плазма крови, растворы белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов)

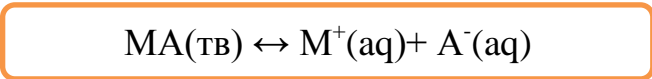
**Истинные или молекулярные растворы** - размер частиц дисперсной фазы меньше чем  $10^{-9}$  м (растворы кислот, щелочей)

Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой и содержащий ионы этой твердой фазы, называется **насыщенным** ( скорость растворения = скорости кристаллизации)

**Растворимость** – масса растворенного вещества в массе или объеме растворителя в насыщенном растворе при определенной температуре.

Вещество называется **мало- или трудно- растворимым**, если его растворимость составляет 0,01-1,00 г на 100 г растворителя.

**Гетерогенное равновесие** – это равновесие, которое наступает между малорастворимым электролитом и его насыщенным раствором.



**Термодинамическое условие гетерогенного равновесия:**

$$\Delta G=0 ; \quad K = \frac{a(M^+)a(A^-)}{a(MA)} \quad I \rightarrow 0; f=1; a=c$$

$a(MA) = \text{const}$  (очень мала), поэтому

$$K_s = c(M^+) c(A^-) \quad (\text{константа растворимости}) \text{ или произведение растворимости (устаревшее)}$$

**Произведение равновесных концентраций ионов трудно растворимого электролита, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, в его насыщенном растворе, при постоянной температуре - величина постоянная и называется константой растворимости ( $K_s$ ).**

$K_s$  – справочная величина, характеризует растворимость электролита в воде при постоянной температуре в отсутствие посторонних ионов.

**Чем меньше значение  $K_s$ , тем меньше растворимость соединения!**

### Кинетическое условие гетерогенного равновесия:

$$v(\text{растворения}) = v(\text{кристаллизации})$$

$\underline{v}$  - скорость ( моль/л · с)

$Pc$  – произведение неравновесных концентраций ионов (начальные, конечные, в определенный момент времени) трудно растворимого электролита

$\sim c$  – равновесная концентрация

$c$  – неравновесная

$\sim$  - тильда, знак ( греч.), характеризующий равновесную концентрацию

### Термодинамические условия образования осадка:

Уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = RT \frac{Pc}{K_s}$$

Осадок образуется при  $Pc > K_s$

Осадок растворяется при  $Pc < K_s$

Состояние равновесия (насыщенный раствор) при

$$Pc = K_s$$

### С увеличением T:

а) растворимость твердых тел, как правило, повышается;

б) растворимость газов понижается.

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна давлению газа над жидкостью (или парциальному давлению если это смесь газов) – **Закон Генри-Дальтона:**

$$S(X) = KP(X)$$

$K$  – коэффициент растворимости

**Давление не влияет на растворимость жидких и твердых тел !**

**Влияние растворителя на растворимость веществ подчиняется принципу:**

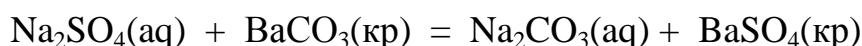
**«подобное растворяется в подобном»,** т.е. в полярных растворителях лучше растворяются полярные вещества (поваренная соль в воде), в неполярных растворителях – неполярные вещества (йод в спирте).

**Присутствие одноимённого иона способствует образованию осадка!**

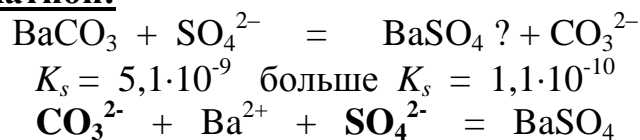
**Эффект общего иона** приводит к тому, что **растворимость любого электролита в водном растворе, содержащем общий с этим электролитом ион меньше растворимости этого электролита в воде!**

**Эффект одноименного иона** приводит к **снижению ионизации слабых электролитов!**

**Конкурирующие гетерогенные процессы:**

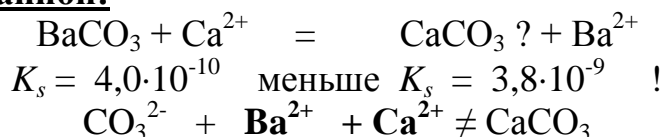


**Конкуренция за катион:**



**Конкуренцию выигрывает  $\text{SO}_4^{2-}$ ! (остается осадок  $\text{BaSO}_4$ )**

**Конкуренция за анион:**



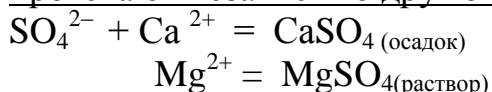
**Конкуренцию выигрывает  $\text{Ba}^{2+}$ ! (остается осадок  $\text{BaCO}_3$ )**

**Присутствие одноимённого иона способствует образованию осадка!**

**Конкуренцию выигрывает ион, у которого меньше константа растворимости!**

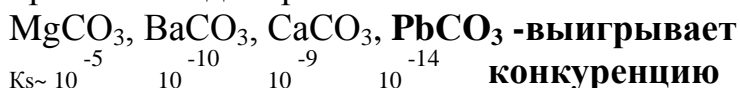
### Изолированные гетерогенные равновесия

протекают независимо друг от друга:



### Совмещенные гетерогенные равновесия

протекают одновременно:



### Дополнительные условия понижения растворимости:

Наличие центров кристаллизации

Симметричность кристаллов

Дефекты кристаллической решетки

**Изоморфизм – замещение частиц одного компонента в узлах кристаллической решетки частицами другого компонента**

### Положительный изоморфизм:

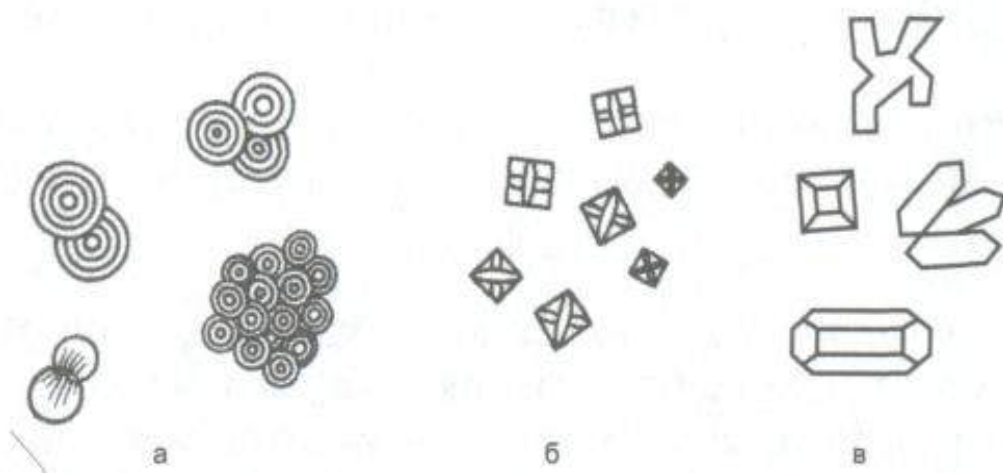
в эмали зуба происходит изоморфное замещение гидроксильного иона  $\text{OH}^-$  в составе  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  на фторид ион  $\text{F}^-$  с образованием **фторидфосфата кальция**  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , т.к.  $K_s$  ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) намного меньше, чем  $K_s$  ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ )!

**Костная ткань зубной эмали:  $K_s$  ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ )  $\sim 10^{-60}$**

### Отрицательный изоморфизм :

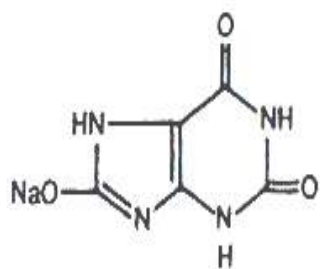
- замена ионов кальция на радиоактивный  $^{90}\text{Sr}$ , имеющий период полураспада около 30 лет и вызывающий радиоактивное облучение мягких тканей (саркома, лейкемия), бета-облучение  $^{90}\text{Sr}$  **влияет на наследственность, т.к. константа растворимости гидроксидфосфата стронция ( $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) много меньше константы растворимости гидроксидфосфата кальция ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ )!**

**Формы кристаллов солей, входящих в состав камней при почечнокаменной болезни.**

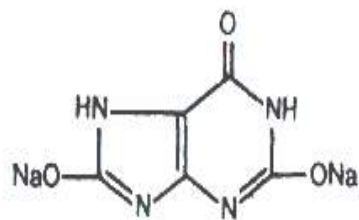


- а — кислый урат аммония;  
 б — оксалат кальция;  
 в — фосфат магния-аммония.

**Возникновение подагры обусловлено образованием уратов:**



Мононатриевая соль  
(кислый урат)



Динатриевая соль  
(средний урат)

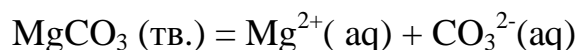
## РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ.

### Задача 1.

Вычислите массу карбоната магния, находящуюся в 750 мл его насыщенного раствора.

### Решение.

Карбонат магния мало растворим, в насыщенном растворе устанавливается равновесие:



Обозначим за “х” концентрацию ионов магния в растворе, тогда  $c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{MgCO}_3) = x$

Примем ионную силу разбавленного раствора за 0; тогда коэффициенты активностей ионов магния и карбоната равны 1 и активности можно приравнять к концентрациям.  $K_s(\text{MgCO}_3) = 2,1 \cdot 10^{-5}$ , тогда

$$K_s(\text{MgCO}_3) = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = x \cdot x = x^2;$$

$$c(\text{MgCO}_3) = x = \sqrt{K_s(\text{MgCO}_3)} \text{ моль / л}$$

Количество вещества карбоната магния, содержащееся в растворе будет равно  $n(\text{MgCO}_3) = V(\text{раствора}) \cdot c(\text{MgCO}_3)$  моль/л; а его масса  $m(\text{MgCO}_3) = n(\text{MgCO}_3) \cdot M(\text{MgCO}_3) = 2,1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,75 \text{ л} \cdot 84 \text{ г/моль} = 0,2887 \text{ г}$

Ответ: масса  $\text{MgCO}_3$  в его насыщенном растворе составила 0,2887 г

### Задача 2.

В насыщенный раствор карбоната кальция ввели карбонат натрия до концентрации  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$  моль/л. Вычислите массу карбоната кальция, находящегося в 2,5 л такого раствора.

#### Решение.

Рассуждения для этой задачи во многом совпадают с решением предыдущей. Однако при введении сильного электролита, содержащего одноименный ион ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), концентрация карбонат-иона увеличится по сравнению с равновесной концентрацией для насыщенного раствора, но концентрация карбонат-иона введенного извне много больше, чем имеющаяся в результате диссоциации карбоната кальция, поэтому последней можно пренебречь, тогда

$$c(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_s(\text{CaCO}_3)}{c(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \text{ моль/л .}$$

Дальнейшие рассуждения полностью совпадают с предшествующей задачей и тогда

$$\begin{aligned} m(\text{CaCO}_3) &= c(\text{CaCO}_3) * V(\text{раствора}) * M(\text{CaCO}_3) = \\ &= \frac{3,3 * 10^{-9}}{0,1 \text{ моль/л}} * 2,5 \text{ л} * 100 \text{ г/моль} = 8,25 * 10^{-6} \text{ г.} \end{aligned}$$

Ответ: масса карбоната кальция составила  $8,25 * 10^{-6}$  г

Задача 3. Образуется ли осадок при смешении насыщенного раствора сульфата кальция с равным объемом раствора хлорида стронция с концентрацией 0,00001 моль/л.

#### Решение.

Термодинамическое условие образования осадка сульфата стронция:  $c(\text{Sr}^{2+}) * c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s(\text{SrSO}_4)$

Из константы растворимости для сульфата кальция найдем концентрацию ( $\text{SO}_4^{2-}$ ):

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = x = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)} = \sqrt{2,5 * 10^{-5}} = 0,005 \text{ моль / л}$$

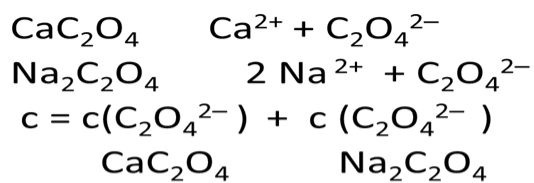
При смешивании равных объемов концентрации каждого из растворов уменьшается в два раза, таким образом, чтобы прогнозировать направление процесса следует найти величину  $P_c$  ( произведение концентраций)

$$P_c = \frac{c(\text{Sr}^{2+}) * c(\text{SO}_4^{2-})}{4} = \frac{0,005 * 0,00001}{4} = 1,25 * 10^{-8}$$

Ответ: Осадок не образуется, т.к.  $P_c < K_s$ ;  $1,25 * 10^{-8} < 3,2 * 10^{-7}$

Задача 4. Во сколько раз растворимость оксалата кальция в воде больше, чем в растворе оксалата натрия?

Решение.



$$s = \sqrt{K_s} \quad - \text{растворимость оксалата кальция в воде}$$

$$s' = \frac{K_s}{c} \quad - \text{растворимость в растворе оксалата натрия}$$

Пусть  $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,1$  моль/л  
 тогда  $s' = 2,3 \cdot 10^{-9} / 0,1 = 2,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л;  
 $s = 2,3 \cdot 10^{-9} = 1,51 \cdot 10^{-5}$  моль/л;

Ответ: растворимость оксалата кальция в воде больше, чем в растворе оксалата натрия  $s/s' = 656,52$  раза!



Лабораторная работа  
“Условия образования и растворения осадков. Осадочные реакции”

Цель работы. Изучить гетерогенные процессы, установить термодинамические условия образования и растворения твердой фазы. Провести осадочные реакции (микрористаллоскопические и пробирочные).

Оборудование и реактивы. Бюретки, пипетки, пробирки, горелка; растворы хлорида кальция, оксалата натрия, сульфата натрия  $c=0,01$  моль/л; нитрата свинца  $c=0,2$  моль/л ; хлорида натрия  $c= 0,2$  моль/л ; сульфата кальция насыщенный; этанол и др..

Сущность работы. Визуальные наблюдения за изменениями, происходящими в пробирках при сливании растворов солей, способных образовывать осадки.

Ход работы.

Задание 1.

Условия образования осадков. В две пробирки наливают по 2 мл из бюретки раствора соли кальция с концентрацией 0,01 моль/л. В одну из пробирок добавляют 2 мл раствора оксалата натрия, в другую - сульфата натрия. Концентрация обоих растворов равна также 0,01 моль/л. Отмечают и объясняют изменения, происходящие в пробирках и заполняют таблицу.

катион с, моль/л	Анион с, моль/л	Концентрация после смешения, с моль/л	Пс	$K_s$	Наблюдения
$Ca^{2+}$ 0,01	$C_2O_4^{2-}$ 0,01				
$Ca^{2+}$ 0,01	$SO_4^{2-}$ 0,01				

Задание 2. Изучение влияния одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита.

В пробирку наливают 3-4 капли раствора нитрата свинца с концентрацией 0,2 моль/л, добавляют несколько капель раствора хлорида натрия с  $c = 0,2$  моль/л до образования осадка. К содержимому пробирки приливают 1-2 мл дистиллированной воды до растворения осадка, после чего прибавляют несколько капель насыщенного раствора хлорида натрия. Отмечают и объясняют изменения происшедшие в пробирке.

Задание 3. Изучение влияния природы растворителя на образование осадка.

В две пробирки помещают по 3-4 капли раствора хлорида кальция с концентрацией 1 моль/л, в одну из пробирок добавляют столько же капель этанола, а затем в обе - по 2-3 капли раствора сульфата натрия с концентрацией 1 моль/л. Отмечают аналитический эффект, делают выводы.

Задание 4.

Провести аналитические реакции (капельные и микрокристаллоскопические), описать наблюдаемые аналитические эффекты, составить уравнения реакций.

Ход работы.

#### **1. Проведение капельных ( пробирочных) реакций:**

В пробирку наливают 1-2 мл раствора исследуемой соли, затем добавляют по каплям растворы реагентов (концентрация у всех растворов 0,1 моль/л) до отчетливого образования осадка. Отмечают его цвет.

## 2. Проведение микрокристаллоскопических реакций:

На предметное стекло наносят одну каплю исследуемого раствора. Стекло осторожно прогревают в пламени горелки, выпаривая раствор досуха. К сухому остатку, после охлаждения стекла на воздухе, добавляют одну каплю раствора реагента. Образующиеся кристаллы рассматривают под микроскопом и зарисовывают в лабораторном журнале.

### МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

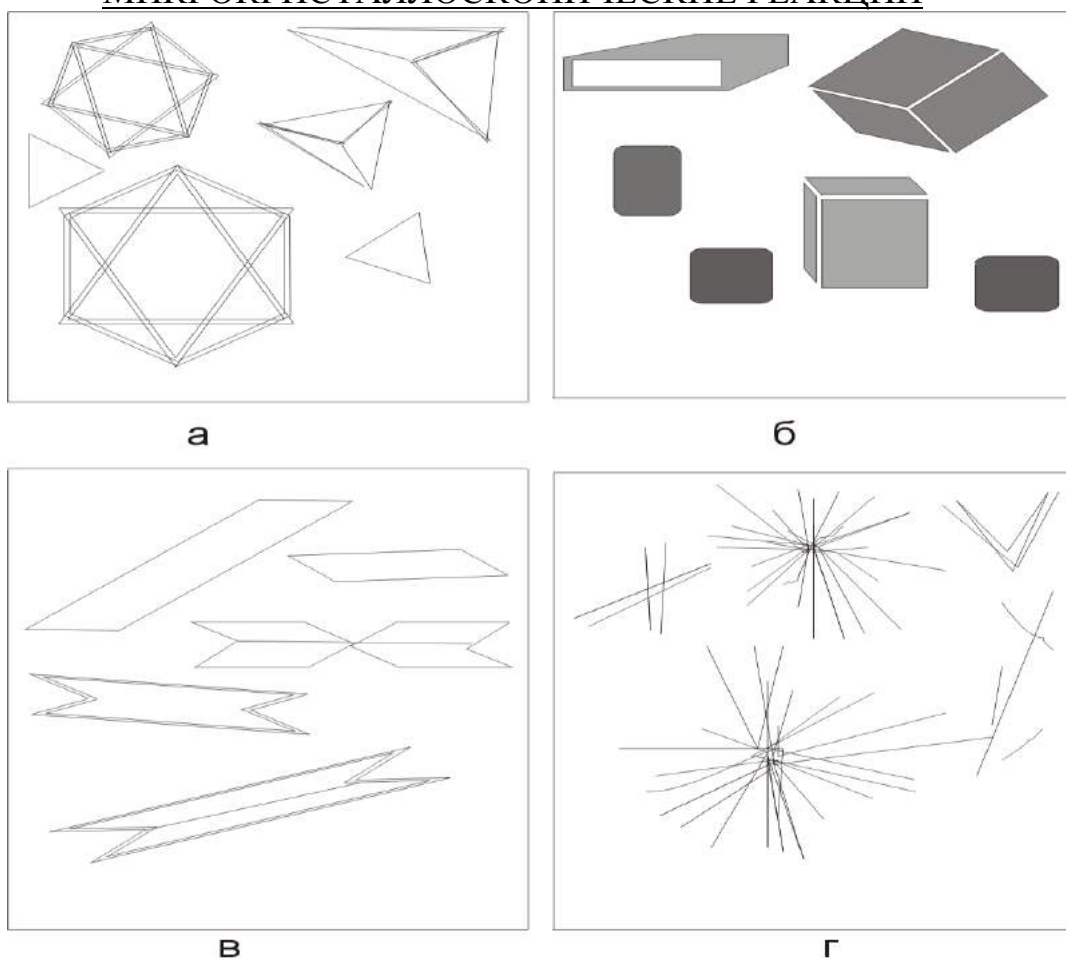
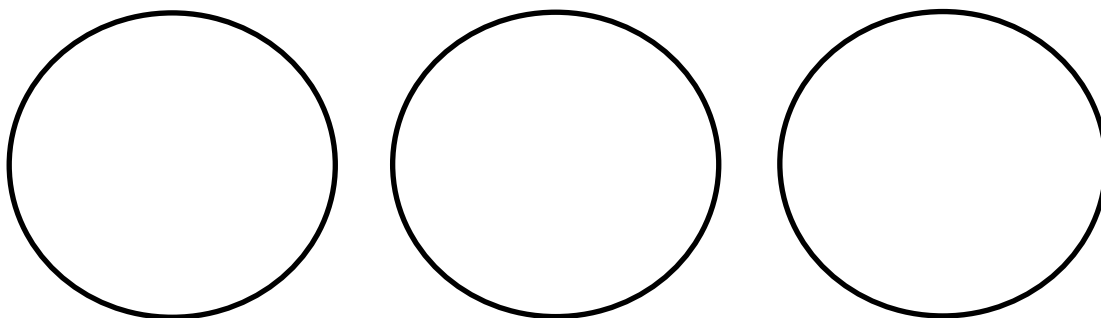
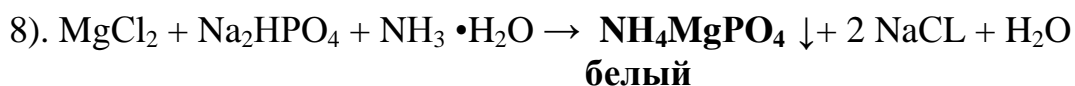
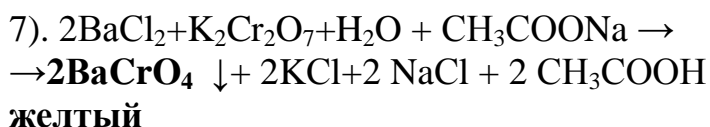
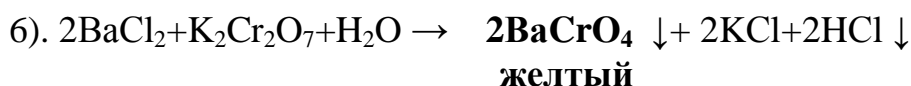
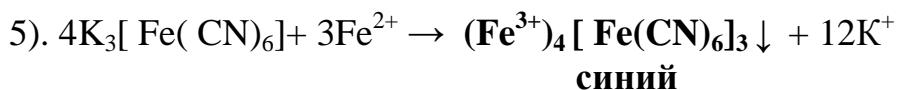
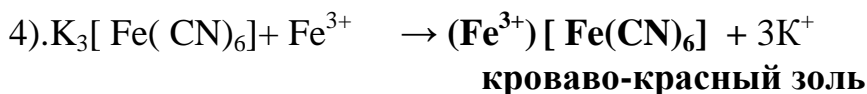
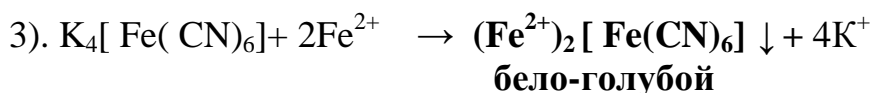
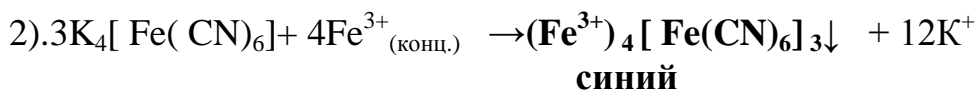
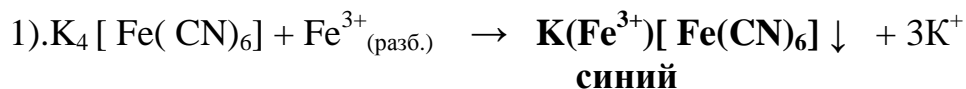


Рис. 10. Микрокристаллоскопические реакции:  
а-кристаллы ацетата натрия уранила цинка;  
б-кристаллы гексанитрокупрата(II) калия свинца;  
в-кристаллы сульфата кальция в разбавленном растворе;  
г-кристаллы сульфата кальция в концентрированном растворе.



Ион	Реагент	Продукт реакции	Аналитический эффект
Na <sup>+</sup>	Zn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> ацетат уранила цинка	NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> Натрий цинк уранил ацетат	Светло-желтые, прозрачные кристаллы, <i>октаэдры и тетраэдры</i>
Ca <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> разб. и конц.	CaSO <sub>4</sub> сульфат кальция	белые кристаллы
K <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] гексанитрокупрат (II) натрия свинца	K <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] гексанитрокупрат (II) калия свинца	черные кубические кристаллы

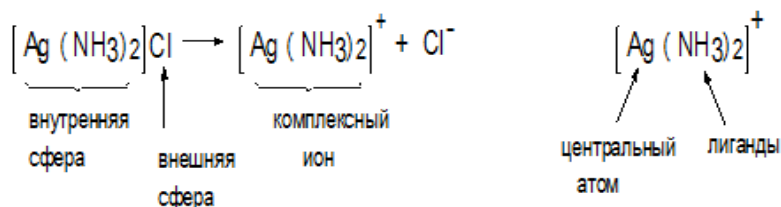
### КАПЕЛЬНЫЕ ОСАДОЧНЫЕ РЕАКЦИИ



# Комплексные соединения

Комплексными называют соединения, содержащие в своем составе сложную молекулярную частицу (комплексную частицу), состоящую из центрального атома (комплексообразователя) и лигандов.

## Строение комплексных соединений



Координационное число комплексообразователя-это число связей, которые центральный атом образует с лигандами.

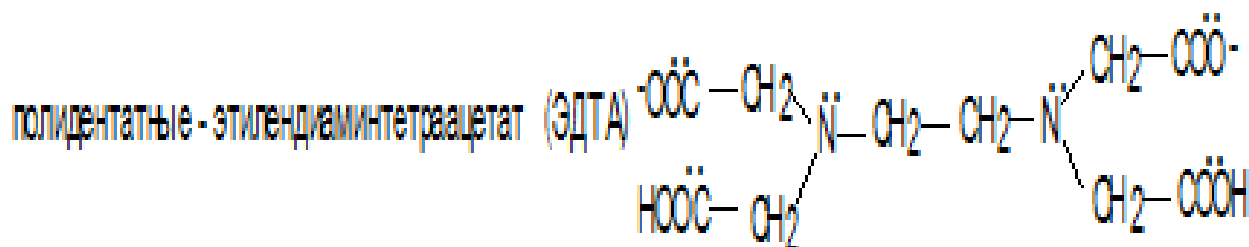
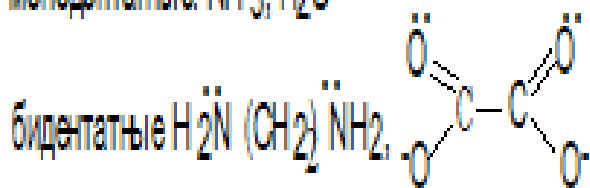
Дентантность лиганда определяется числом донорных атомов, доступных для координации.

### Характеристика лигандов.

Лиганды могут быть нейтральными молекулами (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, пиридин C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N и т.д.) или анионами (Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> и т.д.), имеющими в своем составе донорные атомы.

По числу донорных атомов лиганды подразделяют на моно-, би- и полидентантные.

монодентатные: NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O



## Классификация комплексных соединений

### 1) Электролиты

Соли	$K_4[Fe(CN)_6]$	гексацианоферрат калия
Кислоты	$H_2[SiF_6]$	гексафторкремниевая кислота
Основания	$[Ag(NH_3)_2] OH$	гидроксид диаминсеребра

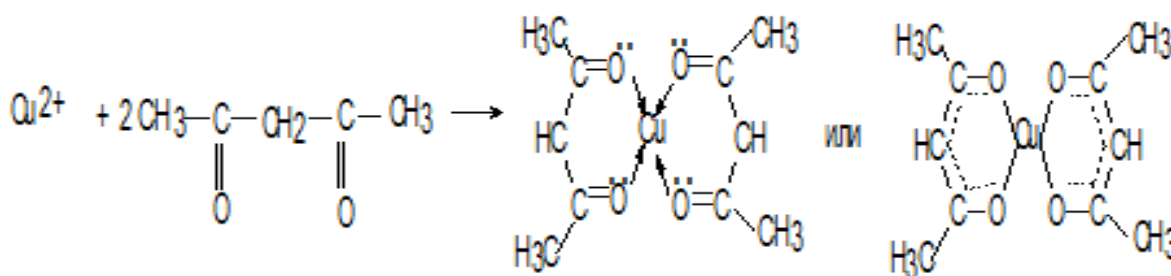
### 2) Неэлектролиты $[Ni(CO)_4]$

По характеру электрического заряда комплексной частицы различают:

- Катионные комплексы Ион тетрааквацинк  $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$
- Анионные комплексы Гексацианоферрат (III)- ион  $[Fe(CN)_6]^{3-}$

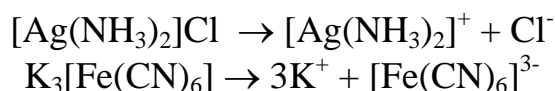
Циклические группировки атомов, включающие атом металла-комплексобразователя и бидентантные ( или полидентантные) лиганды, называют *хелатными комплексами*.

## Хелатные комплексы



## ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Диссоциация по внешней координационной сфере протекает практически полностью, *например*:



У комплексных неэлектролитов внешняя координационная сфера отсутствует. Пример комплексного неэлектролита дихлордиамминплатина  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ . Количественно прочность (устойчивость) комплекса характеризуется константой устойчивости.

Для представленной выше в общем виде реакции комплексообразования



константа устойчивости  $\beta$  принимает следующий вид:

$$\beta = \frac{\hat{c}([\text{ML}_n]^{z-nx})}{\hat{c}(\text{M}^{z+})\hat{c}^n(\text{L}^{x-})}$$

С практическими целями часто пользуются величиной, обратной константе устойчивости – константой нестойкости  $K_n$ :

$$K_n = 1/\beta = \frac{c(\text{M}^{z+})c^n(\text{L}^{x-})}{c([\text{ML}_n]^{z-nx})}$$

Комплексные частицы, имеющие в составе несколько лигандов, диссоциируют ступенчато, подобно многоосновным кислотам.

### Ионизация комплексных ионов

- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + \text{NH}_3, K_1 = 1,1 \cdot 10^{-3}$
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{NH}_3, K_2 = 4,9 \cdot 10^{-3}$
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+} + \text{NH}_3, K_3 = 5,6 \cdot 10^{-3}$
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3, K_4 = 6,6 \cdot 10^{-3}$
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3, K_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 2,0 \cdot 10^{-10}$

$$K_n = \frac{\tilde{c}(\text{Zn}^{2+}) \cdot \tilde{c}^4(\text{NH}_3)}{\tilde{c}([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}$$

Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексное соединение.

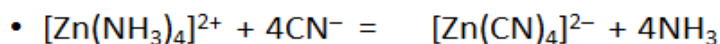
#### Факторы, влияющие на прочность комплексных соединений

- Природа реагирующих веществ
- Полярность растворителя (в малополярных растворителях прочность комплексных соединений выше)
- Температура (при повышении температуры устойчивость комплексных соединений повышается)
- pH среды

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается совмещенное

лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексных соединений иона металла с каждым из лигандов оказываются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения

### Конкурирующие процессы



$$K = \frac{\tilde{c}([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})\tilde{c}^4(\text{CN}^-)}{\tilde{c}([\text{Zn}(\text{CN}^-)_4])\tilde{c}^4(\text{NH}_3)}$$

$$K = 2 \cdot 10^{-10} \frac{1}{1 \cdot 10^{-19}} = 2 \cdot 10^9$$

Для составления названия комплексного соединения указывают в следующем порядке:

- число лигандов (моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д.);
- название лиганда (если их несколько, то сначала анионные, затем — нейтральные; перечисление производят в алфавитном порядке);
- центральный атом.

Комплексные катионы и нейтральные комплексы (молекулы) не имеют отличительных суффиксов, комплексные анионы имеют суффикс **-ат**, который добавляют к латинскому названию атома комплексообразователя.

После названия комплексообразователя указывают в скобках степень его окисления.

Названия анионных лигандов оканчиваются на букву «о»: сульфато-; тиосульфато-; фосфато-, нитрато-.

Для следующих лигандов используются видоизмененные названия: фторо- ( $\text{F}^-$ ), хлоро- ( $\text{Cl}^-$ ), бромидо- ( $\text{Br}^-$ ), меркапто- ( $\text{HS}^-$ ).

В некоторых случаях в названии лиганда отражается способ его присоединения к центральному атому.

При координации через атом серы лиганд  $\text{SCN}^-$  имеет название тиоцианато-, при координации через атом азота ( $\text{NCS}^-$ )—изотиоцианато-.

Аналогично лиганд  $\text{—NO}_2$  называют нитро- (координация через азот), а лиганд  $\text{—ONO}$  (координация через кислород) — нитрито-.

Для нейтральных лигандов используются немодифицированные названия (например, мочевины, пиридин, этилендиамин и др.).

*Исключения* составляют: вода — аква- и аммиак—аммин-. Группы  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$ , если они связаны непосредственно с ионом металла, называются нитрозил- и карбонил-.

Для указания комплексообразователя в нейтральных комплексах и комплексных катионах используют русские названия соответствующих



элементов, в комплексных анионах (приведены в скобках) — названия, произведенные от латинской основы с добавлением суффикса **-ат**: железо (феррат), медь (купрат), серебро (аргентат), золото (аурат), свинец (плюмбат), никель (никколат), олово (станнат), марганец (манганат), ртуть (гидраргират).

Примеры.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$  - хлорид хлоротриамминплатины(II);  
 $(\text{NH}_4)_2 [\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  - дигидроксотетрахлороплатинат(IV) аммония;  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  - дихлородиаминоплатина (степень окисления платины не указывают, так как она определяется алгебраически в силу электронейтральности комплекса).

## Примеры решения типовых задач

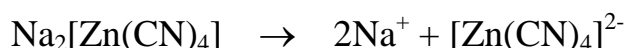
### Пример 1

Расчет концентрации комплексообразователя в растворе комплексного соединения, содержащем избыток лиганда.

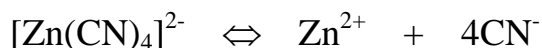
Вычислите концентрацию иона цинка в растворе тетрацианоцинка натрия с концентрацией 0,5 моль/л при избытке цианид-ионов, равном 0,02 моль/л.

**Решение.** Ионы цинка в свободном виде в растворе могут находиться только при полной диссоциации комплекса:

Диссоциация по внешней координационной сфере протекает практически полностью:



Диссоциация комплексной частицы по внутренней координационной сфере:



Запишем для этого процесса выражение константы химического равновесия, она равна константе нестойкости  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ :

$$K_{\text{н}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+})c^4(\text{CN}^-)}{c(\text{компл.иона})}$$

Преобразуем это выражение относительно  $K_{\text{н}}$ :

$$c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{K_{\text{н}} c(\text{компл.иона})}{c^4(\text{CN}^-)}$$

где  $K_{\text{н}}$  - табличная величина (см. справочник табл. );  $K_{\text{н}} = 2,4 \cdot 10^{-20}$ .

Поскольку концентрация цианид-ионов, образующихся в результате диссоциации комплексного иона, значительно меньше концентрации введенного избытка, можно считать, что  $c(\text{CN}^-) = 0,01$  моль/л, т.е. концентрацией цианид-ионов, образующихся в результате диссоциации комплексного иона пренебрегаем. Таким образом, подстановка в полученное выражение дает следующий результат:

$$c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{2,40 \cdot 10^{-20} \cdot 0,5}{(0,02)^4} = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

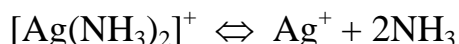
Ответ:  $7,2 \cdot 10^{-13}$  моль/л.

## Пример 2

*Расчет массы комплексообразователя в растворе комплексного соединения известного объема, содержащем избыток лиганда.*

Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в растворе хлорида диамминсеребра(I) с концентрацией 0,07 моль/л объемом 750 мл. Раствор содержит аммиак, концентрация которого равна 0,2 моль/л.

**Решение.** Ионы серебра в свободном виде в растворе могут находиться при полной диссоциации комплекса:



Запишем для этого процесса константу химического равновесия, она будет равна константе нестойкости диамминсеребра:

$$K_{\text{н}} = \frac{c(\text{Ag}^+)c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{компл.иона})}$$

В данном выражении используют значение  $c(\text{NH}_3) = 0,1$  моль/л, т.к. концентрация аммиака, образующегося при диссоциации комплексного иона, значительно меньше этой величины и, следовательно, ею можно пренебречь. Отсюда,

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{н}} c(\text{компл.иона})}{c^2(\text{NH}_3)} = \frac{5,89 \cdot 10^{-8} \cdot 0,07}{0,1^2} = 1,03 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$m(\text{Ag}^+) = M(\text{Ag})Vc(\text{Ag}^+) = 108 \text{ г/моль} \cdot 0,75 \text{ л} \cdot 1,03 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ г}$$

Ответ:  $8,3 \cdot 10^{-6}$  г.

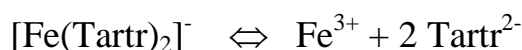
### Пример 3

Расчет концентрации иона металла

в растворе после введения избытка лиганда.

Во сколько раз изменится концентрация иона железа(III) при введении в раствор хлорида железа(III) с концентрацией 0,3 моль/л тартрат-ионов до концентрации 0,03 моль/л?

**Решение.** Концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исходном растворе равна молярной концентрации (0,3 моль/л). После введения тартрат-ионов ионы железа связываются в комплекс. Молярная концентрация образовавшегося комплексного иона будет равна молярной концентрации исходного раствора хлорида железа, т.к. тартрат-ион был введен в избытке, а стехиометрическое соотношение между ионом железа(III) и его комплексом равно 1:1. Обозначим двухзарядный анион винной кислоты  $\text{Tartr}^{2-}$ . Концентрация ионов железа(III) будет определяться теперь нестойкостью образовавшегося дитартратного комплекса:



Аналогично решению предыдущей задачи:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_n c(\text{компл.иона})}{c^2(\text{Tartr}^{2-})} = \frac{1,38 \cdot 10^{-12} \cdot 0,3}{(0,03)^2} = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Ответ: отношение концентраций  $\frac{0,3}{4,6 \cdot 10^{-10}} = 6,5 \cdot 10^8$

## Лабораторная работа

### Изучение реакций комплексообразования с неорганическими лигандами.

**Цель:** Изучить реакции ионов-биометаллов и ионов-токсикантов с неорганическими лигандами на примере образования аммино- и гидроксокомплексов.

**Задание:** выполнить серию опытов, связанных с изучением возможности образования

аммин- и гидроксокомплексов.

**Оборудование и реактивы:** Штатив с пробирками. Растворы растворимых солей железа(III), никеля(II), меди (II), цинка, алюминия, свинца(II) ( $c=0,1$  моль/л); раствор гидроксида натрия ( $c=0,1$  моль/л) и концентрированный; раствор аммиака концентрированный, тиоцианида калия ( $c=0,1$  моль/л).

**Сущность работы:** визуальное наблюдение за изменениями, происходящими в пробирках. На первом этапе получают гидроксиды изучаемых ионов металлов. К полученным гидроксидам добавляют концентрированные растворы щелочи и аммиака. Об образовании прочного комплексного соединения судят по растворению осадка гидроксида. Выполнить опыт по изучению влияния природы растворителя на устойчивость комплексов.

**Выполнение эксперимента:**

Опыт 1. *Получают нерастворимые гидроксиды.*

*Изучают возможность образования гидроксокомплексов.*

**Уравнения реакций:**

Опыт 2. Изучают возможность образования амминкомплексов  
Уравнения реакций:

Экспериментальные данные

Катион	Цвет осадка при добавлении разбавленного раствора щелочи	Изменения, произошедшие при добавлении концентрированного раствора щелочи	Изменения, произошедшие при добавлении аммиака
$\text{Fe}^{3+}$			
$\text{Zn}^{2+}$			
$\text{Cu}^{2+}$			
$\text{Ni}^{2+}$			
$\text{Pb}^{2+}$			
$\text{Al}^{3+}$			
$\text{Mg}^{2+}$			

**Вывод** оформляют в виде перечисления:

- ионы, образующие прочные и аммино- и гидроксокомплексы ...
- ионы, образующие прочные только амминокомплексы ...
- ионы, образующие прочные только гидроксокомплексы ...
- ионы, не образующие прочные ни аммино- ни гидроксокомплексы ...

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением валентности элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Изменение валентности происходит вследствие перехода электронов от одних атомов или ионов к другим.

Окислением называется потеря электронов окисляющимся веществом. Так как потеря электронов атомом или ионом повышает его валентность, то окисление всегда сопровождается увеличением валентности окисляющегося элемента.

Восстановлением называется присоединение электронов к атомам или ионам, сопровождающееся понижением валентности восстанавливаемого элемента.

В процессе реакции электроны с окисляющегося элемента переходят на восстанавливаемый. Вещество, атомы или ионы которого отнимают электроны от другого вещества и, следовательно, окисляют его, называется **окислителем**.

Окислителями обычно являются:

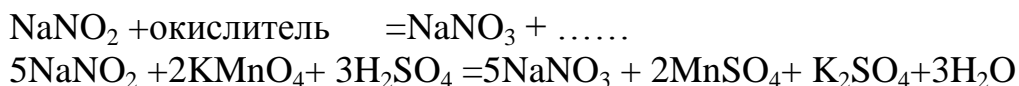
- Соединения, содержащие атомы элементов в высших положительных степенях окисления:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.),  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.
- Катионы металлов большого заряда :
- Галогены и водород (обычно при повышенных температурах)

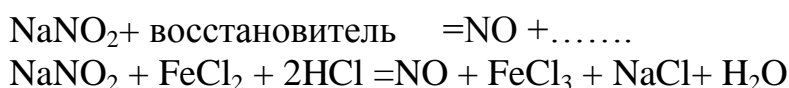
Вещество, отдающее электроны, называется **восстановителем**.

Восстановителями обычно являются:

- Соединения, содержащие атомы элементов в высших отрицательных степенях окисления или степенях окисления, которые легко повышаются :  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и др.
- Катионы металлов малого заряда :
- Металлы и водород (обычно при повышенных температурах)

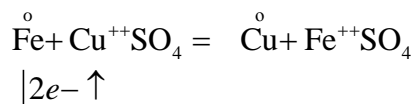
Присоединяя к себе электроны, окислитель восстанавливается, а восстановитель, теряя электроны, окисляется. Так как теряемые одним веществом электроны присоединяются к другому веществу, то окисление всегда сопровождается восстановлением, а восстановление – окислением. Некоторые соединения ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Стоит рассмотреть схемы превращений и иллюстрирующие их уравнения реакций.





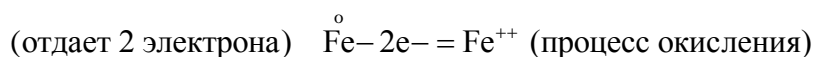
Далее следует, на наш взгляд, восстановить навыки уравнивания окислительно-восстановительных реакций.

**Пример 1.** Реакция вытеснения меди из ее соли железом:

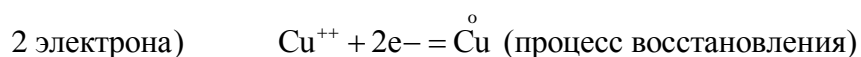


Сущность реакции заключается в переходе от атома железа двух электронов к иону меди, что может быть выражено «электронными уравнениями»:

восстановитель



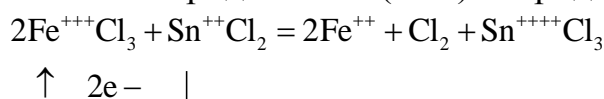
окислитель (отнимает



Железо теряет электроны, окисляется, валентность его увеличивается с 0 до +2.

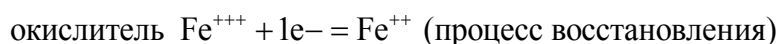
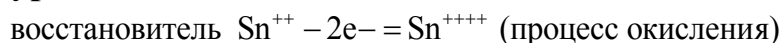
Медь (ион  $\text{Cu}^{++}$ ) присоединяет электроны, восстанавливается, ее валентность понижается с +2 до 0.

**Пример 2.** Восстановление хлорида железа(III) хлоридом олова:



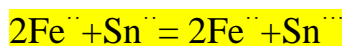
При этой реакции от каждого иона олова два электрона переходят к двум ионам железа.

### Электронные уравнения



В разбираемой реакции окислителем является  $\text{FeCl}_3$  (ион  $\text{Fe}^{+++}$ , а восстановителем –  $\text{SnCl}_2$  (ион  $\text{Sn}^{++}$ ). Хлор в окислении-восстановлении участия не принимал, его валентность осталась неизменной (—1).

Так как данная окислительно-восстановительная реакция происходит между двумя электролитами в водном растворе, то она может быть записана в ионной форме:





Ионы  $\text{Cl}^-$ , как не принимавшие участия в реакции, в ионном уравнении не указываются.

При составлении уравнений окислительно-восстановительной реакции подбор коэффициентов к формулам реагирующих веществ основывается на том, что число электронов, приобретаемых окислителем, равняется числу электронов, отдаваемых восстановителем. Таким образом, произведение из числа реагирующих атомов или молекул окислителя на число приобретаемых им электронов должно равняться аналогичному произведению для восстановителя.

При подборе коэффициентов рекомендуется придерживаться следующего порядка:

1. Написать схему реакции, указав в ней вступающие в реакцию вещества и продукты окисления и восстановления.

Например:



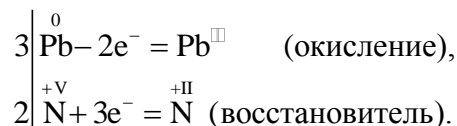
2. Разметить величину и знак валентности всех элементов с целью отыскания окислителя и восстановителя:



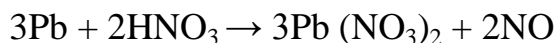
В этой реакции свинец – восстановитель, а азотная кислота (входящий в состав ее пятивалентный атом азота  $\overset{+\text{V}}{\text{N}}$ ) – окислитель.

3. Составить «электронные уравнения» с целью отыскания коэффициентов к восстановителю и окислителю и продуктам окисления и восстановления.

**Электронные уравнения:**

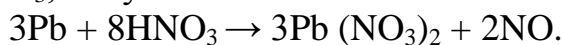


Найти наименьшие числа, на которые надо умножить каждое уравнение, чтобы уравнивать число теряемых и присоединяемых электронов. В нашем примере первое уравнение надо умножить на 3, а второе на 2. Эти числа (3 и 2) и являются коэффициентами к восстановителю и окислителю и к продуктам окисления и восстановления:



Сравнивая теперь число атомов азота в левой и правой частях уравнения, замечаем, что в правой части уравнения на 6 атомов азота больше, чем в левой. Произошло это вследствие того, что 2 молекулы  $\text{HNO}_3$

пошли только на окисление свинца (и восстановились до NO). Кроме того, нужно взять еще 6 молекул HNO<sub>3</sub> для образования соли Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Таким образом, в реакции будут участвовать всего 8 молекул HNO<sub>3</sub>, из которых 2 молекулы идут на окисление свинца, а 6 – на солеобразование. Исправив коэффициент при HNO<sub>3</sub>, получим:



4. Установить, получаются ли при реакции, кроме указанных в схеме продуктов окисления-восстановления, еще какие-либо вещества и если получаются, то подобрать к ним коэффициенты.

В данном случае в результате реакции, очевидно, еще образуется вода, так как в левой части схемы 8 атомов водорода (в составе молекул азотной кислоты), а в правой водорода совсем нет. Отсюда заключаем, что образовалось 4 молекулы воды. Приписав их к правой части схемы и заменив стрелку знаком равенства, получаем окончательное уравнение реакции:



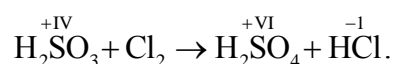
5. Проверить, правильно ли подобраны коэффициенты, подсчитав число атомов кислорода в обеих частях уравнения.

В нашем случае:  $8 \cdot 3 = 24$  и  $3 \cdot 2 \cdot 3 + 2 + 4 = 24$

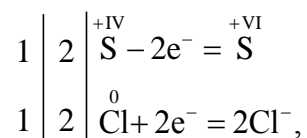
Коэффициенты подобраны верно.

**Пример 3.** Составление уравнения реакции окисления сернистой кислоты хлором с использованием метода электронного баланса.

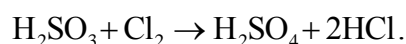
Схема реакции



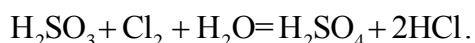
Из схемы видно, что в результате реакции валентность серы повышается с +4 до +6, а валентность хлора понижается с 0 до —1. Составив электронные уравнения:



находим, что на окисление одной молекулы H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> идет одна молекула Cl<sub>2</sub> и в результате окисления-восстановления получается одна молекула H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и две молекулы HCl. Вводя в схему реакции коэффициент 2 при формуле HCl, получаем



Подсчитав число атомов водорода в обеих частях схемы, приходим к заключению, что в реакции должна еще участвовать одна молекула воды. Приписав ее к левой части схемы, заменяем стрелку знаком равенства и получаем уравнение реакции в окончательном виде:



**Пример 4.** Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, схема которой  $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ , методом электронно- ионного баланса.

Вспомним также, что окислительно-восстановительные реакции занимают важное место в органической химии. Огромное значение они имеют и для процессов жизнедеятельности. С использованием данных процессов организм удовлетворяет свои энергетические потребности, т.к. при окислении органических веществ происходит высвобождение энергии.

Окисление в органической химии – процесс удаления водорода с образованием кратной связи или новой связи между атомом углерода и гетероатомом, более электроотрицательным, чем водород, например атомами кислорода, серы, азота и др.

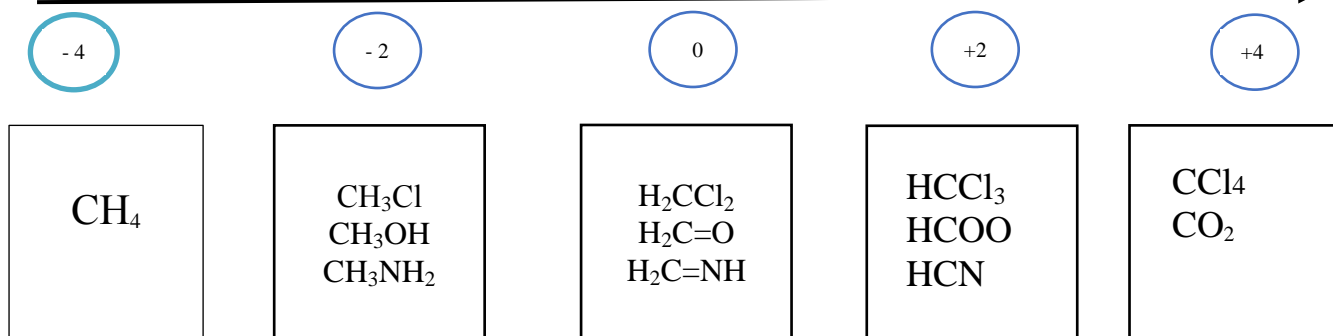
Процесс окисления включает переход электронов от органического субстрата к реагенту – окислителю.

Восстановление – процесс, обратный окислению, - сопровождается образованием новых связей с водородом и включает перенос электронов к органическому субстрату.

В окислительно-восстановительных процессах меняется степень окисления атома углерода.

### Степень окисленности атома углерода в одноуглеродных соединениях

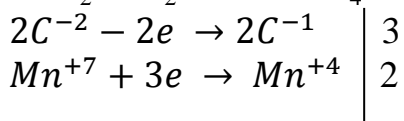
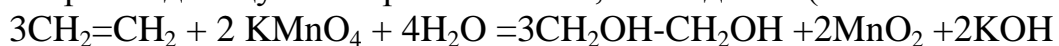
Увеличение степени окисления  $\rightarrow$



Вспомним, что многие органические вещества вступают в реакции с изменением условных степеней окисления, причем строение образуемых продуктов зависит от условий протекающих реакций. Ярким примером зависимости строения продуктов реакции от условий является окисление алкенов перманганатом калия.

Реакция Вагнера- окисление алкенов нейтральным водным раствором перманганата калия при температуре , не превышающей 20 С. В этих

условиях происходит только разрыв  $\pi$ -связи,  $\sigma$ -связь между атомами углерода сохраняется. Рассмотрим данную реакцию на примере этилена, сопровождающуюся образованием 1,2-этандиола (этиленгликоля).



Окисление алкенов нейтральным водным раствором перманганата калия при нагревании приводит к окислительной деструкции молекулы - разрыву и  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей с образованием либо двух карбоновых кислот, либо карбоновой кислоты и кетона, либо двух кетонов.

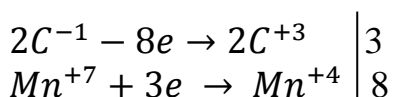
Как пример рассмотрим окисление пентена-2.

Схема реакции:

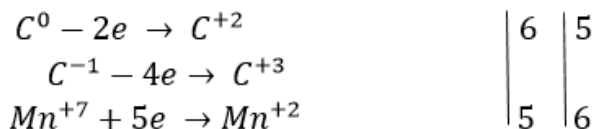
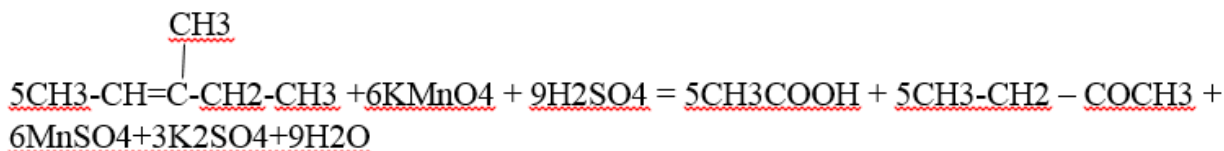


Определение коэффициентов в подобных уравнениях может вызвать у обучающихся некоторые затруднения, что связано с определением степени окисления атомов углерода в сложных молекулах органических веществ. Стоит обратить внимание, что степень окисления – величина формальная и напомнить учащимся, что не все атомы углерода «участвуют» в реакции: так в молекуле пентена-2 изменения происходят исключительно у второго и третьего атомов углерода. Соответственно, метильный и этильный заместители сохраняются в получаемых продуктах окисления – этановой и пропановой кислотах. Поскольку степень окисления – величина формальная, то степени окисления второго и третьего атомов углерода исходного пентена-2 определяем только с учетом степени окисления связанных с ним атомов водорода (+1) и их количеством. Очевидно, степени окисления этих атомов углерода будут равны -1. Степени окисления этих же атомов в полученных в результате реакции окисления молекулах карбоновых кислот определяются только с учетом степени окисления связанных с ними атома кислорода (-2) и зарядом группы OH (-1) и получаем их равными +3.

Тогда:



Окисление алкенов перманганатом калия в кислой среде рассмотрим на примере 3-метилпентен-2, который в данных условиях превращается в этановую кислоту и 2-бутанон:



**ПРИМЕРЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ:**

- 1) Пентен-2 +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{xxx} + \text{xxx} + \text{xxx}$
- 2) Ацетилен +  $\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{xxx} + \text{xxx} + \text{xxx}$
- 3) Ацетилен +  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$  щавелевая кислота +  $\text{MnSO}_4 + \dots + \dots$
- 4) Этилбензол +  $\text{KMnO}_4 =$  Калия бензоат +  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \dots + \dots + \dots$
- 5) Этилбензол +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$  бензойная кислота +  $\text{CO}_2 + \dots + \dots + \dots$
- 6) Стирол +  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) + \dots + \dots$
- 7) Стирол +  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \dots + \dots + \dots + \dots$
- 8) Фенилацетилен +  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \dots + \dots + \dots + \dots$
- 9) Этоксипэтилен +  $\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \dots + \dots + \dots$
- 10) Метанол +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} =$  метановая кислота +  $\dots + \dots + \dots$

Далее, на наш взгляд, целесообразно познакомить учащихся с возможностью использования окислительно-восстановительных реакций в химических методах анализа. С целью определения исследуемых веществ в биологических объектах, лекарственных препаратах, пищевых продуктах, промышленных пробах и т.д. часто применяется титриметрический анализ. Титриметрический или объемный анализ – метод количественного анализа, основанный на измерении объема ( или массы ) реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом. Методы окислительно-восстановительного титрования , или редокс-методы, основаны на использовании реакций с переносом электронов – окислительно-восстановительных реакций. Известно несколько десятков различных методов ОВ титрования. Обычно их классифицируют следующим образом:

**Классификация по характеру титранта.** В этом случае методы ОВ титрования подразделяются на две группы:

- Оксидиметрия- методы определения восстановителей с применением титранта – окислителя;
- Редуктометрия – методы определения окислителей с применением титранта – восстановителя.

**Классификация по природе реагента**, взаимодействующего с определяемым веществом. Далее после названия соответствующего метода в скобках указано основное действующее вещество данного метода:

- Броматометрия ( бромат калия );
- Бромометрия ( бром ) ;
- Дихроматометрия ( дихромат калия );
- Йодатометрия ( йодат калия);
- Йодиметрия ( йод);
- Йодометрия ( йодид калия, тиосульфат натрия );
- Нитритометрия ( нитрит натрия );
- Перманганатометрия (перманганат калия );
- Хлорйодиметрия (хлорид йода );
- Цериметрия ( сульфат церия )

Одним из наиболее распространенных методов окислительно-восстановительного титрования является метод перманганатометрического титрования, титрантом которого является раствор перманганата калия. Метод – фармакопейный, включен во все известные Фармакопеи.

Перманганатометрическое титрование применяют для **определения восстановителей**: пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ , металлическое железо  $\text{Fe}$  и другие металлы, соединения  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  и др., карбоновые кислоты  $\text{R-COOH}$ , сумма окисляющихся веществ в воде и почве.

### Лабораторная работа

*Для работы потребуется:*

- 1) стойка с пробирками;
- 2) пробирка со смесью йодистого калия и  $\text{MnO}_2$ ;
- 3) сухие соли –  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{KClO}_4$ ;
- 4) конц. соляная кислота;
- 5) растворы брома и йода;
- 6) сероводородная вода;
- 7) хлорная вода;
- 8) растворы солей  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KJ}$ ;
- 9) бензол;
- 10) разбавл.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- 11) раствор  $\text{KOH}$ ;
- 12) раствор  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;
- 13) растворы солей:  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ;
- 14) раствор соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$  ;
- 15) раствор  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;
- 16) раствор крахмала.
- 17) Роданид аммония;
- 18) медицинский этиловый спирт;
- 19) р-р формальдегида
- 20) ацетон;
- 21) щавелевая кислота;
- 22) р-р уксусной кислоты.

**Опыт 1.** Получение хлора путем окисления соляной кислоты перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$ . (рассматриваем виртуальный эксперимент)

1. Положить в пробирку несколько кристалликов  $\text{KMnO}_4$  и прибавить немного концентрированной соляной кислоты. Тотчас же начинается выделение хлора, который узнается по цвету и запаху. Реакция идет по уравнению:



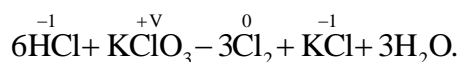
Для прекращения реакции вылить реакционную смесь в стакан с водой.

2. Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

**Опыт 2.** Получение хлора путем окисления соляной кислоты бертолетовой солью  $\text{KClO}_3$ .

Положить в пробирку несколько кристалликов  $\text{KClO}_3$  и прилить туда же немного концентрированной соляной кислоты. Слегка нагреть пробирку. Выделяющийся хлор узнается по желто-зеленому цвету (лучше виртуальный опыт!).

Уравнение реакции:



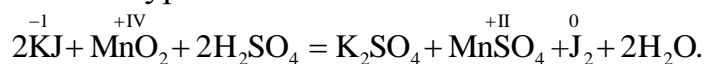
Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

**Опыт 3.** Получение йода из иодидов путем окисления их оксидом марганца.

1. В сухую пробирку положить немного смеси, составленной из равных объемов растертых в порошок иодида калия или натрия и оксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ).

2. Смочить смесь несколькими каплями концентрированной серной кислоты. Слегка нагреть. Выделяющийся йод возгоняется. Пары его оседают в виде блестящих темно-серых кристаллов на стенках пробирки в верхней ее части.

Реакция протекает по уравнению



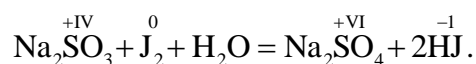
3. Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

**Опыт 4.** Окисление сероводорода бромом.

1. Налить в пробирку немного водного раствора брома и прибавить к нему сероводородной воды (раствор  $\text{H}_2\text{S}$ ) или пропускать через него некоторое время сероводород из прибора Кипа. Желтовато-бурая окраска жидкости исчезает и она становится мутной от выделяющейся серы.
2. Составить уравнение реакции и электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

**Опыт 5.** Окисление сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  йодом.

1. К раствору йода прибавлять понемногу раствор сульфита натрия до обесцвечивания раствора. Происходит окисление сульфита в сульфат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Реакция протекает при участии воды и выражается уравнением.



2. Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

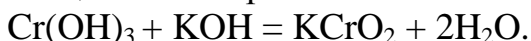
**Опыт 6.** Сравнение окислительных свойств галогенов.

1. Налить в пробирку немного раствора  $\text{KBr}$ , прибавить к нему немного бензола и несколько капель хлорной воды. Энергично встряхнуть смесь. Хлор окисляет ионы  $\text{Br}$  до нейтральных атомов. Полученный бром извлекается бензолом и окрашивает его в буро-желтый цвет.
2. Прodelать то же самое с раствором  $\text{KJ}$ . Слой бензола окрашивается в красно-фиолетовый цвет от выделившегося йода.
3. Налить в пробирку немного раствора  $\text{KJ}$ , прибавить бензола и несколько капель бромной воды. После энергичного встряхивания смеси бензол окрашивается в фиолетовый цвет, что свидетельствует об окислении ионов  $\text{J}'$  бромом.
4. Составить молекулярные и ионные уравнения произведенных реакций и для каждой из них указать окислитель и восстановитель, изображая процессы окисления и восстановления электронными уравнениями.



### Опыт 7. Получение хроматов.

При действии щелочи на соль трехвалентного хрома получается осадок гидроксида хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Последняя амфотерна и потому растворяется в избытке щелочи с образованием зеленого раствора хромита:



Хромит калия

Сильные окислители, например, галогены, окисляют хромиты в хромата, причем трехвалентный хром переходит в шестивалентный.

1. Ознакомиться с физическими свойствами хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (внешний вид кристаллов, цвет водного раствора хромата).

2. Налить в пробирку 3-4 мл раствора соли трехвалентного хрома и прибавлять к нему по каплям раствор щелочи до полного растворения выпавшего вначале осадка  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

3. Полученный раствор нагреть до кипения, прибавить 2-3 мл бромной воды и продолжать нагревание, пока зеленая окраска хромита не перейдет в желтую окраску хромата.

Реакция идет по следующей схеме:



Хромат калия

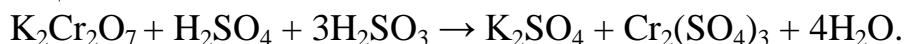
Составить электронные уравнения для процесса окисления и для процесса восстановления и по ним найти коэффициенты к уравнению реакции.

### Опыт 8. Окислительные свойства бихроматов (ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )

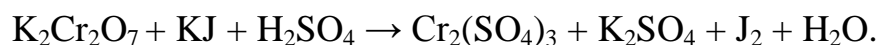
Бихроматы являются очень сильными окислителями. Окисление производится обычно в кислой среде. При окислении шестивалентный хром переходит в трехвалентный (ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  переходят в ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ), и вместо соли двуххромовой кислоты получается соль трехвалентного хрома.

1. К подкисленному серной кислотой раствору  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  прибавлять раствора сернистой кислоты до перехода оранжевой окраски в зеленую, свойственную солям трехвалентного хрома.

Схема реакции:



2. К подкисленному серной кислотой раствору  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  прибавить немного раствора КJ. Реакция идет по схеме:



Чтобы убедиться в выделении йода, несколько капель полученного раствора прибавить к раствору крахмала. Наблюдать посинение жидкости.

3. Составить уравнение произведенной реакции. Подбор коэффициентов произвести на основании электронных уравнений.

**Опыт 9.** *Окислительные свойства перманганата калия (иона  $MnO_4^-$ ).*

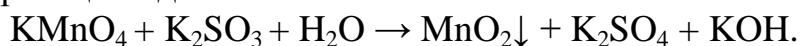
Окисление перманганатом калия  $KMnO_4$  протекает по-разному в зависимости от реакции раствора. В кислом растворе семивалентный марганец, принимая 5 электронов, восстанавливается до двухвалентного и получаются соли з марганца. В нейтральной среде восстановление идет только до образования четырехвалентного марганца и в результате восстановления получается оксид марганца  $MnO_2$ .

1. Ознакомиться с физическими свойствами перманганата калия.

2. Кристаллик перманганата растворить в воде и с полученным раствором проделать следующие опыты:

А) к раствору  $KMnO_4$  прибавлять по каплям раствор сернистой кислоты до обесцвечивания жидкости. Сернистая кислота окисляется в серную, а ионы  $MnO_4^-$  переходят в ионы  $Mn^{2+}$ ;

Б) к раствору  $KMnO_4$  прибавить раствора  $K_2SO_3$ . Через некоторое время из раствора выделяются бурые хлопья  $MnO_2$ , а жидкость обесцвечивается. Эта реакция идет по схеме:



3. Составить молекулярные и ионные уравнения произведенных реакций, подобрав коэффициенты на основании электронных уравнений.

**Опыт 10.** *Характерная реакция ионов трехвалентного железа.*

Налить в одну пробирку 1-2 мл свежеприготовленного раствора  $FeSO_4$  (или соли Мора), содержащего ионы  $Fe^{2+}$ , в другую – столько же раствора  $FeCl_3$ . Добавить в обе пробирки по 2-3 капли раствора роданистого аммония  $NH_4CNS$ .

Раствор  $FeSO_4$  не изменяется от прибавления  $NH_4CNS$ , тогда как раствор  $FeCl_3$ , содержащий ионы  $Fe^{3+}$ , окрашивается в кроваво-красный цвет вследствие образования  $Fe(CNS)_3$ .

**Опыт 11.** *Восстановительные свойства ионов двухвалентного железа. (Окисление иона  $Fe^{2+}$  в ион  $Fe^{3+}$ ).*

1. Налить в пробирку 1-2 мл раствора  $FeSO_4$  и прибавить к нему несколько капель раствора  $NH_4CNS$ . Жидкость остается почти бесцветной. Прилить в эту же пробирку 2-3 мл хлорной или бромной воды. Что наблюдается?

2. Написать в ионной форме уравнение реакции окисления иона  $Fe^{2+}$  хлором (или бромом), составив предварительно электронные уравнения для процесса окисления и для процесса восстановления.

3. К 2-3 мл раствора  $\text{FeSO}_4$ , подкисленного серной кислотой, прибавить несколько капель раствора  $\text{KMnO}_4$ . Убедиться с помощью  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , что ион  $\text{Fe}^{2+}$  окислился в ион  $\text{Fe}^{3+}$ .

Составить молекулярное и ионное уравнения реакции, идущей по схеме:  
 $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Опыт 12.** *Окислительные свойства иона трехвалентного железа (восстановление иона  $\text{Fe}^{2+}$  в ион  $\text{Fe}^{3+}$ ).*

1. Налить в пробирку 2-3 мл 0,1 н. раствора  $\text{FeCl}_3$ , прибавить к нему несколько капель раствора  $\text{KJ}$  и немного крахмального клейстера. Наблюдать появление синего окрашивания.

2. Выразить происшедшую реакцию ионным уравнением, составив предварительно электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

3. К нескольким миллилитрам раствора  $\text{FeCl}_3$  прибавить такой же объем сероводородной воды. Жидкость становится мутной вследствие выделения серы.

Составить электронные уравнения для процесса окисления и для процесса восстановления и ионное уравнение реакции.

**Опыт 13.** *Окисление спиртов.*

В пробирку помещают по 10 капель этанола и раствора дихромата калия, добавляют 5 капель серной кислоты. Нагревают полученный раствор над пламенем горелки до появления зелено-голубой окраски, одновременно ощущается характерный запах уксусного альдегида, напоминающий запах зеленых яблок.

Уравнения реакций:



Наблюдения:

**Опыт 14.** *Окисление альдегидов.*

В две пробирки наливают по 10 капель 10 % раствора гидроксида натрия, добавляют 5 капель раствора сульфата меди. К выпавшему голубому осадку гидроксида меди (II) добавляют в первую пробирку 10 капель раствора формальдегида, а во вторую – 10 капель ацетона.

Пробирки осторожно нагревают до кипения.

Уравнения реакций:

Наблюдения:

**Опыт 15.** *Окисление щавелевой кислоты.*

В первую пробирку помещают 1 лопатку щавелевой кислоты, во вторую – 0,5 мл раствора уксусной кислоты. В обе пробирки добавляют по 10 капель раствора перманганата калия и по 5 капель раствора серной кислоты. Нагревают обе пробирки над пламенем горелки.

Уравнения реакций:

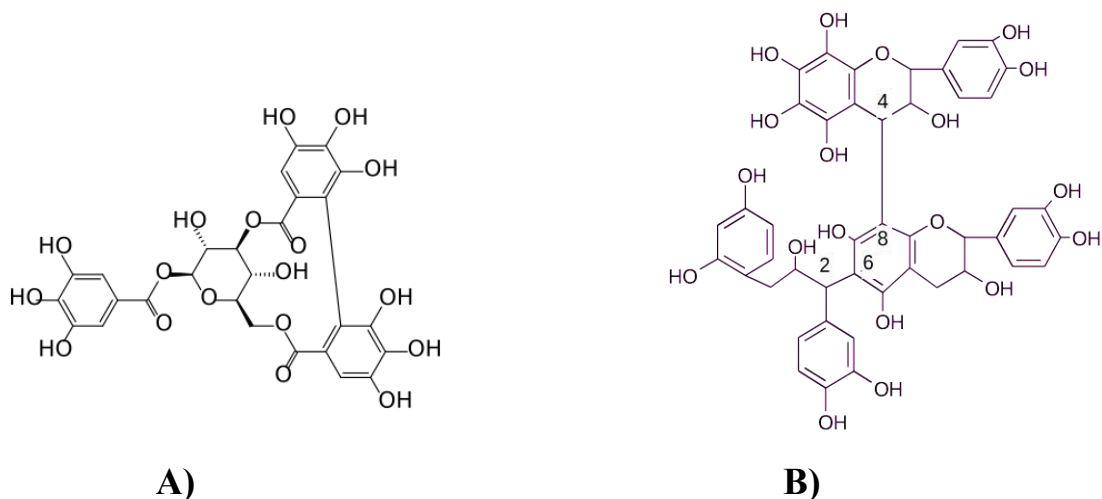
Наблюдения:

## Обучение навыкам перманганатометрического титрования.

### Перманганатометрическое определение содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье.

Многие ценные лекарственные растения содержат дубильные вещества, широко применяемые в качестве антимикробных, вяжущих, противовоспалительных и кровоостанавливающих средств. Дубильные вещества – это группа сложных органических соединений, являющихся производными многоатомных фенолов, имеющих разнообразную химическую структуру пирогаллового (А) или пирокатехинового (В) типа. К медицинскому применению в России разрешено сырье, заготавливаемое от дуба черешчатого, скумпии кожевенной, сумаха дубильного, горца змеиноного, бадана толстолистого, кровохлебки лекарственной, лапчатки прямостоячей, ольхи серой и черной, черемухи обыкновенной, черники обыкновенной, однако, содержатся дубильные вещества в гораздо большем количестве растений, что позволяет рассматривать группу растений, содержащих дубильные вещества в качестве потенциальных объектов исследовательской проектной деятельности учащихся.

Следует отметить, что метод перманганатометрического титрования для количественного определения дубильных веществ включен в Государственные Фармакопеи последних изданий.



**Примеры лекарственных растений, содержащих дубильные вещества**



**1. Дуб черешчатый**



**2. Сумах дубильный**



**3. Скумпия кожевенная**



**4. Бадан толстолистный**



**5. Лапчатка прямостоячая**



**6. Кровохлебка лекарственная**



7. Горец змеиный (Змеевик)



8. Черемуха обыкновенная



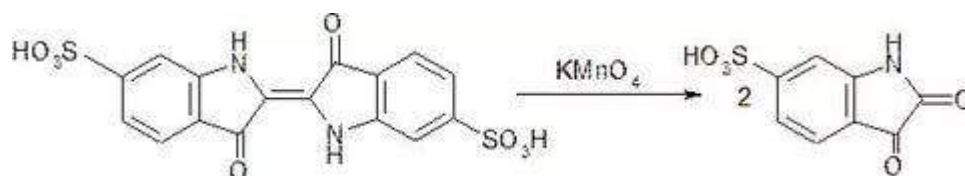
9. Ольха черная



10. Черника обыкновенная

**Методика:**

около 2 г (точная навеска) выбранного для исследования измельченного сырья, просеянного сквозь сито с диаметром отверстий 3 мм, помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, заливают 250 мл нагретой до кипения воды и кипятят с обратным холодильником на электрической плитке с закрытой спиралью в течение 30 мин при периодическом перемешивании. Жидкость охлаждают до комнатной температуры и процеживают около 100 мл в коническую колбу вместимостью 200—250 мл через вату так, чтобы частицы сырья не попали в колбу. Затем отбирают пипеткой 25 мл полученного извлечения в другую коническую колбу вместимостью 750 мл, прибавляют 500 мл воды, 25 мл раствора индигосульфокислоты и титруют при постоянном перемешивании раствором перманганата калия (0,02 моль/л) до золотисто-желтого окрашивания, в следствие перехода индигосульфокислоты в изотин.



Параллельно проводят контрольный опыт.

1 мл раствора перманганата калия (0,02 моль/л) соответствует 0,004157 г дубильных веществ в пересчете на танин.

Содержание дубильных веществ (X) в процентах в пересчете на абсолютное сухое сырье вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,004157 \cdot 250 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot (100 - W)},$$

где V—объем раствора перманганата калия (0,02 моль/л), израсходованного на титрование извлечения, в миллилитрах;

V<sub>1</sub>—объем раствора перманганата калия (0,02 моль/л), израсходованного на титрование в контрольном опыте, в миллилитрах;

0,004157 — количество дубильных веществ, соответствующее 1 мл раствора перманганата калия (0,02 моль/л) (в пересчете на танин), в граммах;

m — масса сырья в граммах;

W—потеря в массе при высушивании сырья в процентах;

250 — общий объем извлечения в миллилитрах;

25 — объем извлечения, взятого для титрования, в миллилитрах.

Приготовление раствора индигосульфокислоты:

1 г индигокармина растворяли в 25 мл концентрированной серной кислоты, затем прибавляли еще 25 мл концентрированной серной кислоты и разбавляли водой очищенной до 1 л, осторожно вливая раствор в воду.



## Контрольные задания

**Пример 1.** Кристаллогидрат оксалата натрия массой 4,025 г растворяют в мерной колбе объемом 250 мл. К пробе раствора объемом 2,0 мл добавляют 2,0 мл раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/л, нагревают и полученную смесь титруют раствором перманганата калия с концентрацией 0,05 моль/л. До появления бледно-розовой окраски раствора потребовалось добавить 1,6 мл раствора перманганата калия. Напишите уравнение реакции и определите формулу кристаллогидрата.

Решение:

Элемент ответа	балл
1) Написано уравнение реакции: $5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	2
2) Рассчитаны количества вещества перманганата калия и оксалата натрия: $v(\text{KMnO}_4) = 0,05 \cdot 1,6 = 0,08$ ммоль $v(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,08 \cdot 5 / 2 = 0,2$ ммоль (в аликвотной доле) $v(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,2 \cdot 250 / 2 = 25$ ммоль = 0,025 моль (в растворе)	6
3) Рассчитана молекулярная масса кристаллогидрата: $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}) = 4,025 / 0,025 = 161$ г/моль	4
4) Определена формула кристаллогидрата: $n = (M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}) - M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)) / M(\text{H}_2\text{O})$ $n = (161 - 134) / 18 = 1,5$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ или $2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	4

**Пример 2.** Кристаллическую соль Мора  $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  массой 4,31 г растворяют в мерной колбе объемом 50 мл. К пробе раствора объемом 5,0 мл добавляют 5,0 мл подкисленного серной кислотой раствора дихромата калия, при этом раствор приобретает бледно-зеленую окраску. Полученный раствор титруют раствором перманганата калия с концентрацией 0,05 моль/л. До появления бледно-розовой окраски раствора потребовалось добавить 2,0 мл раствора перманганата калия. Напишите уравнения реакций и рассчитайте молярную концентрацию дихромата калия в добавленном растворе.

Решение:

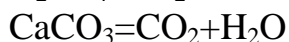
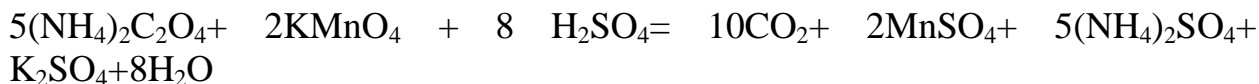
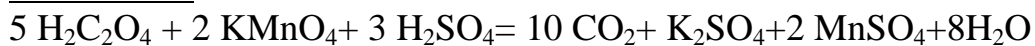
Элемент ответа	балл
<p>1) Написаны уравнения реакций:  <math>6 \text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}</math>  <math>10 \text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}</math></p>	4
<p>2) Рассчитано количество вещества соли Мора:  <math>\nu (\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 4,31 / 392 = 0,011 \text{ моль} = 11 \text{ ммоль}</math> (в растворе)  <math>\nu (\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 11 \cdot 5 / 50 = 1,1 \text{ ммоль}</math> (в аликвотной доле)</p>	4
<p>3) Рассчитаны количества вещества перманганата калия и дихромата калия:  <math>\nu (\text{KMnO}_4) = 0,05 \cdot 2 = 0,1 \text{ ммоль}</math>  <math>\nu (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = [\nu (\text{FeSO}_4) - 5 \cdot \nu (\text{KMnO}_4)] / 6</math>  <math>\nu (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = (1,1 - 5 \cdot 0,1) / 6 = 0,1 \text{ ммоль}</math></p>	6
<p>4) Рассчитана молярная концентрация дихромата калия:  <math>C (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1 / 5 = 0,02 \text{ моль/л}</math></p>	2

**Пример 3.** При нагревании аммиака со смесью порошков алюминия и цинка была получена смесь двух нитридов с равными массовыми долями веществ. Рассчитать массовые доли металлов в исходной смеси.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
<p><b>ЭЛЕМЕНТЫ ОТВЕТА</b></p> <p>1) Составлены уравнения химических реакций:  <math>2 \text{NH}_3 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlN} + 3 \text{H}_2</math>  <math>2 \text{NH}_3 + 3 \text{Zn} = \text{Zn}_3\text{N}_2 + 3 \text{H}_2</math></p> <p>2) Пусть <math>n(\text{Al}) = x</math> моль; <math>n(\text{Zn}) = y</math> моль,  <math>m(\text{Al}) = 27x</math> г;  <math>m(\text{Zn}) = 65y</math> г  В соответствии с уравнением химической реакции <math>n(\text{AlN}) = n(\text{Al}) = x</math> моль  <math>n(\text{Zn}_3\text{N}_2) = 1/3 n(\text{Zn}) = 1/3 y</math> моль.  <math>m(\text{AlN}) = 41x</math> г;  <math>m(\text{Zn}_3\text{N}_2) = 74,3y</math> г.</p> <p>3) По условию задачи <math>m(\text{AlN}) = m(\text{Zn}_3\text{N}_2)</math> <math>41x = 74,3y</math> <math>x = 1,8y</math>  <math>w(\text{Al}) = 27x / (27x + 65y) = 0,43</math> 43%  <math>w(\text{Zn}) = 65y / (27x + 65y) = 0,57</math> 57%</p>	<p>6</p> <p>2</p> <p>2</p>
Ответ правильный и полный, включает все названные выше элементы	10
СОСТАВЛЕНА УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ( по 2 балла за правильно составленное уравнение)	6
В ответе допущена ошибка в одном из названных выше расчетных элементов	4
В ответе допущена ошибка в двух расчетных элементах	2
Все элементы записаны неверно	0
Максимальный балл	10

**Пример 4.** При взаимодействии 25,9 г смеси щавелевой кислоты и оксалата аммония с подкисленным раствором перманганата калия выделяется такой же объем газа, как при термическом разложении 50 г.карбоната кальция. Рассчитайте массовые доли веществ в исходной смеси и суммарную массу сульфатов в смеси продуктов реакции.

РЕШЕНИЕ



$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = x,$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90x$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = y,$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 124y,$$

$$n(\text{CaCO}_3) = 50 \backslash 100 = 0,5,$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = 0,5;$$

В соответствии с уравнениями химических реакций

$$n(\text{CO}_2) (1) = 2 n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2x$$

$$n(\text{CO}_2) (2) = 2n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2y$$

$$90x + 124y = 25,9$$

$$2x + 2y = 0,5; x = 0,15; y = 0,1$$

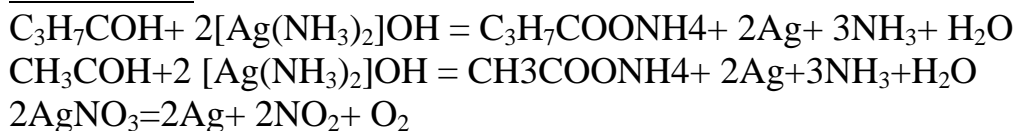
$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 13,5$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 12,4$$

$$w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 52\% ; w((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 48\%$$

**Пример 5.** При взаимодействии смеси бутанала и ацетальдегида массой 0,552 грамма с аммиачным раствором оксида серебра выделяется осадок равный по массе твердому продукту термоллиза ни трата серебра массой 3,4 грамма. Найти массу осадка , образующегося при взаимодействии этой смеси с гидроксидом меди при нагревании и массовые доли альдегидов в исходной смеси веществ.

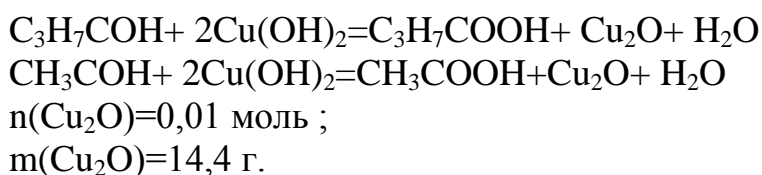
РЕШЕНИЕ



Пусть  $n(\text{C}_3\text{H}_7\text{COH}) = x$  моль,  
 $n(\text{CH}_3\text{COH}) = y$  моль,  
 $m(\text{C}_3\text{H}_7\text{COH}) = 72x$  г,  
 $m(\text{CH}_3\text{COH}) = 44y$   
 $n(\text{Ag})(1) = 2n(\text{C}_3\text{H}_7\text{COH}) = 2x$  моль  
 $n(\text{Ag})(2) = 2n(\text{CH}_3\text{COH}) = 2y$  моль  
 $n(\text{Ag}) = n(\text{AgNO}_3) = 3,4 \cdot 108 = 0,02$  моль

$$\begin{cases} 72x + 44y = 0,552 \\ 2x + 2y = 0,02 \end{cases}; \quad \begin{aligned} x &= 0,004 \text{ моль,} \\ y &= 0,006 \text{ моль} \end{aligned}$$

$m(\text{C}_3\text{H}_7\text{COH}) = 0,288$  г.,  
 $w(\text{C}_3\text{H}_7\text{COH}) = 52,2\%$   
 $m(\text{CH}_3\text{COH}) = 0,264$  г.,  
 $w(\text{CH}_3\text{COH}) = 47,8\%$



**Пример 6.** С целью определения токсичной примеси метанола в фармацевтическом анализе используется реакция окисления перманганатом калия в присутствии фосфорной кислоты. Рассчитайте массу серебра, которая может быть получена при взаимодействии продукта окисления 3.2 г. метанола с аммиачным раствором оксида серебра.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
ЭЛЕМЕНТЫ ОТВЕТА.  $5\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 = 5\text{HCOH} + 2\text{MnHPO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{HCOH} + 4\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{Ag} + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O};$ или $(\text{HCOH} + 4\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} = \text{CO}_2 + 4\text{Ag} + 8\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O})$	2
$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,1$ моль; $n(\text{HCOH}) = n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,1$ моль;	2
$n(\text{Ag}) = 4n(\text{HCOH}) = 0,4$ моль; $m(\text{Ag}) = n * M = 43,2$ г.	2
Ответ правильный и полный, включает все названные выше элементы	6
В ответе допущена ошибка в одном из названных выше элементов	4
В ответе допущены ошибки в двух из названных выше элементов	2
В ответе допущены арифметические ошибки в трех названных элементах	1
Все элементы ответа записаны неверно	0
Максимальный балл	6

**Пример 7.** Для полного обесцвечивания 600 мл подкисленного раствора перманганата калия с концентрацией 2 моль/л необходимо пропустить 27,2 г смеси этана, этилена, пропана и пропена. Не поглощенную раствором смесь сожгли, а продукты сгорания пропустили последовательно через трубку с оксидом фосфора (V) и склянку с избытком раствора гидроксида бария. Масса трубки увеличилась на 18,0 г, а масса осадка в склянке составила 137,9 г. Вычислите плотность (н.у.) исходной смеси газов.

Решение:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
<p>ЭЛЕМЕНТЫ ОТВЕТА:</p> <p>1) <math>C_2H_6 + 3,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O</math>  <math>C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O</math>  <math>\nu(H_2O) = 1</math> моль; <math>\nu(CO_2) = \nu(BaCO_3) = 137,9/197 = 0,7</math> моль</p>	5
<p>2) Пусть <math>\nu(C_2H_6) = x</math>, <math>\nu(C_3H_8) = y</math>  <math>2x + 3y = 0,7</math>  <math>3x + 4y = 1</math>  <math>x=0,2</math> <math>y=0,1</math></p>	5
<p>3) <math>m(C_2H_6 + C_3H_8) = 30 \cdot 0,2 + 44 \cdot 0,1 = 10,4</math> г  <math>m(C_2H_4 + C_3H_6) = 27,2 - 10,4 = 16,8</math> г  <math>5C_2H_4 + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 6K_2SO_4 + 12MnSO_4 + 28H_2O</math>  <math>C_3H_6 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + CH_3COOH + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 4H_2O</math>  <math>\nu(KMnO_4) = 0,6 \cdot 2 = 1,2</math> моль</p>	5
<p>4) Пусть <math>\nu(C_2H_4) = 5a</math>, <math>\nu(C_3H_6) = b</math>  <math>12a + 2b = 1,2</math>  <math>28 \cdot 5a + 42b = 16,8</math>  <math>a = 0,075</math> <math>b = 0,15</math>  <math>\nu(\text{смеси}) = 0,075 \cdot 5 + 0,15 + 0,1 + 0,2 = 0,875</math> моль  <math>\rho(\text{смеси}) = 27,2 / (0,875 \cdot 22,4) = 1,39</math> г/л</p>	5
<p>Ответ правильный и полный, включает все названные выше элементы</p>	20
<p>В ответе допущена ошибка в одном из названных выше элементов ,не оказывающая принципиального характера на решение</p>	15
<p>Ошибка допущена в двух из названных выше элементов</p>	10
<p>Ошибка допущена в трех элементах</p>	5
<p>Ошибка допущена во всех элементах</p>	0
<p>Максимальный балл</p>	20

**Решите предложенные**  
**окислительно-восстановительные реакции**

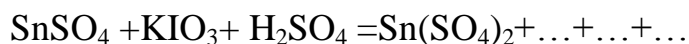
Составьте к предложенной схеме реакции электронный баланс и напишите уравнение реакции с коэффициентами. В ответе приведите сумму коэффициентов перед сульфатами в правой части уравнения:



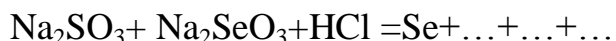
Составьте к предложенной схеме реакции электронный баланс и напишите уравнение реакции с коэффициентами. В ответе приведите, соответственно, сумму коэффициентов перед продуктами в уравнении реакции:



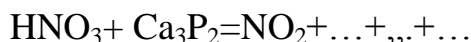
Составьте к предложенной схеме реакции электронный баланс и напишите уравнение реакции с коэффициентами. В ответе приведите, соответственно, сумму коэффициентов перед продуктами в уравнении реакции:



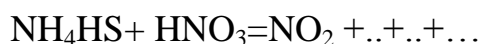
Составьте к предложенной схеме реакции электронный баланс и напишите уравнение реакции с коэффициентами. В ответе приведите, соответственно, сумму коэффициентов перед продуктами в уравнении реакции:



Составьте к предложенной схеме реакции электронный баланс и напишите уравнение реакции с коэффициентами. В ответе приведите, соответственно, сумму коэффициентов перед продуктами в уравнении реакции:

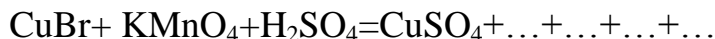


Составьте к предложенной схеме реакции электронный баланс и напишите уравнение реакции с коэффициентами. В ответе приведите, соответственно, сумму коэффициентов перед продуктами в уравнении реакции:





Составьте к предложенной схеме реакции электронный баланс и напишите уравнение реакции с коэффициентами. В ответе приведите, соответственно, сумму коэффициентов перед продуктами в уравнении реакции



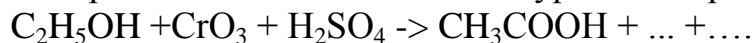
Приведите сумму коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции, протекающей при взаимодействии пентена-2 с дихроматом калия в присутствии серной кислоты:

Составьте электронный баланс и напишите уравнение реакции:



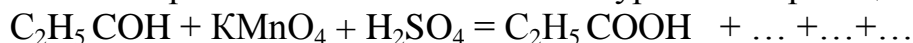
В ответе укажите, соответственно, сумму коэффициентов в данном уравнении

Составьте электронный баланс и напишите уравнение реакции:



В ответе приведите сумму коэффициентов перед оксидами:

Составьте электронный баланс и напишите уравнение реакции:



В ответе приведите сумму, коэффициентов в правой части уравнения

Составьте электронный баланс и напишите уравнение реакции :



В ответе приведите сумму коэффициентов в уравнении