

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ**

**Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

**Кафедра химии**

# **ХИМИЯ**

## **Общая химия с основами аналитической**

*Рекомендовано учебно-методическим объединением  
по образованию в области сельского хозяйства в качестве  
учебно-методического пособия для студентов учреждений  
высшего образования, обучающихся по специальностям*

*1-74 03 01 Зоотехния*

*1-74 03 03 Промышленное рыбоводство*

**Горки  
БГСХА  
2012**

УДК 54(072)

ББК 24.1

X 46

*Рекомендовано Научно-методическим советом  
УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия»  
20.06.2012 г. (протокол № 10)  
и методической комиссией зооинженерного факультета.  
18.06.2012 г. (протокол № 9)*

Авторы:

доктор сельскохозяйственных наук, профессор,  
академик НАН Беларуси *А.Р. Цыганов*,  
кандидаты сельскохозяйственных наук, доценты  
*О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Е. В. Мохова*

Рецензенты:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, доцент кафедры химии, декан  
биотехнологического факультета УО «Витебская государственная академия  
ветеринарной медицины» *И. В. Сучкова*;  
доктор сельскохозяйственных наук, профессор, академик НАН Беларуси, пер-  
вый заместитель генерального директора РУП «Научно-практический центр  
Национальной академии наук Беларуси по животноводству», генеральный  
директор НПО «Племэлита» *И.П. Шейко*

**Химия. Общая химия с основами аналитической:** учебно-  
X 46 методическое пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Горки : БГСХА,  
2012. – 208 с.  
ISBN 978-985-467-----

Кратко и доступно изложен материал, предназначенный для самостоятельной подготовки студентов к занятиям по химии. Приведены указания по выполнению лабораторных работ и типовых вариантов заданий модуля «Общая химия с основами аналитической» с учетом инновационных технологий обучения.

Для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по специальностям 1-74 03 01 Зоотехния, 1-74 03 03 Промышленное рыбководство

**ISBN 978-985-467-----**

**УДК 54(072)**

**ББК 24.1**

© УО «Белорусская государственная  
сельскохозяйственная академия», 2012

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие проблема подготовки высшей школой высококачественного специалиста стала важнейшей социальной проблемой. В связи с этим постоянно изменяется содержание и методика преподавания учебных дисциплин, в том числе и общей химии с основами аналитической для студентов зооинженерного факультета. Основной путь усвоения знаний и приобретения навыков творческого мышления у студентов первого курса – это всесторонняя деятельность с использованием блочно-модульной системы оценки знаний.

Основной задачей данного пособия было изложение материала таким образом, чтобы студент мог выполнить задание максимально самостоятельно, закрепив теоретические знания путем формирования практических навыков. В методической разработке студентам предлагается методика выполнения заданий по основным темам контрольных модулей. Ответ на теоретические вопросы основывается на лекционном курсе, а также при необходимости на поиске дополнительной информации, использовании приемов творческого мышления. Построение контрольных заданий рассчитано на постепенное усвоение студентами всех тем курса общей химии с основами аналитической.

В данных методических указаниях, составленных в соответствии со стандартами и типовой учебной программой, студентам предлагается 11 тем по модулю “Общая химия с основами аналитической” дисциплины «Химия» (на выбор в виде 10 вариантов по каждой теме). Также прилагается список литературы по теоретическим вопросам химии. Перед началом выполнения каждой темы необходимо ознакомиться с соответствующей теоретической частью, приведенной в рекомендованной литературе.

Самостоятельная работа над предложенными заданиями и обсуждение проблемного материала с преподавателем или внутри группы позволяет студенту всесторонне подготовиться к сдаче модулей.

Цель данной разработки – сформировать у студентов целостное восприятие химии, показать ее тесную связь с жизнедеятельностью биологических систем, сделать изучение химии как можно более эффективным и увлекательным. Основной путь усвоения знаний и приобретения навыков творческого мышления у студентов первого курса – это всесторонняя деятельность с использованием блочно-

модульной системы оценки знаний. С учетом данного подхода в методических указаниях представлена подробная методика решения блочно-модульных. Аналитическая химия для студентов специальностей зооинженерного факультета включает темы, знание которых необходимо для усвоения теоретических основ и овладения методами зоотехнического анализа кормов и кормовых добавок, удобрений, пестицидов, сельскохозяйственной продукции и сырья.

Для того чтобы ориентироваться на полный объем контроля знаний, в конце брошюры студентам предлагаются теоретические вопросы и примерные варианты модульных заданий. Умение решать задачи позволяет студентам понять сущность количественных определений в зоотехническом анализе. Следует также обратить внимание на специальную информацию, которую можно применить к биологическим системам.

По объему, стилю изложения и построению настоящее издание – необходимое дополнение к основным учебникам по общей химии, позволяющее более глубоко и осмысленно изучить теоретические вопросы, выполнить лабораторные работы и научить самостоятельно решать сложные химические задачи.

Авторы учебно-методического пособия надеются, что такой подход к процессу обучения, позволит студентам лучше понять и качественно усвоить материал курса общей химии с основами аналитической, и в конечном итоге даст возможность получить высокие оценки по модульной системе.

# Тема 1. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ЗАКОНЫ ХИМИИ

*Цель:* расширение и углубление базовых знаний студентов по основным положениям атомно-молекулярного учения и законам стехиометрии.

*Задачи:* закрепить основные понятия и законы химии; рассмотреть эквивалент и закон эквивалентных отношений; усвоить свойства основных классов неорганических соединений, знать их особенности; приобрести навыки решения задач.

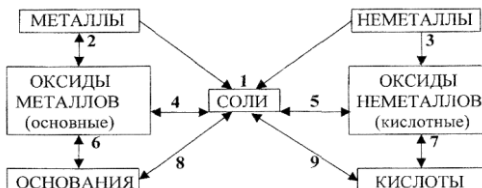
## Теоретический минимум

Основой химических веществ являются химические соединения. В настоящее время известно около 20 миллионов химических соединений, большинство из них являются органическими. Тем не менее, несколько миллионов химических соединений относятся к неорганическим веществам. Несмотря на столь многочисленный состав, большинство неорганических соединений укладываются в общую схему классификации, которая выглядит следующим образом.

1. *Металлы и неметаллы*      *простые вещества*

2. *Оксиды*  
3. *Основания*  
4. *Кислоты*  
5. *Соли*      *сложные вещества*

Существует связь между указанными классами, что позволяет получать вещества одного класса из веществ другого класса. Такая связь называется *генетической*. Ее удобно отобразить в виде блок-схемы:



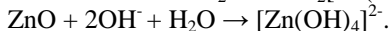
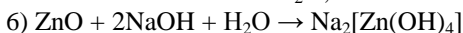
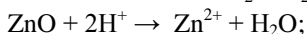
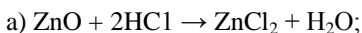
Название сложных неорганических веществ дается как в соответствии с правилами, принятыми в русскоязычной литературе по химии: название электроотрицательной части (аниона) дается в именительном падеже, название электроположительной части (катиона) – в родительном

ном падеже ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – оксид железа (III)); а по правилам международной номенклатуре, согласно которой сначала называется катион, а затем анион ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - железо(III)-оксид).

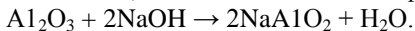
Особое место в ряду неорганических соединений занимают *несолеобразующие оксиды, а также амфотерные оксиды и гидроксиды*.

**Несолеобразующие оксиды.** Ими являются  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$ . Данные оксиды не взаимодействуют с водой, им не соответствуют кислоты и соли, поэтому их называют также безразличными.

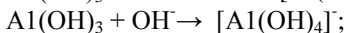
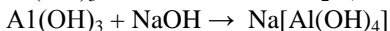
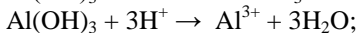
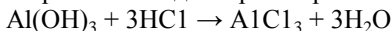
**Амфотерные оксиды и гидроксиды.** Амфотерные свойства (способность взаимодействовать с кислотами и щелочами) проявляют оксиды и гидроксиды алюминия, цинка, хрома (III), и некоторых других металлов:



Оксиды алюминия и, в особенности, хрома с трудом растворяются щелочах, взаимодействие идет эффективнее при сплавлении:



Амфотерные гидроксиды цинка, алюминия и хрома (III) легко растворяются в водных растворах кислот и щелочей:



Среди неорганических соединений электролитами являются кислоты, основания, соли.

**Кислоты** - это электролиты, образующие при электролитической диссоциации в качестве катионов только катионы водорода. Число ионов водорода, способных образоваться в результате диссоциации одной молекулы кислоты называется *основностью* кислоты. Кислоты могут быть одноосновными ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и многоосновными ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (табл.1)

В зависимости от величины степени диссоциации кислоты бывают *сильными* и *слабыми*.

Сильные кислоты являются сильными электролитами, диссоциируют практически полностью, в растворе присутствуют только катионы водорода и анионы кислотного остатка, недиссоциированные молекулы отсутствуют. Примеры сильных кислот:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

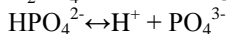
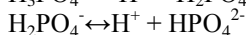
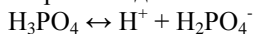
$\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ . В ионных уравнениях их формулы пишутся в диссоциированном виде.

таблица 1 *Формулы и название кислот и кислотных остатков*

Название кислот	Формулы кислот	Название кислотных остатков средних солей
Фтороводородная (плавиковая)	$\text{HF}$	Фторид
Хлороводородная (соляная)	$\text{HCl}$	Хлорид
Бромоводородная	$\text{HBr}$	Бромид
Иодоводородная	$\text{HI}$	Иодид
Циановодородная	$\text{HCN}$	Цианид
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$	Сульфид
Селеноводородная	$\text{H}_2\text{Se}$	Селенид
(орто) Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Ортоборат ( $\text{BO}_2^-$ - метаборат; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - тетраборат)
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	Карбонат
Метакремниевая	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	Метасиликат
Ортокремниевая	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	Ортосиликат
Мышьяковая	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	Арсенат
Мышьяковистая	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	Арсенит
Метафосфорная	$\text{HPO}_3$	Метафосфат
Ортофосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Ортофосфат
Пиро(ди)фосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Пиро(ди)фосфат
Фосфористая	$\text{H}_3\text{PO}_3$	Фосфит
Фосфорноватистая	$\text{H}_3\text{PO}_2$	Гипофосфит
Азотная	$\text{HNO}_3$	Нитрат
Азотистая	$\text{HNO}_2$	Нитрит
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфат
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	Сульфит
Селеновая	$\text{H}_2\text{SeO}_4$	Селенат
Селенистая	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	Селенит
Хромовая	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	Хромат
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромат
Марганцовая	$\text{HMnO}_4$	Перманганат
Марганцовистая	$\text{H}_2\text{MnO}_4$	Манганат
Хлорноватистая	$\text{HClO}$	Гипохлорит
Хлористая	$\text{HClO}_2$	Хлорит
Хлорноватая	$\text{HClO}_3$	Хлорат
Хлорная	$\text{HClO}_4$	Перхлорат
Бромноватая	$\text{HBrO}_3$	Бромат
Иодноватая	$\text{HIO}_3$	Иодат

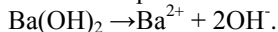
Слабые кислоты являются слабыми электролитами, диссоциированы в незначительной степени, в их водных растворах преобладают недиссоциированные молекулы, присутствует также небольшое количество катионов водорода и анионов кислотного остатка. Вследствие этого, в ионных уравнениях формулы таких электролитов следует писать в недиссоциированном виде. Примеры слабых кислот:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ , большинство карбоновых кислот.

Диссоциация многоосновных кислот протекает *ступенчато*, то есть только часть ионов, образовавшихся на первой ступени, диссоциирует дальше. Пример: диссоциация ортофосфорной кислоты в 0,1 М растворе по отдельным ступеням:



**Основания** - это электролиты, образующие в результате электролитической диссоциации в качестве анионов только анионы  $\text{OH}^-$  (гидроксид-ионы). Число гидроксид-ионов, приходящихся на один катион металла, называется *кислотностью* основания. Соответственно, бывают однокислотные ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) и многокислотные ( $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ) основания.

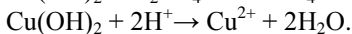
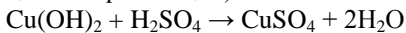
Основания делятся на сильные (щелочи) и слабые. Заметные концентрации гидроксид-ионов в растворе могут создать только сильные основания - щелочи. Щелочами являются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ). Все остальные основания являются слабыми. Гидроксиды бериллия и магния не являются щелочами. Причем  $\text{Be(OH)}_2$  - амфотерное основание,  $\text{Mg(OH)}_2$  - слабое, но не амфотерное основание. Аммоний гидроксид  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) является слабым растворимым основанием, образуется при растворении аммиака в воде. Все щелочи - сильные электролиты, диссоциируют полностью и необратимо:



В ионных уравнениях формулы щелочей следует писать *в диссоциированном виде*. Щелочи изменяют окраску индикаторов (фенолфталеин - малиновый; лакмус - синий; метилоранж - желтый); они взаимодействуют с кислотами (реакция нейтрализации), кислотными и амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами, солями (в случае образования нерастворимого основания),

Нерастворимые основания не могут создать заметной концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , поэтому ряд свойств, присущих щелочам для них не-

характерен. В уравнениях реакций формулы нерастворимых оснований следует писать в недиссоциированном виде. Для нерастворимых оснований возможно только взаимодействие с растворами кислот (реакция нейтрализации):



**Солями** называются сложные вещества, образованные катионами металла (а также аммония  $\text{NH}_4^+$ ) и анионами кислотного остатка. Соли можно рассматривать как продукты нейтрализации кислот и оснований. Продуктами полной нейтрализации являются *средние соли*, состоящие только из катионов металлов и кислотных остатков ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Нейтрализация многоосновных кислот и многокислотных оснований может осуществляться неполностью, при этом образуются *кислые* и *основные соли*. Примеры. *Кислые соли*:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – аммоний гидроортофосфат;  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  – кальций гидросульфид;  $\text{NaHCO}_3$  – натрий гидрокарбонат или питьевая сода. *Основные соли*:  $\text{ZnOHCl}$  – цинк гидроксохлорид;  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  – медь(II) гидроксокарбонат или малахит. *Комплексные соли* содержат комплексные ионы:  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – тетрагидроксоалюминат натрия. Соли являются сильными электролитами, в водном растворе полностью диссоциируют на катион металла и анион кислотного остатка:

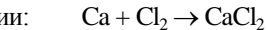


В ионных уравнениях реакций формулы растворимых солей следует писать в диссоциированном виде.

**Стехиометрия** – раздел химии, который рассматривает количественные соотношения между реагирующими веществами. Теоретической основой расчетов количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в уравнениях химических реакций являются фундаментальные законы химии, часто называемые стехиометрическими законами.

**Закон сохранения массы и энергии:** (Ломоносов, 1748)

Масса веществ, вступающих в реакцию равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции:



$$40 + 71 = 111$$

М.В. Ломоносов связывал закон сохранения массы веществ с законом сохранения энергии. Взаимодействие массы и энергии выражается уравнением А. Эйнштейна:

$$E=mc^2; \quad c=3 \cdot 10^8 \text{ м/с}.$$

**Современная формулировка:** В изолированной системе сумма масс (энергий) веществ до химической реакции равна сумме масс (энергий) образовавшихся веществ после реакции.

**Закон постоянства состава** (Пруст, 1808)

Любое сложное вещество молекулярного строения независимо от способа получения имеет постоянный качественный и количественный состав.

В природе существуют вещества с молекулярной и кристаллической (ионной) структурой: вещества с постоянным составом – дальтониды ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}_2$ ); вещества переменного состава – бертоллиды (от  $\text{TiO}_{0,7}$  до  $\text{TiO}_{1,3}$ ).

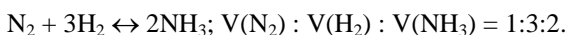
**Закон кратных отношений** (Дальтон, 1803)

Атомы в молекуле, а также их массы относятся друг к другу как небольшие целые числа.  $\text{C} : \text{H} = 1 : 2$ ;

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

**Закон простых объёмных отношений** (Гей-Люссак, 1808)

Объёмы вступающих в реакцию газов, а также объёмы газообразных продуктов реакции относятся между собой как небольшие целые числа.



Поведение идеальных газов описывают следующие законы:

1) при постоянной температуре изменение объёма газа обратно пропорционально изменению давления (**закон Бойля – Мариотта**);

2) при постоянном давлении изменение объёма газа прямо пропорционально изменению абсолютной температуры (**закон Шарля – Гей-Люссака**);

Закон Авогадро используется в расчетах для газообразных веществ. При пересчете объёма газа от нормальных условий к любым иным используется объединенный газовый закон Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0},$$

где  $P_0$ ,  $V_0$ ,  $T_0$  - давление, объём газа и температура при нормальных условиях ( $P_0 = 101,3$  кПа,  $T_0 = 273\text{K}$ ).

Если известна масса ( $m$ ) или количество ( $n$ ) газа и требуется вычислить его объём, или наоборот, используют уравнение Менделеева - Клапейрона:

$$PV = n RT,$$

где  $n = m/M$  - отношение массы вещества к его молярной массе,  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

### **Закон Авогадро.**

В равных объёмах различных газов при одинаковых условиях ( $p, t$ ) содержится одинаковое число молекул.

Следствие 1: Один моль любого газа в нормальных условиях занимает объём  $= 22,4 \text{ л/моль}$  –  $V_m$  молярный объём.

Н.у. :  $p = 1 \text{ атм}$  ;  $101 \text{ кПа}$ ,  $T = 0^\circ \text{C}$ ;  $273^\circ \text{K}$ .

Следствие 2: Отношение плотностей двух газов прямо пропорционально отношению их молярных масс:

$$\rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2 = D;$$

$$D(\text{H}_2) = \frac{M(\text{газа})}{2}; \quad D(\text{возд.}) = \frac{M(\text{газа})}{29}$$

В химических расчетах используется единица количества вещества – моль. Один моль любого вещества содержит число Авогадро ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ) частиц, из которых оно состоит. Масса одного моль вещества называется молярной массой ( $M$ )

Введение в химию понятия эквивалент позволило сформулировать закон эквивалентов: вещества друг с другом взаимодействуют в строго пропорциональных соотношениях. При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона: отношения масс веществ вступивших в реакцию прямо пропорционально отношению молярных масс их эквивалентов,  $m_1/m_2 = M_{\text{экв}1} / M_{\text{экв}2}$ .

Эквивалент – условная или реальная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции соответствует одному катиону  $\text{H}^+$ , а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону. Реальная частица – молекула, атом или ион, условная частица – определенная часть молекулы, атома или иона.

Фактор эквивалентности ( $f_{\text{экв}}$ ) – доля условной или реальной частицы эквивалента вещества.

$f_{\text{экв}} = 1/z$ , где  $z$  – степень окисления элемента или число эквивалентности;  $f_{\text{экв}} \leq 1$ ;  $f_{\text{экв}}(\text{O}^{-2}) = 1/2$

$M_{\text{экв}(x)}$  – молярная масса эквивалента – это молярная масса 1 моль эквивалента вещества; рассчитывается по формуле  $M_{\text{экв}(x)} = M_{(x)} \cdot f_{\text{экв}}$ .

При вычислении молярных масс эквивалентов веществ необходимо учесть следующее:

1. молярная масса эквивалента оксида равна сумме молярных масс эквивалентов кислорода и элемента, входящего в состав оксида;

2. молярная масса эквивалента кислоты равна:

$$M_{\text{ЭКВ (к-ты)}} = M_{\text{(к-ты)}} * f_{\text{ЭКВ}}, \text{ где } f_{\text{ЭКВ (к-ты)}} = 1 / \text{число } \text{H}^+$$

3. молярная масса эквивалента основания равна:

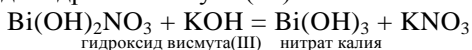
$$M_{\text{ЭКВ (осн)}} = M_{\text{(осн)}} * f_{\text{ЭКВ}}, \text{ где } f_{\text{ЭКВ (осн)}} = 1 / \text{число } \text{OH}^-$$

4. молярная масса эквивалента соли равна:

$$M_{\text{ЭКВ (соли)}} = M_{\text{(соли)}} * f_{\text{ЭКВ}}, \text{ где } f_{\text{ЭКВ (соли)}} = 1 / (\text{число Me} * \text{ст. ок. Me})$$

5. молярная масса эквивалента сложного вещества в общем случае не является величиной постоянной, а зависит от химической реакции, в которой принимает участие данное соединение.

для нитрата дигидроксовисмута (III)



$$f_{\text{ЭКВ(Bi(OH)}_2\text{NO}_3)} = 1/1;$$

$$M_{\text{ЭКВ(Bi(OH)}_2\text{NO}_3)} = M_{\text{(Bi(OH)}_2\text{NO}_3)} * f_{\text{ЭКВ}} = 305 * 1/1 = 305 \text{ г/моль};$$

количество вещества эквивалента  $\text{Bi(OH)}_2\text{NO}_3$  равно 1.

$$f_{\text{ЭКВ(KOH)}} = 1/1; M_{\text{ЭКВ(KOH)}} = 56 * 1/1 = 56 \text{ г/моль};$$

количество вещества эквивалента KOH равно 1

6. Эквивалентные объёмы газов:

$$V_{\text{ЭКВ}}(\frac{1}{2} \text{H}_2) = 11,2 \text{ л/моль};$$

$$V_{\text{ЭКВ}}(\frac{1}{4} \text{O}_2) = 5,6 \text{ л/моль}.$$

## Экспериментальная часть

### Лабораторная работа 1.

#### *Основные классы неорганических веществ*

**Цель работы.** Получить и исследовать свойства наиболее распространенных простых веществ и соединений. Экспериментально проверить химические свойства основных классов неорганических веществ. познакомиться с некоторыми физическими свойствами и способами получения этих соединений.

**Оборудование и материалы.** Пробирки, пипетки, микрошпатели, фарфоровые чашки, аппарат Киппа, гранулы цинка, стружки магния, железа, меди, порошок  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ; дистиллированная вода, индикаторы, растворы соляной кислоты, сер-

ной кислоты, азотной кислоты, сульфата меди (II), сульфата кадмия, сульфата никеля(II), нитрата свинца (II), карбоната натрия, гидроксида натрия, хлорида бария, силиката натрия, хлорида натрия, хлорида железа(III), концентрированный раствор нитрата калия, оксидов цинка, меди и хрома.

**Ход работы.** Выполнение опытов по получению и изучению свойств неорганических соединений.

**Опыт 1. Получение и свойства водорода.** Водород входит в состав кислот, оснований, кислых и основных солей и наиболее распространенного на Земле вещества – воды. Он применяется как восстановитель при получении металлов и во многих органических синтезах. В недалеком будущем водород будет использоваться как горючее вместо бензина, керосина, мазута, газа и угля, так как при его горении не образуется вредных примесей. Водород в промышленности получают конверсией метана, электролизом воды, а в лабораториях – из кислот при их взаимодействии с металлами.

В пробирку поместить 2–3 гранулы цинка и прилить соляной кислоты до 1/3 объема пробирки. Выделяющийся водород в течение 3–4 мин собирать в перевернутую вверх дном более широкую пробирку. Не переворачивая пробирку, поднести к ней горящую спичку. Водород загорается с легким звуком «па».

В отчете написать уравнение реакции цинка с соляной кислотой, указать окислитель и восстановитель, составить электронные схемы окисления и восстановления. Объяснить, почему выделяющийся водород необходимо собирать, держа пробирку отверстием вниз. Указать, какие металлы, кроме цинка, можно использовать для получения водорода из соляной кислоты.

**Опыт 2. Получение и свойства кислорода.** Кислород – самый распространенный на Земле химический элемент: около половины (47 % по массе) вещества земной коры приходится на кислород. Без кислорода невозможна жизнь, так как он поддерживает дыхание человека и животных. С его помощью сжигают топливо, получая тепло и электроэнергию. Кислород содержится в воздухе и в химических соединениях – воде, оксидах, гидроксидах, солях, органических веществах. Для промышленных целей кислород получают ректификацией жидкого воздуха, а в лабораториях – из веществ, которые при нагревании разлагаются с его выделением ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

В сухую пробирку поместить два микрошпателя хлората калия  $\text{KClO}_3$  (бертолетова соль), опустить в неё тлеющую лучинку. Пробир-

ку нагреть на спиртовке. Через некоторое время от начала нагревания тлеющая лучинка вспыхивает. Повторить опыт со смесью бертолетовой соли и оксида марганца (IV), смешанных в соотношении приблизительно 4:1 по объему порошков.

В отчете записать уравнение разложения  $\text{KClO}_3$  и объяснить, почему вспыхивает тлеющая лучинка. Объяснить, почему во втором опыте время от начала нагревания пробирки до вспыхивания лучинки меньше, чем в первом. Какую роль во втором опыте играет оксид марганца (IV)?

**Опыт 3. Получение и свойства хлора.** Самая мрачная страница в истории хлора – применение его в первой мировой войне в качестве боевого отравляющего вещества. Это произошло на одном из западных участков фронта, где англо–французские войска вели сражение с германской армией. Утром 22 апреля 1915 года германское командование провело первую в истории войн газовую атаку, выпустив около 180 т хлора. Облако тяжелого ядовитого желто-зеленого газа поразило более 15 тысяч человек, причем около пяти тысяч – насмерть. Это напоминает, как опасен хлор, поэтому все опыты с ним необходимо проводить только в вытяжном шкафу. Хлор применяется для отбеливания бумаги и тканей, для получения соляной кислоты и хлорорганических соединений, среди которых наиболее известен поливинилхлорид (ПВХ), используемый для изоляции электрических проводов и изготовления деталей радиоаппаратуры.

Получение хлора. В сухую пробирку внести два микрошпателя перманганата калия и 20 капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать протекание реакции:



В уравнении реакции указать окислитель и восстановитель, написать электронные схемы окисления и восстановления, определить и расставить стехиометрические коэффициенты.

Отбеливающие свойства хлора. Три пробирки заполнить на 1/3 объема хлорной водой. В одну поместить лоскутки цветной материи, в другую – окрашенную бумагу, в третью прилить любого органического красителя. Через некоторое время всё, что было окрашено, обесцвечивается. Отбеливающие свойства хлора объясняются протеканием двух последовательных реакций:

- 1)  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$  (хлорноватистая кислота)
- 2)  $\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$  (атомарный кислород)

Атомарный кислород – сильнейший окислитель. Он окисляет органические красители и тем самым отбеливает материалы. Этими же реакциями объясняется применение хлора для дезинфекции помещений и для обеззараживания водопроводной воды. В отчете показать, у каких элементов изменяется степень окисления в реакциях 1 и 2. К каким типам относятся эти окислительно-восстановительные реакции?

**Опыт 4. Получение металлов.** Каждый металл вытесняет из растворов солей все другие металлы, расположенные в электрохимическом ряду активности металлов (ряд напряжений металлов) правее его. Это свойство используется для получения многих металлов.

Приготовить три пробирки. В первую пробирку внести 20 капель раствора сульфата меди (II), во вторую – столько же раствора сульфата кадмия, в третью – нитрата свинца (II). В каждую пробирку опустить по одной грануле цинка. Наблюдать протекание реакций с выделением меди, кадмия и свинца на поверхности цинка. В отчете записать уравнения реакций, указать в каждой окислитель и восстановитель, составить электронные схемы окисления и восстановления.

**Опыт 5. Получение и свойства оксидов.** 1. Получение оксида магния. Серебристо-белый легкий металл магний при 500 °С вспыхивает и быстро сгорает ослепительно ярким пламенем. Горение сопровождается излучением света и выделением большого количества тепла. На сильном выделении света при горении магния основано его применение для изготовления осветительных ракет и в фотографии (магниева вспышка). Образующийся оксид MgO (жженая магнезия) применяется в медицине как средство от изжоги, как сорбент и катализатор, он входит в состав огнеупорных изделий.

Взять щипцами небольшой кусочек стружки магния и поджечь его пламенем спиртовки. Горящий магний держать над фарфоровой чашкой. В чашку с образовавшимся оксидом магния добавить несколько миллилитров воды, размешать стеклянной палочкой и определить среду раствора индикатором фенолфталеином или универсальной индикаторной бумагой.

В отчете описать опыт, составить уравнения реакций горения магния и взаимодействия оксида магния с водой, объяснить среду раствора и сделать вывод о химической природе оксида магния.

2. Получение оксида хрома (III) разложением соли. Темно-зеленый оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают разложением гидроксида хрома (III) или хромосодержащих солей. Он применяется в качестве пигмента, катализатора, полирующего материала, вводится в стекла для их окраски.

В фарфоровую чашку поместить небольшой горкой кристаллический дихромат аммония и ввести в центр горки горящую спичку. Наблюдать разложение соли, которое вначале идет медленно, а затем убыстрается. Схема реакции:  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}\uparrow$

Описать опыт и указать, какое природное явление он напоминает в уменьшенном масштабе. Переписать схему реакции, составить к ней электронные схемы окисления и восстановления, определить стехиометрические коэффициенты перед веществами и тип реакции.

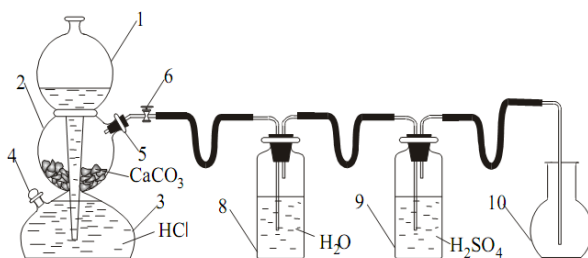
3. Получение  $\text{CO}_2$  в аппарате Киппа. Оксид углерода (IV) – углекислый газ – содержится в небольшом количестве в атмосфере (0,03 %) и в растворенном виде в некоторых минеральных источниках. В технике его получают прокаливанием известняка по реакции:



а в лабораториях – разложением мрамора соляной кислотой в аппарате Киппа по уравнению:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

Главным потребителем углекислого газа является пищевая промышленность: производство сахара, пива, газированной воды. Он применяется также в качестве хладагента (сухой лед), для тушения пожаров и в качестве нагнетающего газа для перекачки легковоспламеняющихся жидкостей. В химической промышленности диоксид углерода используется при получении кальцинированной соды – карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

В течение примерно трех минут большую пробирку наполнять углекислым газом из аппарата Киппа, затем внести в неё 10–15 капель раствора  $\text{NaOH}$ , тотчас закрыть пробирку смоченным водой большим пальцем и встряхнуть, после чего пробирка свободно повисает на пальце. Углекислый газ взаимодействует со щелочью, в результате чего в пробирке образуется вакуум и внешнее давление прочно прижимает ее к пальцу. Эту реакцию применяют в промышленности для удаления  $\text{CO}_2$  из газовых смесей. Углекислый газ тяжелее воздуха, поэтому его можно «переливать», как воду. В течение примерно трех минут заполнять углекислым газом химический стакан емкостью 100 мл. Затем «перелить» газ во второй стакан и опустить в него горящую лучинку. Пламя гаснет, так как углекислый газ не поддерживает горения. В отчете нарисовать аппарат Киппа (рис. 1) и описать принцип его действия. Написать уравнение реакции получения углекислого газа и его взаимодействия с  $\text{NaOH}$ . Сделать вывод о химической природе этого оксида.



**Рис.1. Схема лабораторной установки для получения углекислого газа в аппарате Киппа.**  
**1 – шарообразная воронка, 2, 3 – соединённые между собой резервуары, 4, 5 – тубусы, 6 – кран, 8 – промывная склянка, 9 – склянка Дрекселя для осушки газа, 10 – приёмник углекислого газа.**

**4. Изучение свойств оксида цинка.** Оксид цинка имеется в каждом помещении, где окна и двери окрашены белой краской. Эта краска (цинковые белила) является самой распространенной из всех белил. Оксид цинка применяется также при изготовлении белой резины, в косметике и в медицине. В две пробирки поместить по одному микрошпателью порошкообразного оксида цинка. В первую пробирку добавить 15–20 капель одномолярной серной кислоты, а в другую – столько же 30%-го раствора гидроксида натрия. Для ускорения реакций подогреть пробирки на спиртовке. Записать уравнения реакций и сделать вывод о химической природе оксида цинка.

**Опыт 6. Получение и исследование свойств щелочей.** Гидроксиды – основания подразделяются на растворимые и нерастворимые. Растворимые основания – это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Они называются щелочами. Самое распространенное среди щелочей вещество – гидроксид натрия (едкий натр). По масштабам производства и применения он занимает среди неорганических веществ третье место после серной кислоты и карбоната натрия. В промышленности его получают электролизом раствора хлорида натрия, а в лабораторных условиях – взаимодействием натрия с водой. Эта реакция протекает бурно с разбрызгиванием получаемой щелочи, поэтому при проведении опыта необходимо соблюдать осторожность.

**1. Получение гидроксида натрия.** В фарфоровую чашку или кристаллизатор налить до половины дистиллированной воды. Из банки, в которой находится натрий под слоем керосина, пинцетом извлечь натрий, осушить фильтровальной бумагой от керосина, отрезать но-

жом кусочек (не более половины горошины) и опустить в воду. После окончания реакции определить с помощью индикатора среду полученного раствора.

В отчете описать опыт и объяснить наблюдаемые эффекты (шипение, «бегание» кусочка по поверхности, разбрызгивание и т.д.). Написать уравнение реакции получения NaOH. Объяснить, почему щелочные металлы хранят под слоем керосина. Составить список всех щелочей (их должно быть десять).

2. Взаимодействие щелочи с кислотой. В результате реакций щелочей с кислотами среда раствора становится нейтральной, поэтому эти реакции называются реакциями нейтрализации. Независимо от состава взаимодействующих щелочей и кислот, все реакции нейтрализации выражаются одним и тем же ионным уравнением:  $H^{++} OH^{-} = H_2O$ . Реакции нейтрализации фиксируются по изменению окраски индикаторов.

Заполнить пробирку десятью каплями раствора гидроксида натрия и добавить одну каплю индикатора фенолфталеина. Затем прибавлять по каплям соляную кислоту до изменения окраски раствора. Опыт повторить несколько раз, заменив фенолфталеин сначала на метилоранж, а затем на другие имеющиеся индикаторы. В отчете написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде, начертить и заполнить таблицу окраски индикаторов в различных средах.

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной

**Опыт 7. Получение и исследование свойств малорастворимых оснований.** Большинство металлов, кроме щелочных и щелочно-земельных, образуют малорастворимые в воде основания. Они применяются как сорбенты, катализаторы, красители и как исходные вещества при получении солей, оксидов и других соединений. Из имеющихся реактивов получить малорастворимые основания: гидроксид меди (II), гидроксид никеля (II) и гидроксид железа (III). Написать уравнения реакций, указать цвет осадков.

Пробирку с гидроксидом меди (II) подогреть на спиртовке до изменения цвета осадка (потемнения). Написать уравнение реакции разложения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при нагревании.

Из остальных трех пробирок осторожно слить жидкость и к оставшимся осадкам добавлять по каплям соляную кислоту, наблюдать исчезновение осадков. Написать уравнения протекающих реакций.

**Опыт 8. Получение и исследование свойств амфотерных оснований.** Амфотерность – интересное явление, характерное для многих гидроксидов. Оно означает их способность проявлять свойства как оснований, так и кислот, и проявляется тем сильнее, чем меньше радиус металла и выше его степень окисления (валентность). Поэтому среди гидроксидов одновалентных металлов амфотерные отсутствуют, среди двухвалентных их только пять ( $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ), среди трехвалентных – большинство ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  и др.), а гидроксиды четырехвалентных металлов все являются сильно амфотерными. Гидроксиды металлов в более высоких степенях окисления уже являются кислотами ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HVO}_3$ ).

Получить в пробирке гидроксид цинка, добавляя к раствору его соли раствор разбавленного гидроксида натрия (осторожно, по каплям). Половину полученного осадка перенести в другую пробирку. На оставшийся в первой пробирке осадок подействовать соляной кислотой, на содержимое второй пробирки – тем же раствором  $\text{NaOH}$ .

В отчете описать опыт и наблюдения. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций: а) получения гидроксида цинка; б) его взаимодействия с  $\text{HCl}$ ; в) его взаимодействия с раствором  $\text{NaOH}$ . Написать схемы электролитической диссоциации  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  по типу основания и кислоты. Провести и описать такой же опыт по получению и исследованию свойств гидроксида алюминия.

**Опыт 9. Получение и исследование свойств кислот. 1. Получение соляной кислоты из её соли.** Промышленный способ получения соляной кислоты – синтез из хлора и водорода. Эта реакция является классическим примером цепной реакции, на свету она может принимать взрывной характер, поэтому в учебных лабораториях её не проводят. В отдельных случаях применяется старый способ получения соляной кислоты – взаимодействием хлорида натрия с серной кислотой. В сухую пробирку поместить один микрошпатель хлорида натрия и несколько (8–10) капель концентрированной серной кислоты (опыт проводить в вытяжном шкафу!). Наблюдать выделение бесцветного

газа. Поднести к пробирке смоченную дистиллированной водой синюю лакмусовую бумагу и наблюдать изменение её окраски. В отчете описать опыт и наблюдения, записать уравнение реакции, объяснить изменение окраски индикатора.

2. Взаимодействие соляной кислоты с металлами. В четыре пробирки налить по 10 капель разбавленной соляной кислоты. В первую опустить кусочек магния, во вторую – железа, в третью – цинка, в четвертую – меди. В отчете записать уравнения протекающих реакций. Объяснить, почему в четвертой пробирке реакция не идет.

3. Взаимодействие азотной кислоты с оксидами. В три пробирки поместить по одному микрошпателью оксидов цинка, меди и хрома. В каждую пробирку внести по 10 капель азотной кислоты, наблюдать протекание реакций. В отчете записать уравнения реакций.

4. Взаимодействие серной кислоты с солями. В три пробирки поместить по 10 капель растворов хлорида бария, нитрата свинца (II) и карбоната натрия. В каждую пробирку добавить по 5–6 капель серной кислоты. Наблюдать образование осадков в первых двух пробирках и выделение газа в третьей. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. В общем выводе к опыту 10 сформулировать отношение кислот к металлам, оксидам, основаниям и солям.

**Опыт 10. Получение солей и их свойства.** 1. Получение солей свинца и серебра. К пяти каплям раствора  $Pb(NO_3)_2$  прибавить 5 капель раствора любого хлорида, например  $KCl$ . Наблюдать выпадение осадка  $PbCl_2$ . Самостоятельно подобрать реактивы и получить сульфат свинца  $PbSO_4$  и йодид свинца  $PbI_2$ . Описать опыты, записать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Подобрать необходимые реактивы и получить галогениды серебра: хлорид, бромид и йодид. Обратит внимание на различную окраску полученных солей (что используется в качественном анализе). Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

2. Взаимодействие солей со щелочами. В трех пробирках провести реакции растворов солей никеля ( $NiSO_4$ ), железа ( $FeCl_3$ ) и меди ( $CuSO_4$ ) с гидроксидом натрия ( $NaOH$ ). Описать опыт, записать уравнения реакций.

3. Взаимодействие солей с солями. В трех пробирках смешать растворы солей: в первой  $BaCl_2$  и  $Na_2CO_3$ , во второй  $Pb(NO_3)_2$  и  $CuSO_4$ , в третьей  $KNO_3$  и  $NaCl$ . Написать уравнения реакций в первой и второй пробирках. Объяснить, почему в третьей пробирке реакция не идет.

4. Взаимодействие солей с кислотами. Соли взаимодействуют с кислотами в том случае, если образующаяся новая соль или кислота выпадает в осадок. Реакции солей с кислотами с образованием новых нерастворимых солей были проведены в опыте 9.4. В этом опыте следует получить одну из немногих малорастворимых кислот. Для этого налить в пробирку 4–6 капель раствора силиката натрия и добавить по каплям разбавленную соляную кислоту. Наблюдать образование гелеобразного осадка метакремниевой кислоты. В отчете описать внешние признаки геля кремниевой кислоты, написать уравнение реакции.

5. Окислительные свойства солей (опыт «огонь – художник»). Нитраты щелочных металлов при нагревании выделяют кислород, поэтому используются как окислители в составе спичек, зажигательных смесей, пороха, ракетного горючего. Концентрированным раствором  $\text{KNO}_3$  сделать рисунок на фильтровальной бумаге в виде спирали (линия должна быть непрерывной, без пересечений). Конец линии отметить карандашом. Подождать высыхания и исчезновения рисунка, после чего прикоснуться тлеющей спичкой к метке. Огонь продвигается по рисунку, «проявляя» его. Описать и объяснить опыт. В общем выводе перечислить способы получения солей и их важнейшие химические свойства.

## Лабораторная работа 2.

### *Установление формулы кристаллогидрата*

**Цель работы.** Определить количество (моль) воды в кристаллогидрате – медном купоросе.

Кристаллогидраты при нагревании теряют кристаллизационную воду, переходя в безводные соли. Пользуясь этим, можно определить содержание воды в кристаллогидрате, а затем, зная формулу безводной соли, рассчитать число молекул воды, присоединяющихся к одной молекуле безводной соли. Формула химического соединения показывает, из каких элементов состоит данное вещество и сколько атомов каждого элемента входит в состав его молекулы или формульной единицы. Массовые соотношения элементов в молекулах можно представить как отношение произведений соответствующих атомных масс на число атомов каждого элемента в молекуле.

**Оборудование и материалы.** Весы, фарфоровый тигель, песочная баня, порошок медного купороса, эксикатор.

**Ход работы.** 1. Взвесить пустой фарфоровый тигель с точностью до 0,01 г. Во взвешенный тигель насыпать 0,5–1 г медного купороса. Тигель с кристаллогидратом снова взвесить.

2. Поместить тигель в нагретую песочную баню на 20–30 минут.

3. Перенести щипцами тигель в эксикатор и охладить.

4. Взвесить охлажденный тигель.

5. Повторить прогревание тигля, снова охладить его в эксикаторе и взвесить. Если масса изменилась не более чем на 0,01 г, прогревание прекратить. По результатам последнего взвешивания заполнить таблицу результатов опыта:

Масса пустого тигля, г	Масса тигля с кристаллогидратом, г	Масса кристаллогидрата, г	Масса тигля с веществом после прокаливания, г	Масса безводной соли, г	Масса воды, г

7. Вычислить количество воды, приходящееся на один моль  $\text{CuSO}_4$ , и записать формулу медного купороса, определенную опытным путем.

8. Определить относительную погрешность опыта, исходя из того, что реальная формула медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

9. Сделать вывод о проделанной работе.

### Лабораторная работа 3

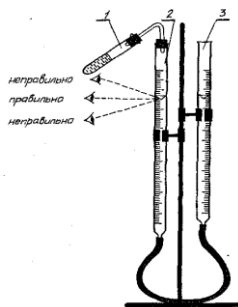
#### *Определение молярной массы эквивалента металла методом вытеснения водорода из кислоты*

**Цель работы.** Установить э молярную массу эквивалента металла методом вытеснения водорода из кислоты атомную массу неизвестного металла и определить его по периодической системе.

Этот метод применяется для определения молярных масс эквивалентов тех металлов, которые способны вытеснять водород из разбавленных кислот и щелочей.

**Оборудование и материалы.** Прибор для определения молярной массы эквивалента металла, термометр, барометр, мерный цилиндр на 25 мл, навеска металла, соляная кислота (10%-ный раствор).

**Ход работы.** Описание прибора. Реакция металла с кислотой проводится на специальной установке, изображенной на рисунке 2.



**Рис. 2. Прибор для определения молярной массы эквивалента металла**

Прибор для определения молярной массы эквивалента металла методом вытеснения водорода из кислоты состоит из пробирки 1 и двух бюреток 2 и 3, заполненных наполовину водой и соединенных внизу резиновой трубкой.

Перед началом работы необходимо испытать прибор на герметичность. Для этого, плотно закрыв пробирку 1 и бюретку 2, необходимо опустить бюретку 3 так, чтобы уровень жидкости в ней был ниже, чем в бюретке 2, и закрепить бюретку 3. Если в течение 1-2 мин уровень воды в бюретках будет неподвижен, то прибор герметичен, можно приступать к работе.

В пробирку 1 налить 5-6 мл 10%-ного раствора соляной кислоты и внести в нее навеску металла, завернутую в бумагу. Навеска металла не должна касаться кислоты. Установить бюретку так, чтобы положения нижнего мениска воды в бюретках были на одном уровне (глаз должен находиться на одной прямой с мениском). Записать положения мениска в бюретке 2. Затем наклонить пробирку 1, чтобы металл упал на дно. Наблюдать выделение водорода и вытеснение воды из бюретки 2 в бюретку 3. По окончании реакции следует подождать 5-8 мин, пока газ примет комнатную температуру. После этого привести воду в бюретках к одному уровню, т. е. создать в бюретке 2 давление, равное атмосферному. По положению нижнего мениска воды в бюретке 2 определить и записать объем выделившегося водорода, который равен разности двух отсчетов до и после реакции металла с кислотой. Записать условие опыта: температуру и барометрическое давление.

**Запись экспериментальных данных и расчет:**

Масса металла (г)  $m_{\text{мет.}}$

Объем выделившегося водорода (мл)  $V$ .

Температура (С°) опыта t Абсолютная температура (°К) опыта T-273°+t

Атмосферное давление (мм рт. ст.) p

Давление насыщенного водяного пара при температуре опыта (мм рт. ст.) h

Парциальное давление водорода (мм рт. ст.)  $p_1=p-h$

***Расчет молярной массы эквивалента металла.***

Первый способ. Применив уравнение состояния идеального газа Клайперона-Менделеева  $p_1 V = m_{H_2} / M_{(H_2)} RT$ , вычислим массу водорода  $H_2$  в измеренном объеме:  $m_{H_2} = p_1 \cdot V \cdot M_{(H_2)} / R \cdot T$ ;

где R – универсальная газовая постоянная, равная 0,082 ×атм/моль×К; 8,31 Дж/моль К или 62360 мм рт. ст/град. моль;

$M_{(H_2)}$  – молярная масса водорода.

На основании закона эквивалентов вычислить эквивалентную массу металла:  $m_{H_2} / m_{мет} = M_{эқв(H_2)} / M_{эқв(мет)}$ .

Второй способ. Привести по уравнению объединенного закона (Клайперона)  $p \cdot V / T = p_0 \cdot V_0 / T_0$  объем выделившегося водорода к нормальным условиям: где  $p_0$  – нормальное атмосферное давление (760 мм рт. ст.);  $T_0$  – нормальная абсолютная температура (273 К°). По закону эквивалентов  $V_{H_2} / m_{мет} = V_{эқв(H_2)} / M_{эқв(мет)}$  вычислить молярную массу эквивалента металла.  $V_{эқв}(H_2) = 11\ 200$  мл.

Зарисовать схему прибора. Рассчитать абсолютную и относительную ошибку опыта:

абс. ошибка =  $M_{эқв(мет). теор.} - M_{эқв(мет). экпер.}$ ;

отн. ошибка =  $(M_{эқв(мет). теор.} - M_{эқв(мет). экпер.}) \cdot 100\% / M_{эқв(мет). теор.}$

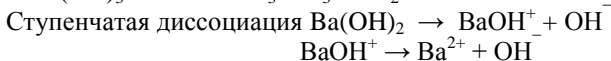
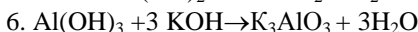
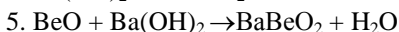
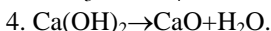
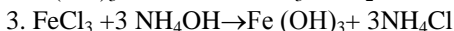
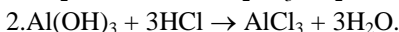
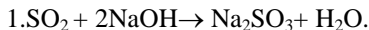
**Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой(h)**

Температура, °С	Давление пара, мм. рт. ст.	Температура, °С	Давление пара, мм. рт. ст.
0	4,58	22	19,83
5	6,54	23	21,09
10	9,21	24	22,38
15	12,79	25	23,76
16	13,63	30	31,82
17	14,53	40	55,32
18	15,48	50	92,51
19	16,48	60	149,38
20	17,54	70	233,70
21	18,65		

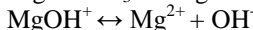
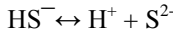
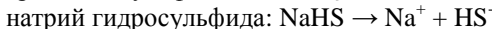
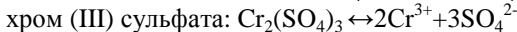
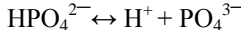
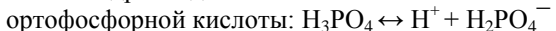
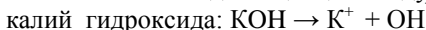
## Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям. Химические свойства оснований. Написать ступенчатую диссоциацию  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Ответ. Химические свойства оснований:



**Задание 2.** Написать диссоциации следующих соединений:

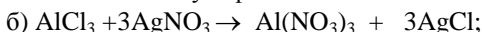


**Задание 3.** Закончить уравнения реакций и назвать продукты:

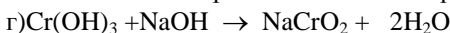


сульфат аммония

нитрат кальция



нитрат алюминия      хлорид серебра (I)



метахромит натрия      вода

**Задание 4.** Закон Авогадро: В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

**Задание 5.** Найти массу, объем, число молекул, которые содержатся в 5 моль  $\text{N}_2$ .

Решение:  $M(\text{N}_2) = 28 \text{ г/моль}$ ;  $V = V_m \cdot n = 22,4 \cdot 5 = 112 \text{ л}$ ;

$m = M \cdot n = 28 \cdot 5 = 140 \text{ г}$  ;

$N_{\text{мол}} = N_A \cdot n = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 5 = 3,1 \cdot 10^{24}$  молекул.

**Задание 6.** Рассчитать молярные массы эквивалентов:





5. Рассчитать количество моль, объем, число молекул, которые содержатся в 17 г  $\text{H}_2\text{S}$ .
6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:
  - а) в соединениях:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{LiOH}$ .
  - б) по реакции:  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

### Вариант 5

1. Химические свойства оснований на примере гидроксида натрия.
2. Написать диссоциацию следующих соединений:
  - а) алюминий сульфата, б) калий гидроксида, в) пиррофосфорной кислоты, г) калий гидрокарбоната, д) барий гидроксонитрата.
3. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:
 

а) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$	в) $\text{HNO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow$
б) $\text{NaOH} + \text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow$	г) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \rightarrow$
4. Закон эквивалентов.
5. Рассчитать массу, число молекул и количество моль, которое содержится в 44,8 л  $\text{Cl}_2$ .
6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:
  - а) в соединениях:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .
  - б) по реакции:  $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{Na}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ .
7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

### Вариант 6

1. Химические свойства средних солей.
2. Написать диссоциацию следующих соединений:
  - а) цинк гидроксида, б) хромовой кислоты, в) аммоний карбоната, г) натрий гидросиликата, д) магний гидроксонитрата.
3. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:
 

а) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$	в) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \rightarrow$
б) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow$	г) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
4. Закон простых объемных отношений.
5. Рассчитать массу, число молекул, объем которые имеет 3 моль аммиака  $\text{NH}_3$ .
6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:

а) в соединениях:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

б) по реакции:  $\text{CO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{HBr}$ .

### Вариант 7

1. Характеристика кислых солей.

2. Написать диссоциацию следующих соединений:

а) сероводородной кислоты, б) магний гидроксида, в) калий хромата,

г) гидрокарбоната кальция, д) алюминий дигидроксохлорида.

3. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:

а)  $\text{SiO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$  в)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

б)  $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  г)  $\text{ZnO} + \text{KOH} \rightarrow$

4. Моль. Молярная масса. Молярный объем.

5. Рассчитать массу, число атомов, которые имеет 4 моль бария.

6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:

а) в соединениях:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

б) в реакции:  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{LiOH}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### Вариант 8

1. Характеристика основных солей.

2. Написать диссоциацию следующих соединений:

а) натрий сульфида, б) аммоний гидроксида, в) хлорной кислоты,

г) калий гидрокарбоната, д) кальций гидроксобромида.

3. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:

а)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KOH} \rightarrow$  в)  $\text{HCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow$

б)  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  г)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$

4. Эквивалент. Молярная масса эквивалента.

5. Найти число моль, молекул и объем, которые имеет 64 г  $\text{O}_2$ .

6. Рассчитать молярную массу эквивалентов:

а) в соединениях:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$

б) по реакции:  $\text{SO}_3 + \text{LiOH} \rightarrow \text{LiHSO}_4$

7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .



терных свойств ковалентной, ионной и металлической связей, а также представления о влиянии гибридизации атомных орбиталей (АО) на пространственную структуру молекул; знакомство с основным понятием метода молекулярных орбиталей (МО).

*Задачи:* получить знания о квантовых числах и принципах заполнения электронами атомных орбиталей; уметь писать формулы электронных конфигураций в стационарном и возбужденном состояниях внешних оболочек атомов и ионов s-, p- и d-элементов; осмыслить периодический закон и понять принципы периодичности изменения свойств элементов; знать особенности ковалентной, ионной и водородной связей.

### Теоретический минимум

Атомы химических элементов состоят из положительно заряженных ядер и окружающих их отрицательно заряженных электронов. Положительный заряд ядра равен сумме отрицательных зарядов окружающих ядро электронов, поэтому атом в целом электро нейтрален.

Заряд электрона равен  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл. Согласно современным представлениям, электрон имеет двойственную корпускулярно-волновую природу. Длина волны движущейся частицы определяется формулой  $\lambda = h/mv$ , где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж \* с;  $m$  – масса частицы, масса покоя электрона  $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг;  $v$  – скорость частицы.

**Радиус атома** – это расстояние от центра ядра до внешней электронной оболочки. Эффективные радиусы атомов элементов периодически изменяются в зависимости от заряда ядра их ядер и числа электронов.

При получении электроном энергии возможен переход электрона на иной энергетический уровень, отвечающий меньшей прочности его связи с ядром или большему радиусу атома  $r_n > r_1$ . Энергия, требуемая для полного удаления электрона на бесконечно большое расстояние от ядра ( $r_\infty$ ), называется **энергией ионизации** или **потенциалом ионизации**. При этом нейтральный атом превращается в положительно заряженный ион:  $A^\circ + I = A^+ + e^-$ , где  $A^\circ$  – нейтральный атом,  $A^+$  – положительно заряженный ион,  $e^-$  – электрон,  $I$  ( $E_{\text{ион}}$ ) – энергия ионизации. Наименьшим значением энергии ионизации обладают атомы щелочных металлов, наибольшим – атомы галогенов и благородных газов. Различают первый, второй и т.д. потенциалы ионизации, отвечающие отрыву первого, второго и т.д. электронов, при этом

$I_1 < I_2 < I_3 \dots < J_n$ . Таким образом, возрастание  $I_1$  может служить характеристикой металлических свойств элементов.

Атомы элементов могут присоединять электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, называется **сродством к электрону**:  $A^\circ + e^- = A^- + E$ , где  $A^\circ$  – нейтральный атом,  $A^-$  – отрицательно заряженный ион,  $e^-$  – электрон,  $E$  ( $E_{\text{срод}}$ ) – сродство атома к электрону. Сродство к электрону наиболее велико у галогенов и элементов подгруппы кислорода.

Существует величина, называемая электроотрицательностью (ЭО), которая позволяет учесть возможность нейтрального атома как присоединять электрон, так и его отдавать. **Электроотрицательность** – это также способность атома элемента смещать к себе электронную плотность других атомов при образовании химической связи. Она обозначается греческой буквой  $\chi$  («хи»), при этом  $\chi = 1/2(I_1 + E)$ , где  $I_1$  – первый потенциал ионизации и  $E$  – сродство к электрону. Базируясь на энергетических характеристиках процессов присоединения электрона к нейтральному атому и его отдачи, ЭО является обобщенной характеристикой, позволяющей более строго количественно описать свойства атомов элементов. Наименьшие значения ЭО имеют атомы щелочных металлов, наибольшие – атомы галогенов и благородных газов. Обычно используют шкалу относительных электроотрицательностей ЭО по Л. Поллингу, в которой ЭО (Li) равна  $\approx 1$ , а ЭО (F) принята равной 4,1. Существует также шкала ЭО по Малликену, в основу которой положены величины  $\chi$ , для вычисления которых значения  $I$  и  $E$  получены с использованием так называемых орбитальных радиусов атомов.

Конечным результатом изучения этой темы является умение составить электронную формулу любого атома, выявить его валентность и возможные степени окисления. С учётом периодического закона необходимо уметь характеризовать свойства химического элемента.

Элементы, не обладающие стабильной электронной конфигурацией инертных газов, стремятся приобрести ее, вступая в химические реакции. Атомы, которым до стабильной конфигурации не хватает незначительного числа электронов или, напротив, у которых имеется небольшой их избыток, обычно образуют электрически заряженные частицы – ионы. Положительно заряженные ионы (образующиеся при потере электронов) называют катионами, отрицательно заряженные ионы (образующиеся при приобретении электронов) – анионами. Заряд ионов редко превышает 3, т.е. атомы редко теряют или приобретают более трех электронов. Атом натрия, соединяясь с атомом хлора, теряет один наружный электрон и превращается в катион, а атом хлора приобретает этот элек-

трон и становится анионом. Их внешние электронные оболочки становятся заполненными и содержат по восемь электронов. Катион и анион притягиваются, образуя натрий хлорид.

Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химических связей, называют **валентными**. (Валентность элемента равна числу связей, которые он способен образовать.) Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешних оболочек и обладающие сходными физическими и химическими свойствами, объединены в периодической системе элементов в группы от I до VIII, причем номер группы совпадает с числом валентных электронов.

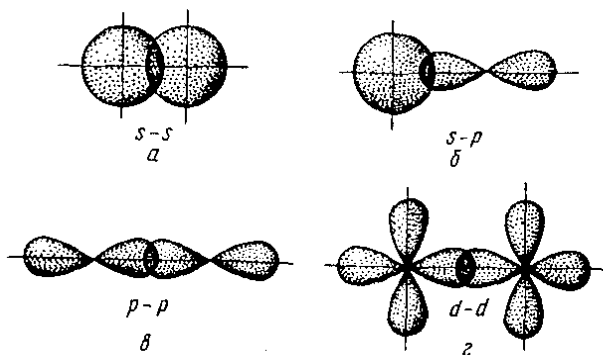
**Ионная связь.** Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу и сближаются, но лишь до определенного предела. Когда расстояние между ионами становится слишком мало, их электронные облака начинают отталкиваться, и дальнейшее сближение становится невозможно. Таким образом, есть определенное расстояние, на котором ионная пара наиболее стабильна. Его называют длиной ионной связи. Пространственное расположение заряженных частиц в веществе, имеющем ионный характер состояния, строго упорядоченно. В качестве примера ионных соединений можно привести обычную поваренную соль NaCl, в которой ион натрия  $\text{Na}^+$  связан с ионом хлора Cl<sup>-</sup> или хлорид кальция CaCl<sub>2</sub> с соотношением между ионами кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и хлорид-ионами Cl<sup>-</sup> 1:2. Как NaCl, так и CaCl<sub>2</sub> электрически нейтральны.

**Ковалентная связь.** Другой распространенный тип связи – ковалентная связь – возникает, когда два атома обобществляют одну (или более) пару электронов. При образовании ковалентной связи атомы удерживаются вместе электростатическим притяжением ядер к общей электронной паре, в отличие от ионной связи, в основе которой лежит электростатическое притяжение между самими ионами. Ковалентные связи обычно образуются в тех случаях, когда ядра атомов притягивают электроны примерно с одинаковой силой. Такая связь существует, например, в молекуле хлора.

Ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определёнными ориентациями атомных орбиталей (АО) в пространстве.

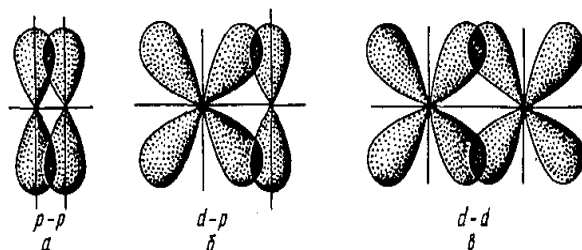
**Сигма-связь** – это связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Эта связь обычно охватывает два атома и не простирается за их пределы, поэтому является локализованной двухцентровой связью.

Кроме простых  $\sigma$ -связей существуют кратные (двойные и тройные) связи, которые образуются при наложении  $\sigma$ -,  $\pi$ -, и  $\delta$ -связей.



**Пи-связь** – это связь, образованная перекрыванием АО по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания).

При наложении  $\pi$ -связи на  $\sigma$ -связь образуется двойная связь, например в молекулах кислорода, этилена. Кратная связь изображается двумя чёрточками.  $O=C=O$ .



Хотя энергия  $\pi$ -связи меньше, чем энергия  $\sigma$ -связи, однако энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи.

Число связей между атомами называется кратностью.

**Полярная связь.** Между чисто ковалентной ( $Cl_2$ ) и чисто ионной ( $LiF$ ) связями есть еще одна, промежуточная. Она образуется, когда разные атомы притягивают общую электронную пару с неодинаковой силой. Между атомами с существенно разной электроотрицательностью образуется чисто ионная связь; по мере уменьшения различий в электроотрицательности связь приобретает ко-

валентную «компоненту» и, наконец, становится чисто ковалентной. Электроотрицательность атомов хлора в молекуле  $\text{Cl}_2$  одинакова, поэтому связь между ними ковалентная. Связь Н–О в молекуле воды имеет в некоторой степени ионный характер, поскольку кислород более электроотрицателен, чем водород, и оттягивает на себя электронную пару. Такие связи называют полярными, причем полярность связи возрастает по мере увеличения ее ионного характера.

Направленность связи и геометрию молекулы можно охарактеризовать с помощью гибридизации.

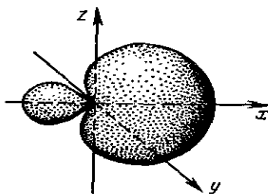
**Гибридизация** – это смешивание и выравнивание атомных орбиталей по их форме и энергии. В гибридизации могут участвовать атомные орбитали с одним электроном, атомные орбитали со спаренными электронами и очень редко свободные атомные орбитали. В процессе гибридизации энергия гибридных облаков уменьшается, гибридные облака перекрываются только по типу  $\sigma$ -связи.

В молекуле метана  $\text{CH}_4$  существуют четыре связи С — Н, имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три  $p$ - и одна  $s$ -орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются  $s$ -орбиталями водорода. Исходя из этого можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равноценны.

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идее, если у атома, вступающего в химическую связь, имеются разные АО ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ - или  $f$ -АО), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смешение) АО, т.е. из разных АО образуются одинаковые (эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали. Причем, гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Идея о гибридизации АО – это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений.

Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО. В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические

связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.



Гибридная орбиталь

### Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

Как изменяется прочность связи Н–Э в ряду NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>?

Ответ. В указанном ряду размеры валентных электронных облаков элементов (N, P, As) возрастают, что приводит к уменьшению степени их перекрывания с электронным облаком атома водорода и к возрастающему удалению области перекрывания от ядра атома соответствующего элемента. Это вызывает ослабление притяжения ядер взаимодействующих атомов, т. е. ослабление связи. К тому же результату приводит возрастающее экранирование ядер рассматриваемых элементов в ряду N, P, As вследствие увеличения числа промежуточных электронных слоев. Таким образом, при переходе от азота к мышьяку прочность связи Н–Э уменьшается.

**Задание 2.** Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (возбужденное состояние показать графически). Указать все возможные валентные состояния. Хлор.

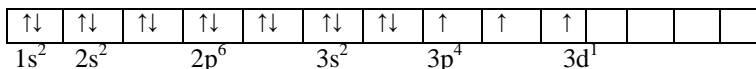
Ответ. Порядковый номер у атома хлора 17, электронная формула которого  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . Так как последний электрон находится на р-подуровне, то хлор относится к электронному р-семейству. Распределение электронов по квантовым ячейкам у атома хлора в нормальном состоянии:

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑						
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$		$3s^2$		$3p^5$		$3d$						

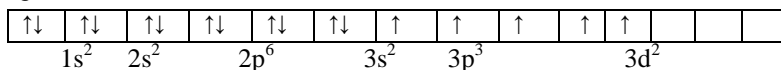
имеет один неспаренный электрон, валентность равна 1.

Для атома хлора характерно три возбуждённых состояния, которым соответствуют следующие распределение электронов по квантовым ячейкам:

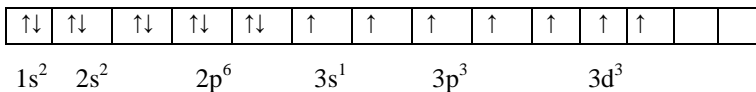
$Cl^* \dots 3s^2 3p^4 3d^1$  - имеет три неспаренных электронов и валентность равна 3



$Cl^{**} \dots 3s^2 3p^3 3d^2$ -имеет пять неспаренных электронов и валентность равна 5



$Cl^{***} \dots 3s^1 3p^3 3d^3$ -имеет семь неспаренных электронов; валентность равна 7



**Задание 3.** Написать электронные формулы ионов:  $C^{-4}$ ,  $C^{+2}$ ,  $C^{+4}$ .

Ответ:  $C^{-4} \dots 2s^2 2p^6$ ;  $C^{+2} \dots 2s^2 2p^0$ ;  $C^{+4} \dots 2s^0 2p^0$  или  $1s^2$

**Задание 4.** Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях NaCl и Cl<sub>2</sub>.

Ответ: Ковалентная связь – возникает, когда два атома обобществляют одну (или более) пару электронов. При образовании ковалентной связи атомы удерживаются вместе электростатическим притяжением ядер к общей электронной паре, в отличие от ионной связи, в основе которой лежит электростатическое притяжение между самими ионами. Ковалентные связи обычно образуются в тех случаях, когда ядра атомов притягивают электроны примерно с одинаковой силой. Такая связь существует, например, в молекуле хлора. Есть удобное правило для определения типа связи между атомами двух элементов: если один элемент находится в левой части периодической таблицы, а другой – в правой, то связь между ними будет ионной.

Если валентные электроны обозначить точками, то различие между двумя типами связи станет более наглядным:



Ионная связь

Ковалентная связь

Молекула  $\text{Cl}_2$  образована по обменному механизму ковалентной неполярной связи, имеет молекулярную кристаллическую решетку. Ионная связь натрия хлорида обуславливает ионную кристаллическую решётку.

**Задание 5.** Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{AlCl}_3$ ?

Ответ: У атома алюминия, вступающего химическую связь, на внешнем энергетическом уровне имеются один s- и два p-электрона, которые участвуют в  $sp^2$ -гибридизации АО орбиталей этого атома.

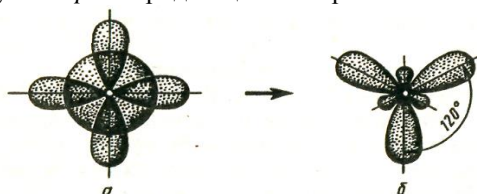
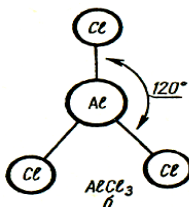


Схема гибридизации атома алюминия.

При  $sp^2$ -гибридизации образуются плоские молекулы с валентными углами  $120^\circ$ . Форма – плоский треугольник.



Конфигурация молекулы  $\text{AlCl}_3$

### Вариант 1

1. Принцип Паули.
2. Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (показать графически):  ${}_{33}\text{As}$  и  ${}_{45}\text{Rh}$ .
3. Написать электронные формулы ионов  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Br}^{+1}$ ,  $\text{Br}^{+3}$ ,  $\text{Br}^{+5}$ ,  $\text{Br}^{+7}$
4. Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях:  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{Mn}$ .

5. Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{AlCl}_3$ ? Дать полный ответ.

### Вариант 2

1. Правило Гунда.
2. Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (показать графически):  ${}_{32}\text{Ge}$  и  ${}_{43}\text{Te}$ .
3. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Se}^{-2}$ ,  $\text{Se}^{+2}$ ,  $\text{Se}^{+4}$ ,  $\text{Se}^{+6}$
4. Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях:  $\text{O}_2$  и  $\text{CaS}$ .
5. Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{BeI}_2$ ? Дать полный ответ.

### Вариант 3

1. Правило Клечковского.
2. Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (показать графически):  ${}_{31}\text{P}$  и  ${}_{48}\text{Cd}$ .
3. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^{+1}$ ,  $\text{Cl}^{+3}$ ,  $\text{Cl}^{+5}$ ,  $\text{Cl}^{+7}$
4. Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях:  $\text{NH}_3$  и  $\text{Al}$ .
5. Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{CH}_4$ ? Дать полный ответ.

### Вариант 4

1. Принцип минимума энергии.
2. Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (показать графически):  ${}_{50}\text{Sn}$  и  ${}_{41}\text{Nb}$ .
3. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ .
4. Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях:  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2$ .
5. Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{SF}_6$ . Дать полный ответ.

### Вариант 5

1. Характеристика орбитального квантового числа l.
2. Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (показать графически):  ${}_{82}\text{Pb}$  и  ${}_{26}\text{Fe}$ .
3. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Sb}^{-3}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{Sb}^{+5}$

4. Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях:  $\text{NH}_4^+$  и Fe.
5. Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{PCl}_5$ ? Дать полный ответ.

### Вариант 6

1. Характеристика магнитного квантового числа m.
2. Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (показать графически):  $_{16}\text{S}$  и  $_{80}\text{Hg}$ .
3. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$
4. Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях:  $\text{HCl}$  и  $\text{BaS}$ .
5. Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ ? Дать полный ответ.

### Вариант 7

1. Характеристика главного квантового числа n.
2. Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (показать графически):  $_{52}\text{Te}$  и  $_{30}\text{Zn}$ .
3. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$
4. Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях:  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Zn}$ .
5. Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{CaH}_2$ ? Дать полный ответ.

### Вариант 8

1. Характеристика спинового квантового числа S.
2. Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (показать графически):  $_{51}\text{Sb}$  и  $_{25}\text{Mn}$ .
3. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Se}^{-2}$ ,  $\text{Se}^{+2}$ ,  $\text{Se}^{+4}$ ,  $\text{Se}^{+6}$
4. Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях:  $\text{BaO}$  и  $\text{N}_2$ .
5. Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{SiH}_4$ ? Дать полный ответ.

### Вариант 9

1. Что такое атом?
2. Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (показать графически):  $_{52}\text{Te}$  и  $_{26}\text{Fe}$ .
3. Написать электронные формулы ионов:  $\text{As}^{-3}$ ,  $\text{As}^{+3}$ ,  $\text{As}^{+5}$

4. Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях:  $\text{NH}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ .
5. Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{BH}_3$ ? Дать полный ответ.

### Вариант 10

1. Энергия ионизации I.
2. Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (показать графически):  ${}_{16}\text{S}$  и  ${}_{76}\text{Os}$ .
3. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Nb}^{+2}$ ,  $\text{Nb}^{+3}$ ,  $\text{Nb}^{+5}$
4. Охарактеризовать тип химической связи и тип кристаллической решетки в соединениях:  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NaCl}$ .
5. Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{CH}_4$ ? Дать полный ответ.

### Тема 3. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

*Цель:* обеспечение студентов системой теоретических знаний и понятий в области химической термодинамики. Студент должен уметь на основе законов термодинамики прогнозировать направление протекающих процессов.

*Задачи:* дать основные понятия термодинамики: система, параметры, функции; осмыслить законы термодинамики и направление самопроизвольных процессов; описать протекание во времени химических гомогенных и гетерогенных процессов.

#### Теоретический минимум

Первое начало (или первый закон) термодинамики и есть закон сохранения энергии. Этот закон выполняется во всех явлениях природы и подтверждается всем опытом человечества. Ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Закон сохранения энергии подтверждает положение диалектического материализма о вечности и неуничтожаемости движения, поскольку энергия, есть мера движения при его превращениях из одной формы в другую.

Термодинамика рассматривает преимущественно две формы, в виде которых совершается превращение энергии – теплоту и работу. Поэтому первое начало термодинамики и устанавливает соотношение между тепловой энергией ( $Q$ ) и работой ( $A$ ) при изменении общей

энергии системы ( $\Delta U$ ). Изменение общей энергии системы выражается уравнением  $\Delta U = U_2 + U_1$ .

Из постоянства запаса внутренней энергии изолированной системы непосредственно вытекает: в любом процессе изменение внутренней энергии какой-нибудь системы равно разности между количеством сообщенной системе теплоты и количеством работы, совершенной системой:  $\Delta U = Q - A$ . Отсюда получаем:  $Q = \Delta U + A$ .

Это уравнение является математическим выражением первого начала термодинамики, которое в данном случае имеет следующую формулировку: *подведенное к системе тепло  $Q$  идет на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение внешней работы  $A$ .*

Если изменение, претерпеваемое системой, бесконечно мало, то уравнение первого начала термодинамики можно записать в следующем виде:  $\delta Q = dU + \delta A$ , где  $\delta Q$  – бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), поглощаемое системой,  $dU$  – бесконечно малое приращение внутренней энергии системы,  $\delta A$  – бесконечно малая работа (элементарная работа), совершаемая системой в том же процессе.

При переходе системы из одного состояния в другое внутренняя энергия в одних случаях увеличивается, в других – уменьшается. В соответствии с этим изменение внутренней энергии  $\Delta U$  имеет положительный знак или отрицательный. При пользовании уравнением первого начала термодинамики необходимо, чтобы все величины, входящие в это уравнение, были выражены в одних и тех же единицах энергии; чаще всего их выражают в джоулях.

Первое начало термодинамики имеет несколько формулировок, однако все они выражают одну и ту же суть: неуничтожаемость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга:

*В изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.*

Система может переходить из одного состояния в другое различными путями. Но в соответствии с законом сохранения энергии изменение внутренней энергии  $\Delta U$  системы не зависит от пути перехода: оно одинаково во всех случаях, если одинаковы начальное и конечное состояние системы. Количество же теплоты и количество работы  $A$  зависят от этого пути. Однако, как бы ни менялись значения  $Q$  и  $A$  при разных путях перехода системы из одного состояния в другое, их алгебраическая сумма всегда одинакова, если только одинаковы начальное и конечное состояния системы.

Первое начало термодинамики имеет огромное философское значение. Утверждая неуничтожаемость энергии, оно тем самым обосновывает и неуничтожаемость материи, поскольку энергия без материи существовать не может. Во всех процессах превращения материи неразрывно связаны с превращением энергии.

Во всех химических явлениях выполняется закон сохранения энергии. Соответственно и все законы термохимии являются следствием первого начала термодинамики,

В 1870 г. Лавуазье и Лаплас установили первый закон термохимии: количество тепла, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству тепла, выделяющемуся при его образовании из простых веществ.

Закон Лавуазье-Лапласа является частным случаем закона сохранения энергии. Он выполняется при образовании химических соединений из более сложных веществ. Например, теплота образования  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  из  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  равна 13 кДж. Для разложения же одного моля  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на исходные оксиды  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  необходимо затратить также 13 кДж.

В 1836 г. Г. И. Гесс установил второй закон термохимии: тепловой эффект химических реакций зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому реакция протекает. Этот закон также является частным случаем первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям, протекающим в изохорных или изобарных условиях.

Так,  $\text{CO}_2$  можно получить непосредственно, сжигая углерод в кислороде, или же сначала сжигать его до  $\text{CO}$ , а затем уже до углекислого газа. Суммарные тепловые эффекты в обоих случаях равны.

Закон Гесса имеет большое практическое применение. Он дает возможность вычислять тепловые эффекты, не проводя химических реакций. Этот закон выполняется также в физиологии и в биохимии. Так, количество теплоты, получаемой от окисления пищевых продуктов в организме в результате целой серии сложных реакций, и количество теплоты, выделяемое при сжигании этих веществ в калориметрической бомбе, оказались тождественными. В качестве продукта неполного окисления белков из организма выделяется мочевины. Именно этим объясняется, что при полном сжигании белка в калориметрической бомбе теплоты выделяется больше, чем при окислении его в живом организме.

В термохимических расчетах часто пользуются следствиями, которые непосредственно вытекают из закона Гесса.

Следствие первое. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое. Это следствие используется в термохимических расчетах.

Пользуясь следствием из закона Гесса, можно рассчитать тепловые эффекты перехода из одного аллотропного состояния в другое. Так, при переходе от алмаза к графиту выделяется  $\Delta H = -1,9$  кДж/моль; при переходе от графита к алмазу поглощается  $\Delta H = 1,9$  кДж/моль.

Следствие второе. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое. Это следствие также используется при расчетах.

Закон Гесса дает возможность определять тепловые эффекты таких реакций, которые или не реализуемы, или не могут быть проведены чисто и до конца. На основании этого закона с термохимическими уравнениями можно производить те же действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями. Для расчетов используют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции  $\Delta H_{x.p.}$  равен сумме теплот образования  $\Delta H_{обр.}$  продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования  $\Delta H_{исх.}$  исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции  $\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{прод.} - \sum \Delta H_{исх.}$

Следует хорошо уяснить, что свойство вещества, отображающее состояние его внутренней структуры в связи с тепловым движением частиц, называется энтропией. Энтропия является мерой неупорядоченности системы. Такие процессы, как плавление, растворение, испарение (сублимация), химические реакции, идущие с увеличением объема системы, сопровождаются увеличением ее энтропии. Наоборот, процессы кристаллизации, конденсации, а также химические реакции, идущие с уменьшением объема, связаны с повышением упорядоченности в структуре системы – они сопровождаются уменьшением энтропии. Изменение энтропии  $\Delta S$  также подчиняется закону Гесса:

$$\Delta S_{x.p.} = \sum S_{прод.}^o - \sum S_{исх.}^o$$

Изложенное выше показывает, что на возникновение и направление химической реакции оказывает влияние, с одной стороны, стремление частиц к объединению (что приводит к уменьшению внутренней энергии и энтальпии), а с другой – стремление к максимальному разупорядоченному состоянию, т. е. к увеличению энтропии. Взаимосвязь этих

величин (функций) выражается соотношением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Величина  $\Delta G$  называется изобарно-изотермическим потенциалом, или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса, или  $\Delta G$ , которая зависит от природы вещества, его количества и температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому  $\Delta G_{x.p.} = \Sigma \Delta G_{\text{прод.}} - \Sigma \Delta G_{\text{исх.}}$ .

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала, и, в частности, в сторону уменьшения  $\Delta G$ . Если  $\Delta G < 0$ , процесс принципиально осуществим, если  $\Delta G > 0$  – процесс самопроизвольно происходить не может. Чем меньше  $\Delta G$ , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состо-

яния равновесия, при котором  $\Delta G = 0$  и  $\Delta H = T\Delta S$ . Отсюда  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ . Ве-

личины энтропии и энергии Гиббса (изобарного потенциала) зависят от условий, при которых протекает данная реакция. Поэтому для сравнения различных реакций берутся стандартные условия: температура  $25^\circ\text{C} = 298\text{K}^\circ$ ; парциальное давление газов 760 мм рт. ст. Значение стандартных величин энтропии и изобарного потенциала образования химических соединений обозначают:  $S^\circ_{298}$  или  $S^\circ \text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$  и  $\Delta G^\circ_{298}$  или  $\Delta G^\circ \text{кДж}/\text{моль}$ . Для простых веществ, устойчивых при стандартных условиях,  $\Delta G^\circ$  принимается равным нулю.

**Особенности термодинамики биохимических процессов. Понятие о гомеостазе.** Главная особенность протекания обратимых биохимических реакций заключается в стремлении достичь динамического равновесия, так как это состояние возникает и поддерживается вследствие протекания реакций в двух противоположных направлениях с одинаковыми скоростями  $v = v$ . Такое состояние называется химическим равновесием, о котором подробно пойдет разговор дальше, а сейчас рассмотрим, как изменяется энергия Гиббса системы, в которой устанавливается химическое равновесие. В этом случае изменение энергии Гиббса в системе характеризуется наличием минимума, который соответствует состоянию химического равновесия. К этому равновесному состоянию возможен подход как со стороны исходных веществ ( $\Delta G < 0$ ), так и со стороны продуктов реакции ( $\Delta G < 0$ ).

Таким образом, в случае протекания обратимых реакций система самопроизвольно приходит к состоянию химического равновесия, из

которого она без внешнего воздействия не может выйти, поскольку это требует увеличения энергии Гиббса.

Химическое и биохимическое равновесное состояние системы характеризуется:

- 1) равенством скоростей прямой и обратной реакций ( $v = v$ );
- 2) энергетической выгодностью ( $G = \min$ );
- 3) отсутствием изменений величин параметров и функций состояния системы: концентрации реагентов ( $\Delta c_i = 0$ ), энтальпии ( $\Delta H = 0$ ), энтропии ( $\Delta S = 0$ ) и энергии Гиббса ( $\Delta G = 0$ ).

Поскольку в состоянии химического равновесия система достигает минимально возможного значения энергии Гиббса, то реакция, которая приводит в данных условиях к состоянию равновесия, всегда протекает самопроизвольно. Благодаря этой особенности обратимых процессов большинство биохимических реакций, протекающих в организме, обратимы.

Другая особенность биохимических процессов, протекающих в организме, заключается в их многостадийности, так как вероятность обратимого протекания отдельной стадии значительно выше, чем всего процесса в целом. Это объясняется тем, что разница между величинами  $G_{\text{нач}}$  и  $G_{\text{кон}}$  для каждой отдельной стадии обычно невелика ( $|\Delta G_p| \leq 10$  кДж/моль). Обратимость отдельных стадий биохимических процессов позволяет живому организму легко регулировать синтез тех или иных соединений в зависимости от потребности и тем самым поддерживать стационарное состояние.

Стационарное состояние для живого организма характеризуется постоянством его термодинамических величин и неизменностью во времени скоростей поступления и удаления веществ и энергии. Несмотря на постоянство термодинамических величин, они не имеют равновесных значений в этом состоянии. Биологическое развитие организма возможно только в системе, находящейся в стационарном состоянии, но далеком от равновесия. Именно стационарное неравновесное состояние живой материи позволяет ей оптимизировать свои характеристики и эволюционировать во времени.

Термодинамическая особенность стационарного состояния открытых систем впервые сформулирована И. Р. Пригожиным (1946).

В открытой системе в стационарном состоянии прирост энтропии в единицу времени  $\Delta S/\Delta t$  принимает минимальное положительное значение для данных условий, т. е.  $\Delta S/\Delta t \rightarrow \min$ . Поскольку энтропия является мерой деградации, или рассеяния энергии, принцип Пригожина

приводит к важнейшему заключению: при стационарном состоянии рассеяние энергии Гиббса открытой системой оказывается минимальным.

Термодинамические особенности открытых систем, характерные для живого организма, объясняют его устойчивость, позволяющую ему в течение многих лет сохранять определенный уровень работоспособности, а также относительное постоянство внутренней среды, называемое в биологии гомеостазом.

**Гомеостаз** - относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды организма, обуславливающее устойчивость его физиологических функций. В формировании и поддержании состояния гомеостаза большую роль играет обратимость большинства биохимических процессов. Эти процессы всегда протекают самопроизвольно в направлении достижения равновесия, но, как правило, в организме они его не достигают, а только приводят к достижению необходимого соотношения между конечными и исходными продуктами реакции, протекающей самопроизвольно при данных условиях. Это происходит или за счет использования продуктов реакции, протекающей самопроизвольно, в других процессах, или за счет изменения условий в данной системе. Так, система, приближающаяся к химическому равновесию, переносится организмом в другие условия, при которых к состоянию химического равновесия приводит обратная реакция. Например, в легких, где концентрация кислорода большая, гемоглобин крови соединяется с кислородом, но, не достигнув состояния равновесия в насыщении кислородом, кровь переносится из легких к тканям, и там гемоглобин отдает кислород, поскольку при переходе от легких к тканям в крови изменяются условия для процесса взаимодействия гемоглобина с кислородом. Другой пример: формирование и рост костной ткани происходит в одних клетках - остеобластах, а ее растворение в других клетках - остеокластах, в то же время работа тех и других клеток регулируется организмом, что позволяет ему поддерживать содержание костной ткани на определенном уровне.

Таким образом, организм использует в своей жизнедеятельности обратимые биохимические процессы и их стремление к состоянию химического равновесия, но не допускает наступления устойчивого во времени химического равновесия, так как это состояние приведет к гибели организма. В то же время состояние гомеостаза поддерживается за счет баланса, т. е. необходимого соотношения между компонентами с противоположными (антагонистическими) свойствами. Так, в

основе гомеостаза организма находятся следующие химические и физико-химические балансы: кислотно-основной, окислительно-восстановительный, металло-лигандный, гидрофильно-липофильный, водно-электролитный. В современной литературе понятия "баланс" и "гомеостаз" часто используются как синонимы.

Основные положения, следующие из законов термодинамики:

- развитие системы происходит под влиянием двух тенденций - стремления к минимуму энергии и к максимуму энтропии;
- экзэргонические реакции в организме протекают самопроизвольно, так как  $\Delta G_p < 0$ ;
- эндэргонические реакции требуют подвода энергии, так как  $\Delta G_p > 0$ ;
- состояние равновесия в обратимых процессах с позиции термодинамики характеризуется  $\Delta G = 0$  и является энергетически самым выгодным, так как  $G = \min$ ;
- биологические системы в стационарном состоянии характеризуются  $\Delta S/\Delta t \rightarrow \min$ , а в соответствии с законом сохранения  $S + I = \text{const}$  для живых систем должна быть справедлива закономерность  $\Delta I/\Delta t \rightarrow \max$  (в пределах соблюдения приведенного закона сохранения). При этом биологические системы организма далеки от состояния равновесия, что позволяет им оптимизировать свои характеристики и эволюционировать во времени.

Общие законы биохимической термодинамики дают зооинженеру, врачу-ветеринару и экологу ключ к пониманию энергетической стороны биохимических реакций в организме, процессов эмбриогенеза, регенерации и старения тканей, аналогичных процессов, протекающих в биосфере, а также дают возможность регулировать эти процессы осуществлением профилактических или исправляющих (лечебных) мероприятий.

## Экспериментальная часть

### Лабораторная работа 4

#### *Измерение тепловых эффектов химических реакций и физических процессов (калориметрия)*

**Цель работы.** Научиться калориметрически определять тепловой эффект (энтальпию) реакций нейтрализации щёлочи кислотой теплоту гидратации кристаллогидратов

**Оборудование и материалы.** Пробирки, пипетки, калориметр, растворы соляной кислоты, серной кислоты, азотной кислоты, гидроксида натрия.

**Ход работы.** Тепловой эффект химической реакции ( $Q$ ) обычно измеряют в условиях постоянного давления и температуры и отсутствия полезной работы. В этих условиях тепловой эффект соответствует изменению термодинамической функции энтальпии ( $\Delta H$ ).

Поэтому в практической калориметрии измеряют изменение температуры  $\Delta t$  реакционной смеси (или другой системы) в градусах. Реакционную смесь при этом теплоизолируют, чтобы переход тепла меньше влиял на измерение температуры. В данной работе используется простейшая теплоизоляция внутреннего реакционного стакана за счёт двухслойной воздушной прослойки (рис.2). В научной работе пользуются сосудами с многослойными посеребренными стенками, из промежутка между которыми откачан воздух (типа сосудов термосов).

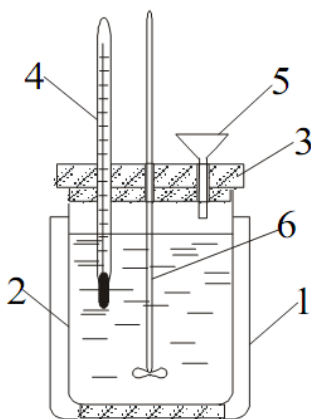


Рис. 3. Схема простейшего калориметра: 1 – наружный стакан, 2 – внутренний стакан, 3 – крышка, 4 – термометр, 5 – воронка, 6 – мешалка

В данной лабораторной работе теплоёмкость будет определяться упрощенным расчетным методом. Так как будут изучаться разбавленные водные растворы, то будет учитываться только теплоёмкость воды (основной вклад) и стеклянного стакана с мешалкой (меньший вклад). Вклад в общую теплоёмкость растворённых веществ, стекла и ртути

термометра, воздуха над и вокруг стакана значительно меньше и им в простейших опытах пренебрегают.

Количество теплоты, выделившейся или поглощённой в ходе реакции, определяется по известной формуле:  $Q = K \cdot \Delta T$ , (1)

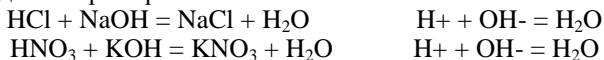
где  $K$  – теплоемкость калориметра,  $\Delta T$  – изменение температуры в ходе реакции. Удельная (это слово означает приведение к единице массы) теплоёмкость воды равна  $4,2 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ)$ . Удельная теплоёмкость различных сортов стекла несколько разная и для большинства лабораторных стекол можно принять  $0,7 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ)$ . Плотность растворов принимается за 1. То есть если отмерили, к примеру, 100 мл первого раствора и 15 мл второго, то суммарная теплоёмкость соответствует 115 г воды. Если стеклянный стакан с мешалкой весит, к примеру, 100 г, то суммарная теплоёмкость системы составит:

$$C = 115 \text{ г} \cdot 4,2 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ) + 100 \text{ г} \cdot 0,7 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ) = 553 \text{ Дж}/^\circ \quad (2)$$

При изучении химических реакций рассчитанное изменение энтальпии принято пересчитывать к одному молу одного из участвующих веществ. Для этого рассчитанное по формуле (1)  $\Delta H$  делят на количество моль прореагировавшего или выделившегося вещества.

В предложенном калориметре используется стеклянная мешалка с гибкой связью резиновой трубкой с металлической осью электромотора. Перед разборкой прибора после извлечения термометра следует сразу отсоединить стеклянную ось мешалки от резиновой трубки. Для этого, придерживая одной рукой (обычно левой) ось мешалки, правой рукой аккуратно снимают резиновую трубку со стеклянной оси. После этого можно открутить крышку. Поднимать открытую крышку следует опять же осторожно, следя за тем, чтобы не сломать стеклянную мешалку. После этого можно извлечь стакан для реакционной смеси. Собирают прибор в обратной последовательности.

**Опыт 1. Измерение теплоты реакции нейтрализации.** Реакцией нейтрализации называется взаимодействие сильных кислот со щелочами, которое описывается одним и тем же ионным уравнением образования воды. Например:



По этой причине теплота нейтрализации не зависит от состава кислот и щелочей и всегда равна одной и той же величине  $-57,2 \text{ кДж/моль}$ .

Реакция между любой сильной кислотой и любым сильным основанием, если записать её в сокращённой ионной форме, будет выглядеть одинаково  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

Поэтому и теплота нейтрализации не будет зависеть от того, какую именно сильную кислоту и щелочь взять.

После разборки прибора в сполоснутый и вытряхнутый от воды стеклянный стакан (вместе с мешалкой он весит ~100 г, но для повышения точности можно взвесить на технических весах) налейте 150 мл 0,1н. NaOH (пипеткой на 50 мл в 3 приёма). Установите стеклянный стакан в калориметр.

Проденьте мешалку через отверстие в крышке и аккуратно, без перекоса, закрутите крышку, следя за погружением мешалки в стакан со щелочью. Придерживая левой рукой стеклянную ось, правой наденьте на неё резиновую трубку. Поворачивая вручную железную ось мотора, убедитесь, что мешалка вращается на небольшой высоте над дном стакана без заедания. В широкое отверстие крышки вставьте пробирку, предварительно налив в неё пипеткой 10 или 10,77 мл ~2н. HCl (кислота для качественного анализа с неподписанной концентрацией). Зажимом отрегулируйте её высоту, чтобы она была как можно глубже погружена в щелочь (чтобы быстрее уравнилась температура), но не задевала мешалку. После этого можно установить термометр, убедившись, что его "шарик" полностью погружен в жидкость, но не задевается мешалкой. После этого включается электромотор.

Найдите конец ртутного столбика и убедитесь, что он находится не менее 1,5° от краёв шкалы. Проследите за тем, чтобы столбик ртути не имел разрывов. Обратитесь к преподавателю или лаборанту, если имеется разрыв или конец столбика ртути не находится в средней части термометра. Не пытайтесь сами перенастроить термометр, лучше подогнать температуру раствора, слегка нагрев его или охладив. Или воспользуйтесь термометром на интервал 0 – 50°С с ценой деления 0,1°, которому настройка не требуется.

Отметить время и начать отсчитывать и записывать температуру один раз в минуту. Всегда есть небольшая разница температур, поэтому температура при её измерении термометром с делениями 0,01° будет меняться непрерывно. Сделайте не менее пяти отсчётов. Извлеките пробирку с кислотой за зажим и быстро влейте её в щёлочь сквозь отверстие. Обратно пробирку вставлять не надо. Продолжайте делать отсчёт температуры в том же темпе и сделайте ещё не менее пяти отсчётов после смешения реагентов. Время сливания также отметьте в таблице. Результаты заносите в таблицу.

Время, мин	0	1	2	3	4	5	5,5	6	7	8	9	10
t, условн. °							слив.					

По результатам измерений постройте график (это, как и остальной расчёт) можно сделать и дома. Отведите не менее 10 см на 1° (график не весь тетрадный лист). Ещё лучше воспользоваться миллиметровкой (не обязательно). График состоит из двух слабо наклонных почти прямых линий хода температуры и скачка. Для максимально точного отсчёта сразу проводят касательные к прямым линиям, а затем вертикальную линию через середину скачка. По пересечению вертикальной линии с касательными отсчитайте скачок температуры  $\Delta t$ .

Рассчитайте теплоёмкость по образцу формулы (2), подставив свои числа масс воды и стекла. Затем рассчитайте тепловой эффект по формуле (1). Разделив его на количество моль прореагировавших веществ (0,015 моль), вы найдёте молярную теплоту нейтрализации.

**Опыт 2. Измерение теплоты гидратации кристаллогидратов.** Теплоту гидратации в реакциях типа  $\text{CuSO}_4(\text{тв.}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{тв.})$  сложно измерить непосредственно из-за плохого контакта термометра с твёрдым веществом, замедленности процессов с твёрдым веществом при взятии жидкости без избытка и т.п. Поэтому обычно теплоту подобных процессов определяют методом расчёта исходя из закона Гесса. Для этого измеряют две величины: молярные теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата и находят разницу между ними.

$$\Delta H(\text{гидратации}) = \Delta H(\text{раств. безв. соли}) - \Delta H(\text{раств. крист.}) \quad (3)$$

Ход опыта. Заранее подготовьте две сухие пробирки. Сполоснутую пробирку можно высушить в пламени горелки и охладить на воздухе в течении не менее 15 минут.

а) Определение молярной теплоты растворения безводной соли. В калориметр поместите 150 мл дистиллированной воды и соберите калориметр как в опыте 1. Отличие только в том, что вместо щёлочи наливается чистая вода, а в сухую пробирку вместо кислоты насыпается 0,015 моль взвешенной на технических весах безводной соли. Для  $\text{CuSO}_4$  это 2,39 г. Дальнейшее измерение и расчёт, как в опыте 1. Ещё одно отличие от опыта 1 в том, что после всыпания твердой навески необходимо сделать не пять измерений, а больше – продолжать ежеминутные отсчёты, пока вся навеска не растворится + ещё пять точек после полного растворения навески.

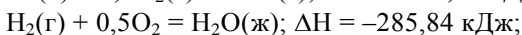
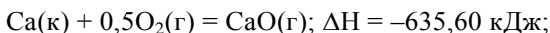
б) Определение молярной теплоты растворения кристаллогидрата. Делается точно так же, как и опыт 2а, но берётся 0,015 моль кристаллогидрата. Для  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{тв.})$  это 3,74 г.

Окончательный расчёт теплоты гидратации по формуле (3).

## Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

**Задание 2.** Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования гидроксида кальция? Вычислите теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:

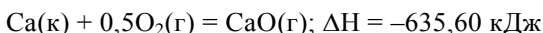


Решение: Энтальпия ( $\Delta H$ ) – это термодинамическая функция, которая характеризует энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях.  $\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}$

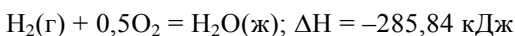
Тепловой эффект (энтальпия  $\Delta H_p$ ) химической реакции – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций при постоянном давлении и температуре.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества ( $\Delta H^\circ$ ) – это энтальпия реакции получения 1 моль этого вещества из простых веществ при стандартных условиях ( $P = 1 \text{ атм}, 101325 \text{ Па}; T = 298 \text{ К}$ )

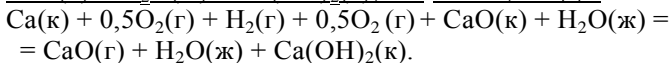
Согласно закону Гесса: тепловой эффект (энтальпия) химической реакции зависит только от природы и состояния исходных и конечных веществ, но не зависит от пути перехода, этапов последовательных реакций. Применив закон Гесса, вычислим теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:



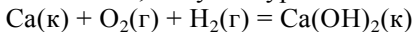
-



-



Сократив одинаковые значения, получим уравнение



и расчет  $(-635,60) + (-285,84) + (-65,06) = -986,5 \text{ кДж}$ .

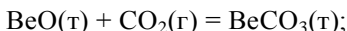
Ответ:  $\text{Ca}(к) + \text{O}_2(г) + \text{H}_2(г) = \text{Ca}(\text{OH})_2(к); \Delta H^\circ = -986,5 \text{ кДж/моль}$ .

**Задание 3.** Какие из карбонатов:  $\text{BeCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{BaCO}_3$  - можно получить при взаимодействии соответствующих оксидов с  $\text{CO}_2$ ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив  $\Delta G_{298}^0$  этих реакций.

Решение: Зная значения стандартных значений энергии Гиббса карбонатов, оксидов и  $\text{CO}_2$ , рассчитаем тепловой эффект каждой реакции.

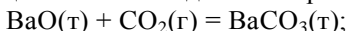
$\text{BeO(т)}$	$\text{CaO(т)}$	$\text{BaO(т)}$	$\text{CO}_2(\text{г})$	$\text{BeCO}_3(\text{т})$	$\text{CaCO}_3(\text{т})$	$\text{BaCO}_3(\text{т})$
$\Delta G_{298}^0$	-582	-604,2	-528,4	-394,38	-944,7	-1128,8
				-1139		

(кДж/моль)



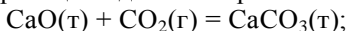
$$\Delta G_{298(\text{реак})}^0 = (-944,7) - (-582 + (-394,38)) = 31,68 \text{ кДж};$$

Если  $\Delta G > 0$ , то реакция не может идти самопроизвольно.



$$\Delta G_{298(\text{реак})}^0 = -1139 - (-528,4 + (-394,38)) = -216,22 \text{ кДж}$$

Если  $\Delta G_{298}^0 < 0$ , то реакция идет самопроизвольно.



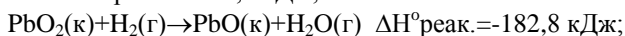
$$\Delta G_{298(\text{реак})}^0 = -1128,8 - (-604,2 + (-394,38)) = -130,22 \text{ кДж}$$

Если  $\Delta G_{298}^0 < 0$ , то реакция идет самопроизвольно.

Наиболее энергично идет реакция образования  $\text{BaCO}_3$ , потому что имеет наименьшее значение  $\Delta G_{298(\text{реак})}^0 = -216,22 \text{ кДж}$ .

**Задание 3.** Определите стандартную теплоту образования ( $\Delta H^0$ )  $\text{PbO}_2$  по уравнению  $\text{PbO}_2(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{PbO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ , если  $\Delta H^0_{\text{реакции}} = -182,8 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H^0(\text{PbO}) = -218 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_\text{г}) = -242 \text{ кДж/моль}$ .

Решение. Для данной реакции  $\text{PbO}_2(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{PbO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  изменение энтальпии равно  $-182,8 \text{ кДж}$ ;



$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^0_{\text{пр.}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх.}}$$

$$\Delta H^0_{\text{реак.}} = (\Delta H^0(\text{PbO}) + \Delta H^0(\text{H}_2\text{O})) - (\Delta H^0(\text{PbO}_2) + \Delta H^0(\text{H}_2))$$

Подставим известные значения и определим стандартную теплоту образования ( $\Delta H^0$ )  $\text{PbO}_2$

$$-182,8 = (-218 - 242) - (\Delta H^0(\text{PbO}_2) + 0)$$

$$\Delta H^0(\text{PbO}_2) = -277,2 \text{ кДж/моль}$$

Ответ.  $\Delta H^0(\text{PbO}_2) = -277,2 \text{ кДж/моль}$

### Вариант 1

1. Понятие: система; гомогенные и гетерогенные системы; открытые, закрытые и изолированные системы. Внутренняя энергия системы и энтальпия.
2. На основании расчета изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G^{\circ}_{298}$ ) определить возможность самопроизвольного протекания реакции по схеме:  $2\text{N}_2(\text{г})+4\text{H}_2\text{O}(\text{ж})+\text{O}_2(\text{г})=2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$   
 $\Delta G^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O})= -237,5\text{кДж/моль}$ ;  $\Delta G^{\circ}_{298}(\text{NH}_4\text{NO}_3)= -183,8\text{ кДж/моль}$ .
3. Биохимические аспекты основных принципов термодинамики.

### Вариант 2

1. Первое начало термодинамики. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо - и эндотермические реакции.
2. На основании  $\Delta H^{\circ}_{298}$  и  $\Delta S^{\circ}_{298}$  соответствующих веществ вычислить  $\Delta G^{\circ}_{298}$  и определить возможность ее протекания.  
$$\text{H}_4(\text{г})+3\text{O}_2(\text{г})=2\text{CO}_2(\text{г})+2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$$
  
 $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{кДж/моль})$  для  $\text{O}_2=0$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4=52,28$ ;  $\text{CO}_2= -393,51$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})=-285,84$   
 $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)})$  для  $\text{O}_2=205,03$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4=219,4$ ;  $\text{CO}_2=213,6$ ;  
 $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})=69,96$ .
3. Расчет калорийности кормов.

### Вариант 3

1. Закон Гесса и его следствие.
2. При какой температуре наступит равновесие в системе  
$$\text{CO}(\text{г})+2\text{H}_2(\text{г})\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$$
  
 $\Delta H^{\circ}_{298\text{ реакции}}=-128,05\text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{CO})=197,4\text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ;  
 $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{H}_2)=130,6\text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ;  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{CH}_3\text{OH})=126,7\text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .
3. Сопряженные реакции.

### Вариант 4

1. Направленность химических процессов. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второе начало термодинамики.
2. Рассчитайте  $\Delta S^{\circ}_{298}$  реакции разложения бертолетовой соли  
$$2\text{KClO}_3(\text{к}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{к}) + 3\text{O}_2(\text{г})$$
  
 $S^{\circ}\text{KClO}_3=142,97\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ,  $S^{\circ}\text{KCl}=82,68\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ;

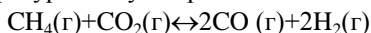
$S^{\circ}O_2=205,03 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ .

3. Макроэргические соединения, их реакции и пути образования.

### Вариант 5

1. Энтальпия. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ.

2. При какой температуре наступит равновесие в системе



$\Delta H^{\circ}_{298}\text{реакции}=+247,37 \text{ кДж}/\text{моль}$ , если  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{CH}_4)=186,19 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ;  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{CO}_2) =213,6 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ;  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{H}_2)=130,6 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ;  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{CO})=197,4 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ .

3. Роль АТФ в обмене веществ.

### Вариант 6

1. Направленность химических процессов. Свободная энергия Гиббса.

2. На основании расчета изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G^{\circ}_{298}$ ) определить возможность самопроизвольного протекания реакции по схеме.  $2\text{N}_2(\text{г})+4\text{H}_2\text{O}(\text{ж})+\text{O}_2(\text{г})=2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$

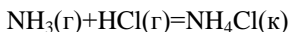
$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -285,84 \text{ кДж}/\text{моль}$ ;  $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{NH}_4\text{NO}_3)=-365,4 \text{ кДж}/\text{моль}$  и  $S^{\circ}_{298}$  (Дж/моль·К) для  $\text{NH}_4\text{NO}_3=151,0$ ;  $\text{N}_2 =191,5$ ;  $\text{O}_2 =205,04$ ;  $\text{H}_2\text{O}=70,08$ .

3. Понятие о гомеостазе.

### Вариант 7

1. Понятие: система; гомогенные и гетерогенные системы; открытые, закрытые и изолированные системы.

2. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса для химической реакции



по значениям стандартных теплот образования и энтропий веществ, участвующих в реакции.

Вещество.....	$\text{NH}_3$	$\text{HCl}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$
$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ , кДж/моль.....	-46,19	-92,3	-315,39
$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К).....	192,5	186,7	94,56.

3. Экзэргонические и эндэргонические процессы.

### Вариант 8

1. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ. Закон Гесса и его следствие.
2. Определите  $\Delta S^{\circ}_{298}$  системы  $H_2(g)+S(k)=H_2S$ .  
 $\Delta S^{\circ}_{298}(H_2)=130,6$  Дж/(моль·К);  $\Delta S^{\circ}_{298}(S)=31,88$  Дж/(моль·К);  
 $\Delta S^{\circ}_{298}(H_2S)=205,64$  Дж/(моль·К).
3. Макроэргические соединения.

### Вариант 9

1. Свободная энергия Гиббса. Направления изменений свободной энергии в биологических системах.
2. Определите изменение энтропии в стандартных условиях для следующей химической реакции:  $2C(\text{графит})+3H_2(g)\rightarrow C_2H_6(g)$ .  
Энтропии веществ, участвующих в реакции:  $S^{\circ}_{298}$  Дж/ (моль·К);  
 $S(\text{графит})=5,74$ ;  $H_2(g)=130,6$ ;  $S^{\circ}_{298}, C_2H_6(g)=229,5$ .
3. Сопряженные реакции.

### Вариант 10

1. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второе начало термодинамики.
2. На основании  $\Delta H^{\circ}_{298}$  и  $\Delta S^{\circ}_{298}$  соответствующих веществ вычислить  $\Delta G^{\circ}_{298}$  и определить возможность ее протекания.  
$$C_2H_4(g)+3O_2(g)=2CO_2(g)+2H_2O(ж)$$
  
Значение  $\Delta H^{\circ}_{298}$ (кДж/моль) для  $C_2H_4=52,28$ ;  $CO_2=-393,51$ ;  $H_2O(ж)=-285,84$   
Значение  $\Delta S^{\circ}_{298}$ (Дж/(моль·К)) для  $O_2=205,03$ ;  $C_2H_4=219,4$ ;  $CO_2=213,6$ ;  $H_2O(ж)=69,96$ .
3. Экзэргонические и эндэргонические процессы.

### Тема 4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

*Цель:* обеспечение студентов системой теоретических знаний и понятий в области химической кинетики.

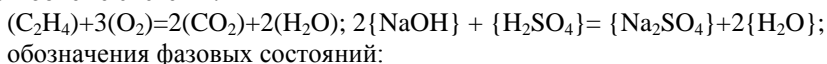
*Задачи:* охарактеризовать сущность и особенности протекания во времени химических гомо- и гетерогенных процессов; объяснить обра-

тимые процессы и принцип Ле-Шателье для химического равновесия; научиться на основе законов кинетики прогнозировать направление протекания процессов

### Теоретический минимум

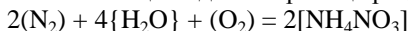
Химическая кинетика – это область химии, которая изучает механизм, скорость и закономерности протекания хим. реакций во времени. Существуют 2 типа реакций:

- *гомогенные* – исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе (нет поверхности раздела между реагентами). Реакция идёт во всём объёме системы.



( ) – газ, { } – жидкость, [ ] – твердое вещество

- *гетерогенные* – происходят с веществами в различных фазовых состояниях. Реакция идёт на границе раздела фаз.



Скорость химической реакции определяется изменением концентрации.

*Средняя скорость гомогенной реакции* – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы. Обычно концентрацию выражают в моль/л, а время – в секундах или минутах:  $v = \pm(C_2 - C_1)/(t_2 - t_1) = \pm\Delta C/\Delta t$ , моль/л\*с.

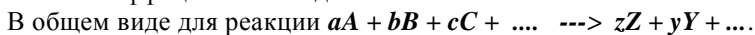
*Средняя скорость гетерогенной реакции* – это изменение концентрации (химического количества) реагирующих веществ в единицу времени на единицу площади.

$$v = \pm(n_2 - n_1)/(t_2 - t_1) * S = \pm\Delta n/\Delta t * S, \text{ моль/с} * \text{м}^2.$$

Более точно хим. реакцию характеризует мгновенная или истинная скорость, которая определяется как тангенс угла наклона касательной в любой точке кривой скорости реакции.  $\pm \partial c / \partial \tau = \text{tg} \alpha$

Скорость реакции определяется концентрацией и природой реагирующих веществ, которые находятся в виде раствора.

На основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики - *Закон действующих масс*, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ с учетом их коэффициентов в виде степени.



выражение скорости *условно* можно записать как

$$v = -d[A]/dt = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \cdot \dots$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции,  $A, B, C, Z, X, \dots$  – формулы веществ,  $a, b, c, z, y, \dots$  – стехиометрические коэффициенты. Данное выражение называется законом действующих масс для скорости химической реакции. Из последнего уравнения нетрудно установить физический смысл константы скорости  $k$ : она численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно 1. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентраций и давления. Оно действует в том случае, если механизм реакции совпадает со стехиометрической реакцией. То есть если реакция происходит при одновременном столкновении в одной точке  $a$  штук молекул  $A$ ,  $b$  штук молекул  $B$ ,  $c$  штук  $C$  и т. д.

Так как вероятность одновременного столкновения многих молекул низка, в реальности *механизм* реакции состоит из множества стадий, при каждой из которых обычно сталкиваются только две, очень редко три частицы. В этом случае выражение не действует.

Во многих случаях скорость химических реакций зависит от наличия в реакционной смеси веществ, не входящих в уравнение реакции: инициаторов, катализаторов, расходуемых и нерасходуемых ингибиторов. В этих случаях выражение для скорости реакции будет включать концентрации данных веществ.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации  $C$ , температуры  $t$ , присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления – для газовых реакций, от степени измельчения – для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

*Факторы, влияющие на скорость реакции:*

- концентрация реагирующих веществ (согласно закону действующих масс с повышением концентрации реагирующих веществ, скорость реакции увеличивается);

- давление – с повышением давления в газообразной системе, скорость реакции увеличивается; во сколько раз увеличивается давление, во столько же раз увеличивается и концентрация газообразного вещества.

- природа веществ;

- температура (в реакцию между собой вступает только активные молекулы, которые обладают дополнительной энергией, энергией активации).

Энергия активации – энергия, которая необходима для преодоления энергетического барьера, т.е. для перехода частицы в активное состояние; она рассчитывается как разность между наименьшим избытком энергии (активных молекул) и энергией молекулы в стационарном состоянии.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ , где  $v_1$  и  $v_2$  -- скорости реакции соответственно при начальной ( $t_1$ ) и конечной ( $t_2$ ) температурах;  $\gamma$  - температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на  $10^\circ\text{C}$ . Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции. Сильное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации, если оно мало, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолет большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно. Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации. Зависимость скорости реакции от температуры и энергии активации выражается уравнением Аррениуса  $k = C \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT}$ . Это уравнение для температур  $T_1$  и  $T_2$  может быть записано в удобной форме

$$E = 2,3 R (T_1 \cdot T_2) / (T_1 - T_2) \cdot \lg K_{T_1} / K_{T_2}.$$

Чем выше температура, тем быстрее молекулы достигают активного состояния. Реакции не могут идти самопроизвольно при нормальных условиях, если  $E_{\text{акт}}$  больше  $150\text{кДж}$ , но скорость реакции можно определить и изменять также при низких  $T$ .

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются *необратимыми*. *Обратимые* реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Химическое равновесие можно определить

как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой.

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то равновесие смещается в сторону уменьшения данного воздействия (противоположную).

Для любой обратимой реакции можно записать кинетическое уравнение по закону действующих масс:

Особенности химического равновесия:

- динамический характер;
- постоянство во времени;
- подвижность;
- равновесие может устанавливаться как за счёт продуктов реакции, так и за счёт исходных веществ;

Значение константы равновесия характеризуют направленность процесса.

$K > 1$  – в большей степени идёт прямая реакция;

$K < 1$  – в большей степени идёт обратная реакция;

$K = 1$  – система в равновесии.

Химическое равновесие не устойчиво и легко нарушается. Смещение идёт по принципу Ле-Шателье.

Факторы, влияющие на смещение:

- *концентрация реагирующих веществ*; с повышением – равновесие смещается вправо;

- *давление*; если реакции идёт без изменения объёма в газообразной системе, то давление не влияет на смещение равновесия; если реакция идёт с уменьшением объёма в газообразной системе, то повышение давления смещает равновесие вправо;

- *температура*; с повышением температуры в экзотермических реакциях равновесие смещается влево, а с понижением – вправо;

- *катализатор*; не влияет на смещение равновесия, т.к. ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Сокращает время наступления состояния равновесия.

При биохимических процессах в клетке одновременно протекает множество химических реакций, причем находящиеся в системе веще-

ства являются реагентами или продуктами не одной, а нескольких реакций. В этих случаях говорят о *сопряженных реакциях*.

Сопряженными называют реакции, каждая из которых происходит только при условии протекания другой реакции, причем обе реакции имеют общий промежуточный продукт. В сопряженных реакциях такой продукт может играть роль катализатора или ингибитора для химических превращений, протекающих в клетке. При этом может наблюдаться явление *автокатализа* или *автоингибирования*.

**Автокатализ** - это самоускорение реакции, обусловленное накоплением конечного или промежуточного продукта, обладающего каталитическим действием на данную реакцию.

Кинетические исследования необходимы для понимания процессов, развивающихся во времени и происходящих в различных живых системах, а также в окружающей среде. Эти исследования позволят найти причины и механизмы таких процессов, а в тех случаях, когда они вредны, изыскать методы их предупреждения.

## Экспериментальная часть

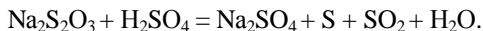
### Лабораторная работа 5 Скорость химических реакций

**Цель работы.** Научиться экспериментальным путем определять влияние факторов внешней среды на скорость химической реакции.

**Оборудование и материалы.** Секундомер; химические стаканы по 50 и 100 мл; водяная баня; пробирки; микрошпатель; термометр на 50°C; ступка с пестиком; карбонат кальция (мел); диоксид марганца; хлорид калия; растворы: тиосульфата натрия ( $c_{\text{эқв}}=0,1$  моль/л), серной кислоты ( $c_{\text{эқв}}=0,1$  моль/л), хлороводородной кислоты ( $c_{\text{эқв}}=0,1$  моль/л), хлорида железа (III) ( $c_{\text{эқв}}=0,025$  моль/л, насыщ.), роданида калия ( $c_{\text{эқв}}=0,025$  моль/л, насыщ.), пероксида водорода (3%-ный)..

**Ход работы.** Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления – для газовых реакций, от степени измельчения - для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

**Опыт 1. Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ.** Эту зависимость удобно наблюдать, проводя реакцию взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



В три химические пробирки внести по 5 мл раствора тиосульфата натрия. Во вторую пробирку добавить 5 мл воды, в третью - 10 мл. В каждый раствор прилить поочередно по 5 мл серной кислоты, отмечая по секундомеру момент сливания реактивов и момент появления в их смеси еле уловимой голубоватой мути (опалесценция коллоидной серы), свидетельствующей о конце реакции. Начертить график зависимости изменения скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия и сделать вывод о характере этой зависимости. Результаты наблюдений записать в таблицу

№ пробирки	Объем, мл			Время t, с	Скорость реакции, $v = 1/t$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$		
1	5	5	-		
2	5	5	5		
3	5	5	10		

**Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры реакционной смеси.** В три химические пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, а в три других пробирки - по 5 мл раствора серной кислоты. Одну пробирку с раствором тиосульфата натрия и одну пробирку с раствором серной кислоты поместить в водяную баню при комнатной температуре, выдержать 5-7 минут, затем слить раствор и отметить время протекания реакции по секундомеру, как указано в опыте 1. Повысить температуру водяной бани на  $10^\circ\text{C}$  и повторить опыт с другой парой пробирок. Повысить температуру водяной бани на  $20^\circ\text{C}$  по сравнению с исходной, поместить в нее третью пару пробирок с реактивами и еще раз повторить опыт. Результаты наблюдений оформить в виде таблицы и построить график зависимости скорости химической реакции от температуры, откладывая последнюю на оси абсцисс, а скорость - на оси ординат. Сделать вывод о характере зависимости скорости реакции от температуры реакционной смеси.

**Опыт 3. Влияние катализатора на скорость химической реакции.** Налить в пробирку 3-4 мл раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и отметить появление на стенках пробирки небольшого количества мельчайших пузырьков газа ( $\text{H}_2\text{O}_2$  медленно разлагается на свету!). С помощью микрошпателя внести в пробирку немного кристаллического диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ) и отметить бурное выделение газа, сопро-

вождающееся сильным разогревом пробирки. Выделяющийся газ испытать тлеющей лучинкой. Составить уравнение и отметить роль  $MnO_2$ .

**Опыт 4. Влияние площади поверхности раздела фаз на скорость химической реакции в гетерогенной среде.** Взять два одинаковых кусочка мела (приблизительно величиной с горошину), один из них положить на листок фильтровальной бумаги и стеклянной палочкой измельчить в порошок. Опустить в пробирку кусочек мела, а в другую пробирку всыпать полученный порошок, добавить одновременно в обе пробирки по 1-2 мл 0,1 моль/л раствора соляной кислоты. Провести наблюдения до полного растворения мела в пробирках, написать уравнение прошедшей реакции и объяснить явления.

### **Лабораторная работа 6** *Химическое равновесие*

**Цель работы.** Изучить влияние внешних факторов на смещение химического равновесия.

**Оборудование и материалы.** Пробирки, пипетки, секундомер; химические стаканы по 50 и 100 мл; водяная баня; пробирки; микрошпатель; термометр на 50°C; гидроксид калия; растворы: серной кислоты ( $c_{\text{экв}}=0,1$  моль/л), хлороводородной кислоты ( $c_{\text{экв}}=0,1$  моль/л), хлорида железа (III) ( $c_{\text{экв}}=0,025$  моль/л, насыщ.), роданида калия ( $c_{\text{экв}}=0,025$  моль/л, насыщ.), соль  $NH_4Cl$ , растворы крахмала и йода; растворы дихромата и хромата калия.

**Ход работы.** Химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой. Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа Ле-Шателье.

**Опыт 1. Смещение химического равновесия под влиянием концентраций веществ.** При взаимодействии  $FeCl_3$  роданидом аммония или калия образуется раствор роданида железа  $Fe(SCN)_3$ , интенсивно окрашенный в темно-красный цвет, причем реакция его образования обратима:  $\{FeCl_3\} + 3\{NH_4SCN\} \leftrightarrow \{Fe(SCN)_3\} + 3\{NH_4Cl\}$ .

Разбавленные растворы  $FeCl_3$  слабо окрашены в желтый цвет, а растворы  $NH_4SCN$  и  $NH_4Cl$  - бесцветны, поэтому изменение концен-

трации  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ), сказывается на изменении интенсивности окраски раствора. Это позволяет наблюдать, в каком направлении смещается химическое равновесие образования роданида железа при изменении концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции.

В химический стакан на 50 мл налить 10 мл разбавленного раствора хлорида железа(III) и прибавить 10 мл разбавленного раствора роданида аммония. Если получившийся раствор окрашен слишком интенсивно, разбавить его дистиллированной водой. Полученный раствор разлить в четыре пробирки. Одну из них оставить для сравнения, а в три другие добавить: в первую – 1-2мл насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ ; во вторую – 1-2мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ; в третью - немного кристаллического  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Содержимое пробирок взболтать, окраску растворов сравнить с окраской контрольного раствора в четвертой пробирке. Сделать вывод о направлении сдвига химического равновесия в каждом опыте. Результаты наблюдений записать в таблицу следующей формы.

Номер пробирки	Добавляемые вещества	Изменение окраски	Направление смещения равновесия

**Опыт 2. Влияние температуры на химическое равновесие.** При действии йода на крахмал образуется непрочное соединение сложного состава, окрашенное в синий цвет. Эта реакция экзотермическая. Равновесие системы можно условно изобразить уравнением: крахмал + йод  $\rightarrow$  окрашенное вещество + Q кДж.

Налить в две пробирки по 2-3 мл раствора крахмала и добавить 2-3 капли йодной воды. Наблюдать появление синей окраски. Нагреть одну из пробирок. Исходя из принципа Ле-Шателье объяснить исчезновение окраски.

**Опыт 3. Смещение химического равновесия при изменении среды (кислой или щелочной).** Две пробирки до половины наполнить раствором дихромата калия, в другие две налить раствор хромата калия. В одну пробирку с раствором дихромата калия прилить 1-2 мл раствора КОН. Вторая пробирка служит для сравнения. Заметна ли разница в окраске? Точно так же поступать с пробирками, содержащими хромат калия, с той лишь разницей, что в одну из них влить 1-2 мл раствора серной кислоты. Как изменяется цвет раствора? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

## Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

**Задание 2.** На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекающей в ней реакции увеличилась в 50 раз? Температурный коэффициент равен 1,8.

Решение: Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ , где  $v_1$  и  $v_2$  -- скорости реакции соответственно при начальной ( $t_1$ ) и конечной ( $t_2$ ) температурах;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на  $10^\circ\text{C}$ . Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

Применив правило Вант-Гоффа, решим задачу.

Скорость протекающей реакции увеличилась в 50 раз, значит  $v_2/v_1 = 50$ , а  $\gamma$  (температурный коэффициент) равен 1,8.

$50 = 1,8^x$ , где  $x = \Delta t/10$ ; ( $\Delta t = t_2 - t_1$ ). Получаем  $x = 6,6567$

Найдем разницу температур  $6,6567 \cdot 10 = 66,567^\circ\text{C}$

Следует повысить температуру системы на  $66,57^\circ\text{C}$ .

**Задание 3.** Как изменится скорость реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , если увеличить давление в 3 раза?

Решение: По закону действующих масс для данной реакции скорость равна  $v = k[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$ . Пусть до изменения условий концентрация  $[\text{H}_2]$  равна  $a$ , концентрация  $[\text{O}_2]$  –  $\epsilon$  моль/л, тогда  $v_1 = k \cdot a^2 \cdot \epsilon$ .

После увеличения давления в 3 раза концентрация реагирующих веществ также увеличивается в 3 раза и составляет  $[\text{H}_2] = 3a$ ;  $[\text{O}_2] = 3\epsilon$ .

Тогда  $v_2 = k \cdot (3a)^2 \cdot 3\epsilon$ ;  $v_2 = 27k \cdot a^2 \cdot \epsilon$ .

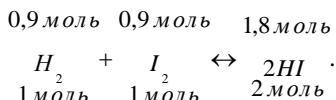
$$\text{Сравним } \frac{v_2}{v_1} = \frac{27k \cdot a^2 \cdot \epsilon}{k \cdot a^2 \cdot \epsilon} = 27.$$

Находим, что скорость реакции увеличится в 27 раз.

**Задание 4.** Равновесие реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  установилось при следующих концентрациях  $[\text{H}_2] = 0,5$  моль/л,  $[\text{I}_2] = 0,1$  моль/л,  $[\text{HI}] = 1,8$

моль/л. Определить исходные концентрации йода и водорода и константу химического равновесия.

Решение: Из уравнения реакции следует, что к моменту равновесия израсходовано 0,9 моль/л  $H_2$  и 0,9 моль/л  $I_2$ :



Следовательно, исходная концентрация составляет:

$$[H_2]=0,5+0,9=1,4 \text{ моль/л}; [I_2]=0,1+0,9=1 \text{ моль/л}.$$

Константа химического равновесия равна

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{1,8^2}{0,5 \cdot 0,1} = 64,8.$$

### Вариант 1

1. Зависимость скорости реакции от природы и концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс.
2. Реакции обратимые и необратимые. Состояние химического равновесия для обратимой реакции.
3. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $(N_2) + (O_2) \rightarrow 2(NO)$ . Как изменится скорость данной реакции, если давление в системе увеличить в 3 раза?
4. Записать выражение константы равновесия для реакции  $(Cl_2) + (CO) \leftrightarrow (COCl_2)$ ,  $\Delta H > 0$  и определить смещение равновесия при повышении давления.

### Вариант 2

1. Понятие о скорости химической реакции (средняя, мгновенная).
2. Автоколебательные биохимические процессы.
3. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $\{Na_2CO_3\} + 2\{HCl\} \rightarrow 2\{NaCl\} + \{H_2O\} + (CO_2)$ . Как изменится скорость реакции, если температуру увеличить на  $50^\circ C$  ( $\gamma=2$ )?
4. Записать выражение константы равновесия для реакции  $2(SO_2) + (O_2) \leftrightarrow 2(SO_3)$ ,  $\Delta H < 0$  и определить смещение равновесия при повышении температуры.

### Вариант 3

1. Молекулярность и порядок реакции.
2. Состояние химического равновесия для обратимой реакции. Константа равновесия.
3. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $[S] + (O_2) \rightarrow (SO_2)$ . Как изменится скорость данной реакции, если концентрацию  $O_2$  увеличить в 5 раз?
4. Записать выражение константы равновесия для реакции
$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3, \Delta H < 0$$
и определить смещение равновесия при увеличении концентрации  $H_2$ .

### Вариант 4

1. Скорость химической реакции: факторы, от которых она зависит.
2. Применение законов равновесия к живым системам.
3. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $(N_2) + 3(H_2) \rightarrow 2(NH_3)$ . Как изменится скорость данной реакции, если концентрацию водорода увеличить в 3 раза?
4. Записать выражение константы равновесия для реакции
$$2(CO) + (O_2) \leftrightarrow 2(CO_2), \Delta H < 0$$
и определить смещение равновесия при увеличении концентрации  $CO_2$ .

### Вариант 5

1. Теория активированного комплекса.
2. Принцип Ле-Шателье.
3. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $\{Na_2S\} + 2(HCl) \rightarrow 2\{NaCl\} + (H_2S)$ . Как изменится скорость реакции, если концентрацию кислоты увеличить в 2 раза?
4. Записать выражение константы равновесия для реакции
$$2(SO_2) + (O_2) \leftrightarrow 2(SO_3), \Delta H < 0$$
и определить смещение равновесия при повышении давления.

### Вариант 6

1. Влияние температуры на скорость реакции, правило Вант-Гоффа, температурный коэффициент.

2. Состояние химического равновесия для обратимой реакции. Константа равновесия.
3. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $2(\text{NO}) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{NO}_2)$ . Как изменится скорость данной реакции, если давление в системе уменьшить в 4 раза?
4. Записать выражение константы равновесия для реакции
 
$$(\text{N}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO}), \Delta H > 0$$
 и определить смещение равновесия при понижении температуры.

### Вариант 7

1. Понятие о скорости химической реакции (средняя, мгновенная), факторы, от которых она зависит.
2. Принцип Ле-Шателье. Применение законов равновесия к живым системам.
3. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $(\text{CO}) + (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow (\text{CO}_2) + (\text{H}_2)$ . Как изменится скорость данной реакции, если увеличить концентрацию CO в 3 раза, а концентрацию воды в 2 раза?
4. Записать выражение константы равновесия для реакции
 
$$2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{H}_2\text{O}), \Delta H < 0$$
 и определить смещение равновесия при увеличении концентрации  $\text{H}_2$ .

### Вариант 8

1. Зависимость скорости реакции от природы и концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс.
2. Реакции обратимые и необратимые. Состояние химического равновесия для обратимой реакции. Константа равновесия.
3. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $(\text{N}_2) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{NO})$ . Как изменится скорость данной реакции, если давление в системе увеличить в 5 раз?
4. Записать выражение константы равновесия для реакции
 
$$(\text{Cl}_2) + (\text{CO}) \leftrightarrow (\text{COCl}_2), \Delta H > 0$$
 и определить смещение равновесия при повышении давления.

### Вариант 9

1. Влияние температуры на скорость реакции, правило Вант-Гоффа, температурный коэффициент.
2. Автоколебательные биохимические процессы.
3. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $2(\text{SO}_2) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{SO}_3)$ . Как изменится скорость реакции, если уменьшить температуру на  $40^\circ$  ( $\gamma=3$ ).
4. Записать выражение константы равновесия для реакции  
$$(\text{H}_2) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow 2(\text{HCl}), \Delta H > 0$$
и определить смещение равновесия в присутствии катализатора.

### Вариант 10

1. Энергия активации, уравнение Аррениуса, теория активированного комплекса.
2. Реакции обратимые и необратимые. Состояние химического равновесия для обратимой реакции.
3. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $[\text{FeO}] + (\text{H}_2) \rightarrow [\text{Fe}] + (\text{H}_2\text{O})$ . Как изменится скорость реакции, если давление увеличить в 7 раз?
4. Записать выражение константы равновесия для реакции  
$$4(\text{HCl}) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{Cl}_2)$$
и определить смещение равновесия при увеличении концентрации  $\text{Cl}_2$ .

## Тема 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Цель:* овладение студентами знаниями о процессе комплексообразования и составе комплексных соединений, об особенностях химической связи и устойчивости этих веществ.

*Задачи:* иметь представление об основных понятиях: комплексообразователь, лиганды и координационное число; получить информацию о природе химической связи в комплексных соединениях в рамках метода ВС и теории кристаллического поля; знать условия образования, разрушения и трансформации комплексных соединений.

### Теоретический минимум

Химия является фундаментальной наукой и мощным инструментом исследования и познания процессов в живых системах. Значительное

место в изучении курса химии студентами зооинженерного факультета отводится теме комплексных соединений.

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют комплексные, или координационные соединения (КС). В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов(Fe, Cu, Zn, Co и др.) с белками, витаминами и другими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В процессе изучения этой темы необходимо составить четкое представление о механизме донорно-акцепторной связи и особенностях координационных соединений, их пространственной структуре и устойчивости, типах лигандов, а также о той роли, которую играют минеральные, органические и органо-минеральные комплексные соединения. Необходимо уметь рассчитывать координационное число иона-комплексообразователя и заряд комплексного иона, а также составлять уравнения реакций образования и диссоциации комплексных соединений.

В последнее время в научной литературе наряду с термином комплексные соединения часто употребляется тождественный ему термин координационные соединения. Процесс образования комплексных соединений называют процессом *комплексообразования*.

**Координационными** называются **соединения**, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные частицы, способные к существованию в растворах. Эти частицы образованы за счет координации электронодефицитным атомом или катионом (акцепторы электронов) электронейтральных частиц или анионов (доноры электронов).

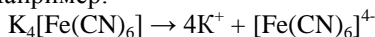
Строение и свойства координационных соединений объясняются координационной теорией, основы которой были заложены в 1893 году А. Вернером. В состав комплексного соединения входит сложная частица, состоящая из центрального атома, также называемого *комплексообразователем* (ион металла), вокруг которого располагаются (координируются) нейтральные молекулы или анионы, называемые *лигандами*. Число координированных лигандов чаще всего равно 6, 4 или 2. Координация лигандов около центрального атома осуществляется за счет образования химических связей. Эти связи называют координационными связями. Количество координационных связей, которые образует один лиганд с комплексообразователем называется *дентатностью* лиганда ( моно-, ди-, три-, тетрадентатный и т.д.). Общее число химических связей, которое комплексообразователь образу-

ет с лигандами, называется *координационным числом* комплексообразователя.

Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером *внутренней сферой комплекса*. В формулах координационных соединений ее заключают в квадратные скобки. Все, что находится за квадратными скобками, составляет *внешнюю сферу*.

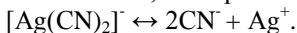
В зависимости от знака заряда внутренней сферы различают **анионные** комплексы, например  $K_2[Zn(CN)_4]$ , где внутренняя сфера  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  -анион; **катионные** комплексы -  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ , где внутренняя сфера  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  - катион; и **нейтральные** комплексы  $[Pt(NH_3)Cl_2]^0$ . Нейтральные комплексные соединения не имеют внешней сферы. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме заряда центрального иона и заряда лигандов. Порядок названия комплексных соединений аналогичен названиям обычных солей, т. е. сначала указывается анион в именительном падеже, а затем катион в родительном падеже. Формулы комплексов читаются строго справа налево, соблюдая указанный в них порядок расположения лигандов.

При растворении кристаллического координационного соединения в воде его кристаллическая решетка разрушается, а координационная сфера и внешнесферные ионы гидратируются дипольными молекулами воды. Этот процесс протекает по механизму диссоциации сильных электролитов. Например:



У комплексных неэлектролитов внешняя координационная сфера отсутствует. Пример комплексного неэлектролита дихлородиаминоплатина  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ .

Комплексный ион в водном растворе не обладает абсолютной устойчивостью. Диссоциация комплексной частицы по внутренней координационной сфере протекает частично; чем в меньшей степени это происходит, тем прочнее комплекс. Количественно прочность (устойчивость) комплекса характеризуется константой устойчивости. С практическими целями часто пользуются величиной, обратной константе устойчивости – константой нестойкости  $K_{н.}$ . Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.



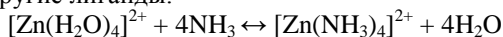
Выражение константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{нест.} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

Комплексные ионы в растворах диссоциируют незначительно:  
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$ ;

$$\hat{E}_{\text{fáñò.}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}} = 1 \cdot 10^{-31}$$

В водном растворе в отсутствии других лигандов ион металла существует в виде аквакомплекса:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  - тетрааквамедь(II). Образование в водном растворе нового комплекса происходит за счёт постепенного замещения молекул воды координационной сферы аквакомплекса на другие лиганды.

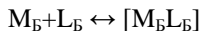


Такой процесс в химии комплексов называется лигандным обменом. Прочность и состав образующихся комплексных соединений зависит от многих факторов. Помимо природы реагирующих веществ влияние оказывают и условия проведения реакций. В большинстве случаев в малополярных растворителях прочность комплексных соединений выше, чем в полярных. На устойчивость комплексных ионов может также влиять pH среды.

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается сбалансированное 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. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для соединений с одинаковым координационным числом.

Пример конкуренции за ион металла. В растворе присутствуют ионы цинка, аммиак, цианид-ионы. Ион цинка способен образовывать кроме аквакомплекса  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , аммиачный комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и цианидный комплекс  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Поскольку каждый из присутствующих в данном растворе лигандов является монодентатным, а цинк во всех трёх комплексных ионах имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнить непосредственно по константам. Более прочным является цианидный комплекс.

В живом организме постоянно происходит образование и разрушение жизненно необходимых биок комплексов  $[\text{M}_\text{Б}\text{L}_\text{Б}]$ , построенных из катионов "металлов жизни", или биометаллов ( $\text{M}_\text{Б}$ ) и биолигандов ( $\text{L}_\text{Б}$ ):



При этом за счёт обмена с окружающей средой поддерживается на определённом уровне концентрация участвующих в этом равновесие в ту или иную сторону, что приводит к изменениям в метаболизме организма вплоть до патологических. Нарушение металлолигандного баланса происходит по разным причинам:

- долговременное непоступление в организм катионов биометаллов( $M_B$ ).

- поступление катионов биометаллов в значительно больших количествах, чем необходимо для жизнедеятельности.

Эти нарушения могут быть вызваны несбалансированным питанием или биогеохимическими особенностями территории. Но чаще всего это связано с неразумной деятельностью человека, загрязняющего окружающую среду соединениями, чуждыми живой природе.

Более серьёзные нарушения в метаболизме организма вызываются поступлением катионов металлов-токсикантов( $M_T$ ) или лигандов-токсикантов( $L_T$ ), а иногда образованием не свойственных ему лигандов (лигандная патология). Например, при красной волчанке гидролиз пептидов приводит к образованию чужеродных соединений, которые, являясь лигандами-токсикантами, эффективно связывают катионы меди. В результате в организме не образуются жизненно необходимые медьсодержащие ферменты, и тем самым нарушается металлолигандный баланс.

Поскольку в соответствии с законами химии всегда побеждает то равновесие, которое приводит к образованию более устойчивых соединений, то наличие металлов-токсикантов и лигандов-токсикантов в организме сопровождается серьёзным нарушением состояния металлолигандного гомеостаза. В результате деятельности человека в окружающую среду поступают различные вещества. Существенную роль в загрязнении окружающей среды металлами-токсикантами играют электрохимические производства, поставляющие практически любые металлы-токсиканты, особенно ртуть, кадмий и хром, выхлопные газы автотранспорта - свинец, а так же отходы металлургической и атомной промышленности, поставляющие широкий сектор различных металлов-токсикантов.

Отравление комплексообразователями-токсикантами: ионами ртути, мышьяка, свинца, кадмия и таллия – имеет поливариантный характер и происходит из-за блокирования ими сульфгидрильных групп белков или в результате взаимодействия их с ДНК и РНК с фосфолипидами мембран, а также вследствие вытеснения из активных центров ферментов ионов меди и цинка. Все эти процессы протекают с образованием прочных комплексов с металлами - токсикантами [ $M_T L_B$ ].

Воздействие металлов-токсикантов на организм усиливается вследствие появления в водоёмах хелатообразующих лигандов. Наличие их в водоёмах приводит к растворению осадков из соединений, содержащих катионы металлов-токсикантов, из-за образования водорастворимых комплексов, проникающих сквозь биомембраны и попадающих таким образом в организм рыб и других морских животных, а затем в организм человека. Кроме того, присутствие таких комплексных соединений металлов-токсикантов далеко не всегда можно обнаружить традиционными доступными методами, что искажает сведения о степени загрязнённости используемых вод. Попадание в организм как свободных, так и связанных в комплексы катионов металлов-токсикантов может вызвать тяжёлые последствия, например появление опухолей, мутагенез, нарушение обмена веществ.

Детоксикацию организма от металлов-токсикантов можно проводить при помощи лиганд-препаратов на основе полидентатных лигандов, которые образуют с токсикантами прочные водорастворимые комплексы (хелатотерапия). При хелатотерапии необходимо, чтобы металлы-токсиканты связывались с вводимым препаратом (П) в комплекс  $[M_T\P]$ , более устойчивый, чем комплекс  $[M_TL_B]$ .

Для детоксикации организма при отравлении металлами-токсикантами можно использовать EDTA, однако при больших дозах этот препарат начнёт связывать ещё и ионы кальция, что вызывает расстройство многих функций. Поэтому для выведения свинца, ртути, кадмия, урана используют препарат *тетацин-кальций* (кальцийдинатриевая соль EDTA), имеющий низкое сродство к ионам кальция. При долгом приеме тетацин-кальция рекомендуется принимать препараты железа и витамина B<sub>12</sub>, чтобы уменьшить побочное действие препарата, связанное с образованием им комплексов с катионами железа или кобальта, входящих в состав важных биоккомплексов.

Эффективными препаратами для хелатотерапии являются унитиол (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия), сукцимер (2,3-димеркаптоянтарная кислота) и пеницилламин (2-амино-3-меркапто-3-метилмасляная кислота). Эти хелатирующие реагенты эффективно связывают почти все металлы-токсиканты, но не выводят из организма ионы биометаллов. Универсальным антидотом при различных отравлениях является тиосульфат натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащий тиосульфат-ион – активный лиганд в отношении металлов-токсикантов.

## Экспериментальная часть

### Лабораторная работа 7 Комплексные соединения

**Цель работы.** Экспериментально познакомиться с методами получения комплексных соединений, а также изучение их свойств.

**Оборудование и материалы.** Водяная баня, капельная пипетка, фильтровальная бумага, лакмусовая бумага, железный гвоздь; растворы: амилового спирта, NaOH ( $c_{\text{экв}}=2$  моль/л), аммиака (25%-ный), сульфата никеля ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л), сульфата меди ( $c_{\text{экв}}=1$  моль/л), роданида аммония (насыщенный), гексациано (II) феррата калия ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л), гексациано (III) феррата калия ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л), хлорида бария ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л), сульфата аммония, соли Мора, хлорида кобальта(II) ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л), сульфата цинка ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л), сульфата алюминия ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л), нитрата ртути (II) йодида калия

**Ход работы.** Комплексными называются такие соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные ионы, устойчивые как в твердом состоянии, так и в растворах. Комплексными ионами называется сложные ионы, в состав которых входят катионы или атомы металлов, связанные с несколькими полярными молекулами или анионами.

**Опыт 1. Получение соединения с комплексным анионом.** В пробирку внести 3–5 капель раствора нитрата ртути (II) и добавлять по каплям раствор йодида калия до полного растворения образовавшегося вначале осадка йодида ртути (II).

**Опыт 2. Получение и исследование комплексного соединения сульфата тетраминмеди (II).** Поместить в две пробирки по 10 капель раствора сульфата меди и добавить в одну из них 2 капли хлорида бария. На присутствие, какого иона указывает выпавший осадок? Во вторую пробирку поместить железный гвоздь и наблюдать выделение на его поверхности красноватого налета меди.

Образование аммиакатов меди. Налейте в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и подействуйте на него раствором KOH или NaOH. По каплям добавляйте в пробирку концентрированный раствор аммиака. Наблюдайте за растворением осадка и изменением окраски раствора вследствие образования ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ . Составьте уравнение реакции и отметьте цвет осадка. Полученный раствор разделить в две пробирки и провести те же два опыта, которые были проделаны с раствором медного

купороса. Выпадает ли осадок при добавлении хлорида бария? Выделяется ли медь на железном гвозде? Написать уравнения всех проведенных реакций. Есть ли различие в поведении сульфата меди и комплексной соли по отношению к каждому добавленному реактиву?

**Опыт 3. Образование аммиакатов серебра.** Налейте в пробирку раствор  $\text{AgNO}_3$ , чтобы жидкость покрывала дно пробирки, и добавьте туда несколько капель раствора  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$  до образования белого осадка. Составьте уравнение реакции. Прилейте к осадку концентрированный раствор аммиака до его растворения. Составьте уравнение реакции, зная, что координационное число серебра равно двум.

**Опыт 4. Гидрохсокомплексы (анионные комплексы).** В три пробирки поместить отдельно растворы солей цинка, хрома (III) и алюминия и в каждую из них добавлять по каплям раствор щелочи. Наблюдать вначале выпадение осадков, а затем их растворение в избытке щелочи. Написать уравнения проделанных реакций, учитывая, что образуются растворимые гидрохсокомплексы, содержащие ионы  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$  и  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Гидроксида цинка, хрома и алюминия растворяются также в кислотах, указать их тип.

**Опыт 5. Электролитическая диссоциация  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** Требуется доказать, что гексациано-(Ш)феррат калия (красная кровяная соль) диссоциирует на ионы калия и комплексные ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . С этой целью сопоставляют свойства растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Налейте в пробирку 1-2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$  и подействуйте на него раствором  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ . Напишите уравнение реакции. Прделайте то же с раствором  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Почему в этом случае осадка не образуется? Таким же образом испытайте растворы обоих веществ, подействовав на каждый из них раствором роданида аммония. В случае  $\text{FeCl}_3$  появляется красное окрашивание, в случае  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  окраска раствора не меняется. Сделайте вывод.

**Опыт 6. Прочность комплексных ионов.** а) Сравнительная устойчивость роданидного комплекса кобальта в воде и спирте. Получить в пробирке тетрароданокобальтат(II) аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ , добавляя к 4-5 каплям насыщенного раствора хлорида кобальта (II) 10-12 капель насыщенного раствора роданида аммония. Наблюдать появление лиловой окраски комплексного соединения. Разделить раствор на 2 пробирки, в одну из них добавить амиловый спирт, в другую – воду. Как изменяется окраска в каждой пробирке? Написать уравнения реакций: образования комплексного соедине-

ния, его диссоциации и диссоциаций комплексного иона. В воде или спирте диссоциация комплексного иона протекает полнее?

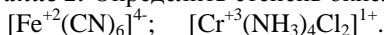
**б) Диссоциация двойных солей.** В трех пробирках приготовить раствор двойной соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , внося в каждую по 8-10 капель воды и по одному микрошпателью соли. В одну пробирку к раствору соли Мора добавить 6-8 капель раствора сульфида аммония, в другую - столько же раствора хлорида бария. Выпавший черный осадок представляет собой сульфид железа (II). Отметить цвет осадков и написать ионные уравнения реакций их образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции? В третью пробирку добавить 8-9 капель раствора NaOH и нагреть почти до кипения. Подержать над пробиркой лакмусовую бумажку, смоченную дистиллированной водой. По изменению окраски лакмуса и до запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Написать ионное уравнение протекающей реакции его образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывает эта реакция? Учитывая результаты опыта, написать уравнение электролитической диссоциации соли Мора. Проверить действием раствора сульфида аммония, обнаруживаются ли ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдается ли выпадение черного осадка  $\text{FeS}$ ?

### Методика выполнения блочно-модульных заданий

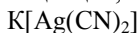
**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

#### *Решение типового задания.*

**Задание 2.** Определить степень окисления комплекссообразователя:

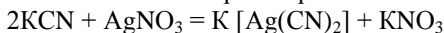


**Задание 3.** Получить и охарактеризовать координационное (комплексное) соединение: название, структура, первичная и вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости.

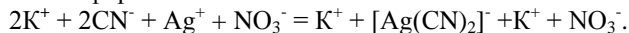


Ответ.

1. Получение. Смешиванием растворов KCN и  $\text{AgNO}_3$ :

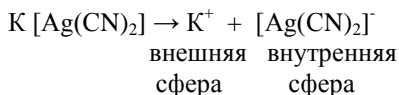


или в ионной форме:



2. Название - дицианоаргентат(I) калия.

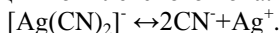
3. Первичная диссоциация и структура (состав) комплексного соединения.



$Ag^+$  - комплексообразователь;  $CN^-$  - монодентатный лиганд.

Один лиганд  $CN^-$  связывается с комплексообразователем ( $Ag^+$ ) только одной связью, поэтому дентатность этого лиганда равна I. Количество координационных связей, которыми комплексообразователь связан со всеми лигандами, равно 2, следовательно, координационное число серебра в данном комплексном соединении равно 2.

4. Вторичная диссоциация комплексного иона.



5. Выражение константы нестойкости комплексного иона:

$$\hat{E}_{\text{нест.}} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{\{[Ag(CN)_2]^-\}}$$

### Вариант 1

1. Биологическая роль координационных соединений.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  
 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ;  $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^{1+}$ .
3. Дать полную характеристику комплексному соединению (название, получение, структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, устойчивость):  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ .

### Вариант 2

1. Металлолигандный баланс (гомеостаз) и его нарушения.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  
 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ;  $[FeF_6]^{3-}$ .
3. Дать полную характеристику комплексному соединению (название, получение, структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, устойчивость):  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

### Вариант 3

1. Металлоферменты, гемоглобин, хлорофилл, витамин  $B_{12}$ .

2. Определить степень окисления комплексообразователя:  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ;  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .
3. Дать полную характеристику комплексному соединению (название, получение, структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, устойчивость):  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$

#### Вариант 4

1. Комплексные соединения как кормовые добавки и лекарственные средства.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  
 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .
3. Дать полную характеристику комплексному соединению (название, получение, структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, устойчивость):  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .

#### Вариант 5

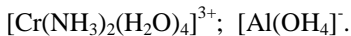
1. Теория кристаллического поля.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  
 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ;  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .
3. Дать полную характеристику комплексному соединению (название, получение, структура, первичная диссоциация, вторичная ступенчатая диссоциация, устойчивость):  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

#### Вариант 6

1. Понятие о комплексных соединениях. Природа химической связи в комплексных соединениях.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  
 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ;  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .
3. Дать полную характеристику комплексному соединению (название, получение, структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, устойчивость):  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

#### Вариант 7

1. Координационная теория Вернера.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:



3. Дать полную характеристику комплексному соединению (название, получение, структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, устойчивость):  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$

### Вариант 8

1. Структура комплексного соединения: комплексообразователь, лиганды (адденды), внутренняя и внешняя сфера, координационное число комплексообразователя.

2. Определить степень окисления комплексообразователя:

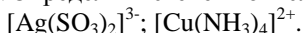


3. Дать полную характеристику комплексному соединению (название, получение, структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, устойчивость):  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$

### Вариант 9

1. Классификация комплексных соединений.

2. Определить степень окисления комплексообразователя:

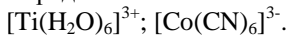


3. Дать полную характеристику комплексному соединению (название, получение, структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, устойчивость):  $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$

### Вариант 10

1. Номенклатура комплексных соединений.

2. Определить степень окисления комплексообразователя:



3. Дать полную характеристику комплексному соединению (название, получение, структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, устойчивость):  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

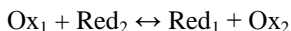
## Тема 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель:* формирование у студентов знаний об окислительно-восстановительных процессах, электродных потенциалах и ЭДС окислительно-восстановительных реакций (ОВР).

*Задачи:* изучить методы составления и направление протекания ОВР; иметь понятие об электродных потенциалах и гальванических элементах; знать условия самопроизвольного и равновесного протекания окислительно-восстановительных реакций.

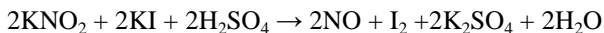
### Теоретический минимум

Окислительно-восстановительными реакциями являются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ. В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – окисления и восстановления, в которых соответственно участвуют восстановитель и окислитель. Окислителями называются вещества или частицы, принимающие электроны от других веществ или частиц — восстановителей. Окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют редокс-системой (редокс-парой). Для протекания окислительно-восстановительной реакции (редокс-реакции) необходимо наличие как минимум двух веществ, относящихся к разным редокс-системам. В общем виде реакции такого типа можно представить уравнением:

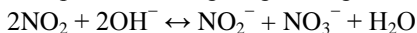


В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель ( $\text{Ox}_1$ ) превращается в сопряженный восстановитель ( $\text{Red}_1$ ), а восстановитель ( $\text{Red}_2$ ) — в сопряженный окислитель ( $\text{Ox}_2$ ).

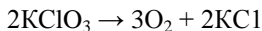
Характерным признаком редокс-реакций является изменение степеней окисления: степень окисления одного из атомов, входящих в состав окислителя, уменьшается, а одного из атомов, входящих в состав восстановителя, увеличивается. Например, в реакции, протекающей по уравнению



окислителем является нитрит калия ( $\text{N}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{N}^{2+}$ ), а восстановителем - иодид калия ( $\text{I}^- \rightarrow \text{I} + \text{e}^-$ ). Таким образом, в этом редокс-процессе участвуют две редокс-системы:  $\text{NO}_2^-/\text{NO}$  и  $\text{I}_2/\text{I}^-$ . Приведенное уравнение - пример межмолекулярных редокс-реакций, отличительной чертой которых является то, что атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных реагентов. Разновидностями редокс-реакций являются реакции диспропорционирования:



и внутримолекулярного окисления – восстановления:



В реакциях диспропорционирования одна часть атомов одного и того же вещества выступает в роли окислителя, а другая (в той же степени окисления) – в роли восстановителя. В реакциях внутримолекулярного окисления – восстановления атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной формульной единицы. Это могут быть атомы как одного элемента, но в разных степенях окисления, так и разных элементов.

Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной – только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т.е. способностью вступать в реакции, как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

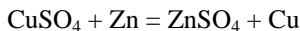
Количественной мерой окислительно-восстановительной способности данной сопряженной окислительно-восстановительной пары является величина ее электродного или окислительно-восстановительного потенциала  $\varphi$ , которая зависит от:

- природы окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- соотношения концентраций окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- температуры.

Устройство, состоящее из двух электродов, электролиты которых особым образом контактируют друг с другом, а металлические пластинки (или другие конструкционные материалы электродов) соединены проводником электричества, называется гальваническим элементом. Реально скачки потенциала возникают на всех границах раздела фаз, но гальванические элементы, используемые для измерения, состояются таким образом, чтобы вклад потенциалов, кроме тех, которые возникают в самих электродах, был сведен к минимуму. В этом случае электродвижущая сила  $E$  гальванического элемента рассчитывается как разница потенциалов электродов:

$$E = \varphi_{\text{I}} - \varphi_{\text{II}}$$

где  $\varphi_{\text{II}}$  - потенциал катода, т.е. электрода, на котором происходит восстановление;  $\varphi_{\text{I}}$  - потенциал анода, т.е. электрода, на котором происходит окисление. Электродвижущая сила, как и потенциалы, измеряется в вольтах. Разберём процессы, протекающие в так называемом медно-цинковом элементе (элементе Даниэля-Якоби). В нём используется одна из простейших окислительно-восстановительных реакций:



Более активный по ряду напряжений цинк вытесняет менее активную медь из её соли. В сокращённом ионном виде:

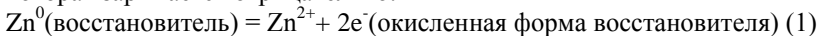
$\text{Cu}^{2+}$ (окислитель) +  $\text{Zn}^0$ (восстановитель) =  $\text{Cu}^0$  (восстановленная форма окислителя) +  $\text{Zn}^{2+}$ (окисленная форма восстановителя).

Данная ОВР легко протекает при погружении цинковой пластины в раствор медного купороса - пластина покрывается слоем меди.

Эту же реакцию легко осуществить и в гальваническом элементе. Чтобы медный купорос не мог напрямую реагировать с цинком, необходим сосуд с пористой перегородкой.

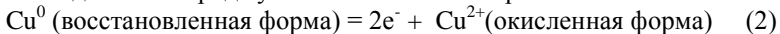
В левую половину поместим восстановитель (цинк) и нальём раствор любой не реагирующей с цинком соли для создания начальной электропроводности. Можно  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  и т. п. Так как при работе цинк будет растворяться, то будем считать для простоты, что в этой половине налит раствор  $\text{ZnSO}_4$ . В правую половину нальём раствор медного купороса (окислитель) и поместим для электрического контакта любой не реагирующий напрямую с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  электрод. Можно медный, серебряный, графитовый, платиновый и т. п. Для простоты будем считать электрод медным. В процессе работы на его поверхности будет выделяться медь; поэтому, если взять, к примеру, электрод из графита, то он всё равно превратится, по сути, в медный.

На цинковом электроде цинк будет переходить в раствор в виде  $\text{Zn}^{2+}$ , выделяющиеся электроны накапливаются на цинковой пластине, которая заряжается отрицательно:



Накопившийся на пластине отрицательный заряд будет притягивать ионы обратно и установится равновесие (1) между электронами и металлическим цинком в объёме электрода и ионами цинка в растворе. То есть первоначально ничтожно малое количество цинка перейдёт в раствор, пластина зарядится отрицательно и дальнейшее растворение прекратится.

На медном электроде установится похожее равновесие:



Но так как медь менее активный по сравнению с цинком металл, то она менее активно будет переходить в раствор и потенциал на медной пластине в состоянии равновесия будет менее отрицательным, чем на цинковом. Поэтому между медным и цинковым электродами возникнет разность потенциалов (электродвижущая сила).

$$E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,337\text{В} - (-0,763\text{В}) = + 1,100\text{В}$$

Следует отметить, что это напряжение будет наблюдаться только в стандартных условиях - при температуре 25°C и активной концентрации ионов меди и цинка в растворе по 1 моль/л.

Для условной записи гальванических элементов существует ряд правил.

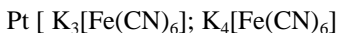
1. Справа записывается катод, слева - анод, иными словами, электроды записываются слева направо в порядке возрастания потенциала.

2. Вещества, входящие в состав одной фазы, записываются через запятую. При необходимости для растворенных веществ указывается концентрация, а для газообразных — парциальное давление. Например; платина, насыщенная водородом при 101 кПа - Pt, H<sub>2</sub> p = 101 кПа; серебро, покрытое слоем хлорида серебра, - Ag, AgCl; электролит, содержащий хлорид калия, - KCl, c(KCl) = 0,1 моль/л.

3. Границы раздела: проводник I рода - проводник II рода обозначается одной вертикальной чертой. Например, стандартный водородный электрод (платина, насыщенная водородом при 101 кПа, находящаяся в растворе, в котором поддерживается активность ионов водорода, равная 1:

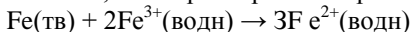


Редокс-электрод, состоящий из платины и раствора, содержащего гексацианоферрат(II) калия и гексацианоферрат(III) калия записывается так:



4. Контакт электролитов через солевой мостик, устраняющий диффузионный потенциал, обозначается двойной вертикальной чертой ||.

Гальванический элемент, в котором протекает реакция



имеет условную запись: Fe | Fe<sup>2+</sup> || Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> | Pt

При работе гальванического элемента электроны перемешаются от анода к катоду, в этом же направлении через солевой мостик перемешаются и катионы; анионы через солевой мостик перемешаются от катода к аноду. В отличие от электролитической ячейки, в которой электрический ток потребляется, в гальваническом элементе, в котором электрический ток образуется, знак катода «+», а знак анода «-».

В тех случаях, когда в процессе превращения окислителя или восстановителя участвуют ионы H<sup>+</sup> или OH<sup>-</sup>, φ зависит также и от pH раствора. Значение, которое принимает φ при стандартных условиях: концентрация всех компонентов, участвующих в реакции, включая ионы

воды  $H^+$  (в кислой среде) и  $OH^-$  (в щелочной среде), равна 1 моль/л, температура 298 К – называется *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом* и обозначается  $\varphi^\circ$ . Величина  $\varphi^\circ$  является количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств данной сопряженной окислительно-восстановительной пары при стандартных условиях.

Способа определения абсолютного значения потенциалов для сопряженных окислительно-восстановительных пар не существует. Поэтому пользуются относительными величинами, характеризующими потенциалы сопряженных пар относительно эталонной пары  $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2^0$ , потенциал которой при стандартных условиях принят условно равным нулю ( $\varphi^\circ(2H^+, H_2) = 0$ ).

Положительное значение  $\varphi^\circ$  имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны легче, чем катион водорода в эталонной паре. Отрицательное значение  $\varphi^\circ$  имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны труднее, чем  $H^+$  в эталонной паре. Следовательно, чем больше (т. е. положительнее) значение  $\varphi^\circ$  данной сопряженной окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражены ее окислительные свойства, а восстановительные свойства – соответственно слабее. Одной из самых простых редокс-систем является сочетание металла и водного раствора соли, образованной катионом этого металла, например  $FeCl_3/Fe$  или  $CuSO_4/Cu$ . При записи редокс-системы химическая природа системы указывается в виде дроби, причем окислитель обязательно записывается в числитель, а восстановитель – в знаменатель.

Потенциал, возникающий на границе раздела металл — раствор соли этого металла, называют электродным. В условиях, отличных от стандартных, величина  $\varphi$  рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi(M^{z+}/M) = \varphi^\circ(M^{z+}/M) + (RT/zF) \cdot \ln a(M^{z+}).$$

где  $\varphi^\circ$  – стандартный потенциал электродной реакции (при  $T = 298$  К и активности иона металла  $a_i = 1$ );  $z$  – число электронов, теряемых атомом металла при образовании катиона;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль). Величина потенциала в единицах СИ измеряется в вольтах (В).

Стандартные электродные потенциалы – табличные величины. Чем больше стандартный электродный потенциал, тем большей окислительной способностью характеризуется катион металла и тем меньшей восстановительной способностью обладает сам металл. Наоборот, чем меньше

стандартный электродный потенциал, тем меньше окислительная способность катиона металла и тем больше восстановительная способность металла.

Пример:  $\varphi^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ В}$ ;  $\varphi^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ . Ион серебра является достаточно сильным окислителем, а цинк — сильный восстановитель.

Количественной характеристикой редокс-систем, в которых и окислитель, и восстановитель находятся в растворенном состоянии, является редокс-потенциал. Для его вычисления используется следующая форма уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

где  $a(\text{Ox})$  и  $a(\text{Red})$  — активности окисленной и восстановленной форм соответственно;  $n$  — число электронов, принимающих участие в элементарном редокс-процессе;  $\varphi^{\circ}$  — стандартный редокс-потенциал (т.е. потенциал, измеренный при условии  $a(\text{Ox}) = a(\text{Red}) = 1$  и данной температуре).

В основе определения направления самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций лежит следующее правило: Окислительно-восстановительные реакции самопроизвольно протекают всегда в сторону превращения сильного окислителя в слабый сопряженный восстановитель или сильного восстановителя в слабый сопряженный окислитель. Сопоставляя потенциалы сопряженных пар, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, можно заранее определить направление, в котором будет самопроизвольно протекать та или иная реакция.

При взаимодействии двух сопряженных окислительно-восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет **более положительное** значение.

Пример. В реакционной смеси содержатся две сопряженные окислительно-восстановительные пары:  $\text{I}_2, \text{I}^-$ ,  $\varphi^{\circ} (\text{I}_2^0, \text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ ;  $\text{S}, \text{H}_2\text{S}$ ,  $(\varphi^{\circ} (\text{S}^0, \text{H}_2\text{S}^{-2}) = 0,17 \text{ В}$ . Так как первая пара содержит более сильный окислитель ( $\text{I}_2$ ), чем вторая пара ( $\text{S}$ ), то в стандартных условиях самопроизвольно пойдет реакция, в которой окислителем будет  $\text{I}_2$ , а восстановителем  $\text{H}_2\text{S}$ :  $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HI} + \text{S}$ .

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции можно также пользоваться величиной ее ЭДС.

ЭДС окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях ( $E^\circ$ ) численно равна разности стандартных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции:  $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{восст}}$ .

Условием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции является положительное значение ее ЭДС, т. е.  $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{восст}} > 0$

С учетом этого условия для самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции значение  $\varphi$  окислительно-восстановительной пары, выступающей окислителем, должно быть больше  $\varphi$  второй окислительно-восстановительной пары, играющей роль восстановителя в данной реакции. Если  $E^\circ = 0$ , то равновероятно протекание окислительно-восстановительной реакции, как в прямом, так и в обратном направлении, и это является условием возникновения химического равновесия для окислительно-восстановительного процесса. Количественной характеристикой протекания любых обратимых процессов является константа равновесия  $K$ , которая связана с изменением стандартной энергии Гиббса следующим соотношением:  $\Delta G^\circ = -2,3RT \lg K$ .

С другой стороны, изменение стандартной энергии Гиббса связано с ЭДС окислительно-восстановительной реакции соотношением;

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ$$

где  $F = 96\,500$  Кл/моль;  $z$ -число электронов, принимающих участие в элементарном процессе.

Из этих двух уравнений следует:  $E^\circ = (2,3RT \lg K)/(zF)$  или

$$\lg K = (zFE^\circ)/(2,3RT).$$

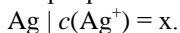
Пользуясь этими выражениями, можно рассчитать константу равновесия любой окислительно-восстановительной реакции, но реальное значение она будет иметь только для тех реакций, ЭДС которых менее 0,35 В, так как при больших ЭДС реакции рассматриваются как практически необратимые.

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе метаболизма любых организмов. В случае *аэробного метаболизма* основным окислителем является молекулярный кислород, поступающий в процессе дыхания, а восстановителем - органические соединения, поступающие с продуктами питания. При *анаэробном метаболизме* в его основе лежат преимущественно окислительно-восстановительные реакции, в которых и окислителями, и восстановителями являются органические соединения.

Измерение электродвижущих сил особым образом составляемых гальванических элементов лежит в основе одного из физико-химических методов анализа - потенциометрии. Потенциометрия – незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и др.) в биологических жидкостях (крови, спинномозговой жидкости и др.) и тканях организма.

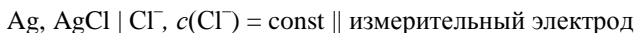
Гальванические элементы, используемые в потенциометрии, состоят из измерительного электрода и электрода сравнения. Измерительный электрод должен правильно и воспроизводимо отражать свойства раствора (в частности, активность ионов, концентрации веществ).

Ионно-металлический электрод, представляющий собой металл, опущенный в раствор соли этого металла, функционирует как измерительный электрод. Пример - серебряный электрод

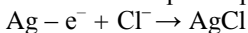


В силу многих причин (взаимодействие с водой, образование оксидных пленок и др.) не все металлы могут быть использованы для изготовления электродов, измеряющих активность их катионов. В этом случае часто используют мембранные электроды, способные давать потенциалы, зависящие от активности ограниченного числа ионов, а в некоторых случаях – только одного типа ионов. Такие электроды называют ионоселективными. Примером ионоселективного электрода является стеклянный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Электроды, приготовленные из специальных сортов стекла, могут быть селективны по отношению к ионам натрия, кальция, серебра и др.

Электроды сравнения должны иметь практически постоянный потенциал. Наиболее употребительными электродами сравнения являются каломельный и хлорсеребряный. Потенциалы этих электродов при разных значениях концентрации внутреннего электролита (0,1 моль/л, 1 моль/л, насыщенный раствор) и при разных температурах приводятся в справочниках. Хлорсеребряный электрод представляет собой покрытую слоем хлорида серебра серебряную проволоку, помещенную в раствор хлорида калия. Если в собранном гальваническом элементе измерительный электрод — катод, то хлорсеребряный электрод функционирует как анод:



В нем протекает полуреакция окисления, в ходе которой образующиеся ионы серебра связываются в малорастворимое соединение:

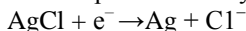


Этим предотвращается накопление ионов серебра сверх количества, определяемого растворимостью хлорида серебра в присутствии одноименного иона (постоянство концентрации ионов серебра очень важно, так как от нее зависит потенциал серебряной проволоки, т.е. электрода).

Если же измерительный электрод — анод, то хлорсеребряный электрод функционирует как катод:

измерительный электрод  $\parallel \text{Cl}^-$ ,  $c(\text{Cl}^-) = \text{const} \mid \text{Ag}, \text{AgCl}$

В нем протекает полуреакция восстановления



Очевидно, что постоянство потенциала хлорсеребряного электрода поддерживает совмещенное редокс-гетерогенное равновесие, а сам электрод можно рассматривать как редокс-гетерогенную буферную систему.

### ***Особенности окислительно-восстановительных процессов в организмах***

Биологическое значение ОВР с пространственным разделением окисления и восстановления. В митохондриях (органеллах, обеспечивающих клетки эукариот энергией в форме АТФ) происходит процесс, очень похожий на работу гальванического элемента. Внутри внутренней мембраны митохондрии находятся ферменты, ответственные за отщепление водорода от органических веществ и его окисление. На наружной стороне внутренней мембраны находятся ферменты, ответственные за восстановление кислорода. В толще мембраны находятся специализированные молекулы - передатчики электронов (цитохромы). В результате деятельности всей цепочки возникает напряжение между растворами снаружи и внутри мембраны, это напряжение приводит в действие ферменты синтеза АТФ, находящиеся в объёме внутренней мембраны. Во многих прокариотах подобный процесс идёт на внешней мембране клетки. Только при этом возникающее напряжение тратится не на синтез АТФ, а приводит в действие молекулярные моторы, ответственные за движение жгутиков и ресничек.

Все окислительно-восстановительные процессы, скорость и глубина которых контролируется организмом, совершаются в присутствии ферментов с общим названием *оксидоредуктазы*. В состав оксидоредуктаз всегда входят *кофакторы* или *коферменты*. Кофакторами являются катионы переходных металлов (обычно железо и медь, а иногда марганец и молибден), образующие с белком фермента комплексное соединение. Коферменты – сложные органические соединения, достаточно прочно связанные с белком фермента. Основная особенность кофакторов и коферментов заключается в их способности быть

и окислителем, и восстановителем, так как каждый из них может находиться в двух сопряженных формах: окисленной и восстановленной. Таким образом, оксидоредуктазы проявляют окислительно-восстановительные свойства за счет своих кофакторов или коферментов.

Особенностью биохимических реакций окисления-восстановления является их многоступенчатость: образование множества различных промежуточных продуктов. При этом все биохимические окислительно-восстановительные процессы: гликолиз,  $\beta$ - окисление жирных кислот, цикл Кребса, окислительное фосфорилирование и другие - включают много различных стадий, каждая из которых совершается под действием определенных ферментов. Все необходимые ферменты для каждой стадии данного процесса объединены за счет межмолекулярных связей в ансамбли с четкой пространственной организацией. Ансамбли ферментов, как правило, фиксируются на различных клеточных мембранах. В результате слаженного во времени и пространстве действия всех ферментов ансамбля химические превращения субстрата осуществляются постепенно, как на конвейере. При этом продукт реакции одной стадии является исходным соединением для следующей стадии. Ступенчатый механизм протекания реакций создает возможность функционального контроля образования веществ на каждой стадии. Тем самым организм предотвращает нежелательные для него изменения в процессе метаболизма, которые, если и возникают, то благодаря многоступенчатости процесса не резко, а плавно, постепенно. Вследствие ступенчатости становится более вероятной обратимость отдельных стадий. Это обеспечивает реакции, направленной в сторону равновесия, самопроизвольное протекание и способствует поддержанию окислительно-восстановительного гомеостаза в организме.

Одной из особенностей окислительно-восстановительных процессов в живых организмах, является то, что большинство из них протекает в нейтральной водной среде. Поэтому для характеристики окислительно-восстановительных свойств природных сопряженных пар вместо стандартных значений потенциалов  $\varphi^\circ$ , которые соответствуют  $\text{pH} = 0$  или  $\text{pH} = 14$  ( $\text{pOH} = 0$ ), используют нормальные значения восстановительных потенциалов  $\varphi_0$ , измеренные при 1 М концентрации компонентов и при  $\text{pH} = 7,0$ . При этих условиях значение потенциала водородного электрода  $\varphi^\circ(2\text{H}^+, \text{H}_2) = -0,42\text{В}$ , а соотношение между значениями нормального и стандартного восстано-

тельных потенциалов соединения выражается уравнением:  $\varphi_0 = \varphi^\circ - 0,42$ . Все природные сопряженные окислительно-восстановительные пары имеют потенциалы в области значений  $-0,42 \pm +0,82\text{В}$ , характеризующих электрохимическую устойчивость воды. При потенциале ниже  $-0,42\text{В}$  начинается восстановление воды с образованием молекулярного водорода, а при потенциале выше  $+0,82\text{В}$  происходит окисление воды с образованием молекулярного кислорода.

Реакции биологического окисления являются экзэргоническими и служат источниками энергии, необходимой для различных жизненных процессов. Поэтому многие реакции биологического окисления сопряжены с фосфорилированием АДФ с образованием АТФ, в результате происходит аккумулялирование энергии окислительно-восстановительных реакций в организме. В то же время в организме некоторые реакции окисления сопряжены с реакциями восстановления, которые эндэргоничны.

## Экспериментальная часть

### Лабораторная работа 8

#### *Окислительно-восстановительные реакции*

**Цель работы.** Практически ознакомиться с наиболее распространенными окислителями и восстановителями и с различными типами окислительно-восстановительных реакций.

**Оборудование и материалы.** алюминиевая фольга или пластинки (цинковая, железная, можно гвоздь); порошок  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ; растворы: йода; серной кислоты ( $c_{\text{ЭКВ}}=2\text{моль/л}$ ),  $\text{HNO}_3$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=2\text{моль/л}$ ,  $\rho=1,52\text{г/см}^3$ ),  $\text{KMnO}_4$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5\text{моль/л}$ );  $\text{KOH}$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=2\text{моль/л}$ );  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5\text{моль/л}$ ),  $\text{NaNO}_2$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5\text{моль/л}$ ),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5\text{моль/л}$ );  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5\text{моль/л}$ );  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5\text{моль/л}$ );  $\text{NaBiO}_3$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5\text{моль/л}$ );  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5\text{моль/л}$ ),  $\text{CuSO}_4$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5\text{моль/л}$ );  $\text{HNO}_3$  (1:1);  $\text{KI}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; хлорной воды.

**Ход работы.** Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

Наиболее часто в качестве окислителей выступают  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  и ее соли,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$  и других благородных металлов и т. д. В качестве восстановителей чаще всего выступают атомы металлов, водород,  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и ее соли,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,

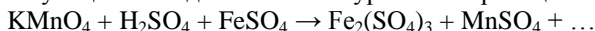
$\text{NH}_2\text{OH}$  и др. Вещества, у которых атомы находятся в промежуточной степени окисления, могут выступать в зависимости от условий, как в роли окислителей, так и в роли восстановителей (например,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{S}$  и др.).

**Опыт 1. Восстановление ионов меди металлическим железом.** В фарфоровую чашку или пробирку налить 3-5 мл раствора  $\text{CuSO}_4$  и погрузить туда на несколько минут очищенный наждачной бумагой железный гвоздь или железную проволоку. Сделать соответствующий вывод и написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах. Будет ли самопроизвольно протекать эта реакция?

**Опыт 2. Окисление ионов йода хлорной водой.** В пробирку налить 2-3 мл раствора  $\text{KI}$ , по каплям прибавить хлорную воду и наблюдать за происходящей реакцией. Затем содержимое пробирки разбавить водой до образования желтой окраски и прибавить несколько капель раствора крахмала. Сделать соответствующий вывод и написать уравнение реакции между  $\text{KI}$  и  $\text{Cl}_2$  в молекулярной и ионной формах. Будет ли самопроизвольно протекать эта реакция?

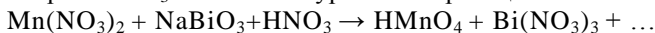
**Опыт 3. Восстановление йода до йодид-ионов сульфитом натрия.** В пробирку налить 1-2 мл раствора йода и прибавлять до обесцвечивания раствора свежеприготовленный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Сделать соответствующий вывод и закончить уравнение реакции  $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

**Опыт 4. Окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ионами  $\text{MnO}_4^-$ .** Налить в пробирку 1-2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  и столько же  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем по каплям приливать раствор  $\text{FeSO}_4$  полного обесцвечивания раствора. Сделать соответствующий вывод и закончить уравнение реакции



**Опыт 5. Окисление ионов  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ .** 1. Внести в пробирку 1-2 капли  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , добавить на кончике шпателя немного  $\text{PbO}_2$ , прилить 2-3 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) и осторожно при перемешивании нагреть жидкость до кипения. Дать раствору отстояться. На основании изменения окраски сделать соответствующий вывод. Закончить уравнение реакции  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \dots$

2. Окисление  $\text{Mn}^{2+}$  можно провести висмутатом натрия  $\text{NaBiO}_3$ . Оно удобно тем, что не требует подогревания. Опыт провести аналогично предыдущему, а вместо  $\text{PbO}_2$  прибавить без подогревания раствора  $\text{NaBiO}_3$ . Закончить уравнение реакции



**Опыт 7. Влияние реакции среды на восстановление 1.** В пробирку налить 1-2 мл  $\text{KMnO}_4$ , 1-2 мл концентрированного раствора  $\text{KOH}$

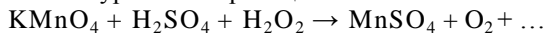
и по каплям приливать свежеприготовленный раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  до перехода малиновой окраски в зеленую. Закончить уравнение реакции.  $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$

2. В пробирку налить 1-2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , 1-2 мл воды и по каплям прибавлять раствор  $\text{NaNO}_2$  до образования темно-коричневого осадка. Закончить уравнение реакции  $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$

3. В пробирку налить 1-2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , 1-2 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по каплям приливать до обесцвечивания раствор  $\text{NaNO}_2$ . Закончить уравнение реакции  $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$

**Опыт 8. Восстановительные свойства пероксида водорода в кислой среде.** 1. Насыпать в пробирку шпателем порошок  $\text{MnO}_2$ , налить раствор  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции (проба лакмусовой бумажкой) и по каплям прибавить  $\text{H}_2\text{O}_2$  до растворения осадка. Закончить уравнение реакции  $\text{MnO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \dots$

2. В пробирку налить 1-2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , 1-2 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по каплям прибавлять  $\text{H}_2\text{O}_2$  до обесцвечивания раствора. Закончить уравнение реакции



### Методика выполнения блочно-модульных заданий

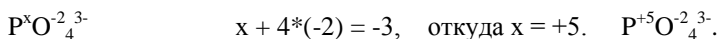
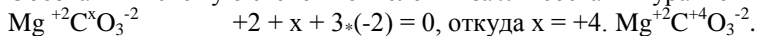
**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по лекциям и учебным пособиям.

**Задание 2.** Определить степени окисления элементов в соединениях  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ .

Ответ. Степень окисления – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов.

В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а в ионе – заряду иона.

Обозначим искомую степень окисления за  $x$  и составим уравнения.



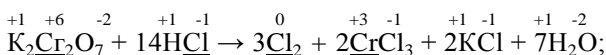
**Задание 3.** При составлении ОВР в настоящее время используются два метода подбора коэффициентов: метод электронного баланса и электронно-ионный метод или метод полуреакций. В обоих случаях исходят из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для подбора коэффициентов методом электронного

баланса составляют схему реакции, определяют элементы, изменившие степень окисления, и составляют отдельные схемы электронного баланса для процессов окисления и восстановления. Те наименьшие числа, на которые необходимо умножить обе схемы, чтобы уравнивать число отданных и присоединенных электронов, и будут коэффициентами при окислителе и восстановителе. Затем подбирают коэффициенты для других веществ, участвующих в реакции. Студент сам выбирает метод подбора коэффициентов.

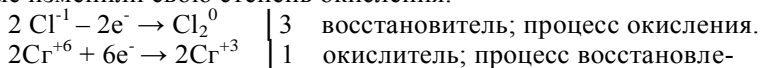
*Метод электронного баланса.*

Пример. а) Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.

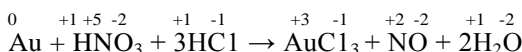


ния.

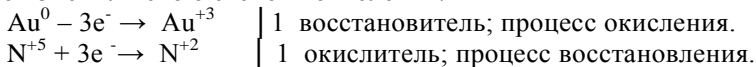
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – окислитель, восстанавливается.  $\text{HCl}$  – восстановитель, окисляется

б) Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.

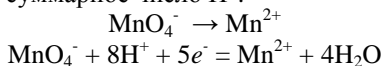


$\text{Au}$  – восстановитель, окисляется.  $\text{HNO}_3$  – окислитель, восстанавливается.

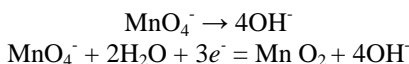
*Электронно-ионный метод или метод полуреакций.*

В этом методе степени окисления элементов не определяют. Электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворах нет ионов  $\text{C}^{+3}$ , но есть ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . слабые электролиты, газы и нерастворимые вещества записываются в молекулярном виде. При составлении ионного уравнения для каждой полуреакции надо учитывать количество атомов кислорода и водорода в исходных веществах и продуктов реакции и их уравнивать по правилам конкретной среды.

Уравнивание в кислой среде: там, где не хватает кислорода, прибавляем H<sub>2</sub>O (столько, сколько надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем суммарное число H<sup>+</sup>.



Уравнивание в щелочной среде: в той части, где не хватает кислорода прибавляем OH<sup>-</sup> (в 2 раза больше, чем надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем H<sub>2</sub>O (в 2 раза меньше, чем группа OH<sup>-</sup>).

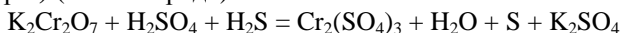


При протекании реакции в кислой среде в полуреакции могут быть только молекулы воды и H<sup>+</sup>-ионы; в щелочной среде – только молекулы воды и OH<sup>-</sup> ионы; в нейтральной – только молекулы воды.

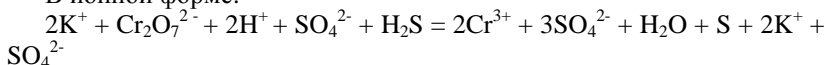
Таблица 2/ **Баланс атомов кислорода и водорода в окислительно-восстановительных реакциях**

Левая часть полуреакции	Среда	В левую часть добавить на 1 атом O	В правую часть добавить
Недостаток O	pH ≤ 7	H <sub>2</sub> O	2H <sup>+</sup>
Избыток O	pH > 7	2OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
	pH < 7	2H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
	pH ≥ 7	H <sub>2</sub> O	2OH <sup>-</sup>

Пример а) (кислая среда)

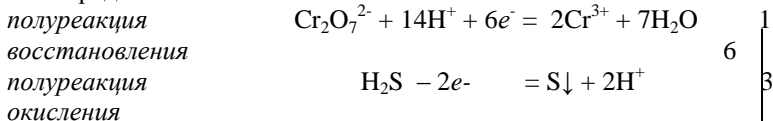


В ионной форме:



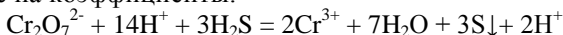
(здесь Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> – окислитель, H<sup>+</sup> – кислая среда, H<sub>2</sub>S – восстановитель).

Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирая дополнительные множители с учётом правила среды:

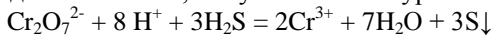


Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

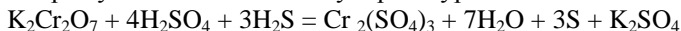
Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.



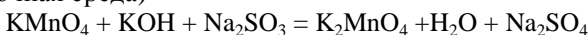
Сократив подобные члены, получим ионное уравнение



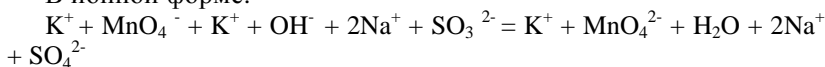
по которому составляют молекулярное уравнение.



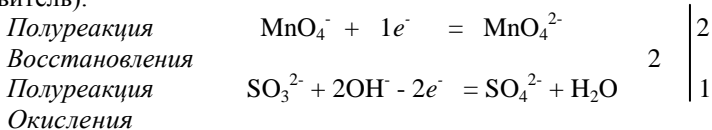
**б)** (щелочная среда)



В ионной форме:

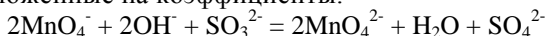


(здесь  $\text{MnO}_4^-$  – окислитель,  $\text{OH}^-$  – щелочная среда,  $\text{SO}_3^{2-}$  – восстановитель).



Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.



Получили ионное уравнение, по которому составляют молекулярное.  $2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

**Задание 4.** Вычислить электродный потенциал цинка, погружённого в раствор  $\text{ZnSO}_4$  с концентрацией ионов  $\text{Zn}^{2+}$ , равной: а) 0,1 моль/л; б) 0,01 моль/л; в) 0,001 моль/л.

Решение: Значение электродного потенциала можно рассчитать по уравнению Нернста:

$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$ , где n – число электронов (n=2);

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}.$$

а)  $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1$  моль/л. Подставив значения, получим

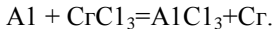
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 + 0,059/2 \cdot \lg 0,1 = -0,76 - 0,0295 = -0,7895\text{В}.$$

б)  $C_{Zn^{2+}} = 0,01$  моль/л. Подставив значения, получим  
 $\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,76 + 0,059/2 \cdot \lg 0,01 = -0,76 - 0,059 = -0,819$ В.

в)  $C_{Zn^{2+}} = 0,001$  моль/л. Подставив значения, получим  
 $\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,76 + 0,059/2 \cdot \lg 0,001 = -0,76 - 0,0885 = -0,8485$ В.

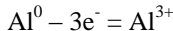
Ответ: а)  $\approx -0,789$  В; б)  $\approx -0,819$  В; в)  $\approx -0,847$  В.

**Задание 5.** В гальваническом элементе протекает реакция

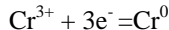


$\Delta G^\circ$  этой реакции равно  $-277,4$  кДж/моль. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

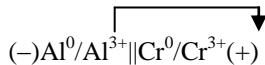
Решение. Составим гальванический элемент, работающий по этой реакции. Происходит окисление атомов алюминия



и восстановление ионов хрома:



В гальваническом элементе отрицательным будет алюминиевый электрод, а положительный – хромовый. Схема гальванического элемента:



Пользуясь таблицей стандартных электронных потенциалов (см. прилож.1), определим ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi_{ок}^0 - \varphi_{вос}^0 = \varphi_{Cr^{3+}/Cr^0}^0 - \varphi_{Al^{3+}/Al^0}^0 = -0,744 - (-1,662) = 0,918$$
В

Изменение энергии Гиббса  $\Delta G_{298}^0$  с ЭДС элемента связано соотношением

$$\Delta G_{298}^0 = -nFE$$

где  $n$  – число электронов, принимающих участие в реакции;  $F$  – постоянная Фарадея ( $9,65 \cdot 10^4$  Кл/моль);  $E$  – ЭДС гальванического элемента. Следовательно

$$\Delta G_{298}^0 = -277400 \text{ Дж} = -3 \cdot 96500 \cdot E$$

$$E = 0,958$$
В

Так как  $\Delta G_{298}^0 < 0$ , то данную реакцию можно осуществить в гальваническом элементе. Реакция в направлении 1 протекает самопроизвольно.

Ответ:  $E = 0,958$  В.

### Вариант 1

1. Основные понятия: степень окисления и валентность атома элемента в соединениях, процессы окисления и восстановления. Важнейшие окислители и восстановители.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_2$ .
3. Решить ОВР методом электронного баланса или методом полуреакций (электронно-ионным):
  - а)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
  - б)  $\text{Zn} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4. Вычислить электродный потенциал цинка, погружённого в раствор  $\text{ZnSO}_4$  с концентрацией ионов  $\text{Zn}^{2+}$  0,0001 моль/л ( $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$ ).

### Вариант 2

1. Типы окислительно-восстановительных реакций. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HNO}_3$ .
3. Решить ОВР методом электронного баланса или методом полуреакций (электронно-ионным):
  - а)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
  - б)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
4. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов и  $\Delta G_{298}^0$  укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить следующую реакцию:  $\text{Fe}^0 + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^0$  ( $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$ ,  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40\text{В}$ ).

### Вариант 3

1. Факторы, влияющие на протекание ОВР: концентрация реагента, температура, катализатор, характер среды.
2. Определить степени окисления элементов соединениях:  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
3. Решить ОВР методом электронного баланса или методом полуреакций (электронно-ионным):
  - а)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3_{\text{конц.}} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - б)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

4. Определить ЭДС гальванической цепи:  $\text{Fe}/0,1\text{MFeSO}_4 \parallel 0,01\text{N NaOH}/\text{H}_2, \text{Pt}$ ; Степень электролитической диссоциации  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{NaOH}$  соответственно равны 60 и 100%. ( $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44\text{В}$   $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0\text{В}$ ).

#### Вариант 4

1. Понятие о гальваническом элементе. Электрические потенциалы: стандартный электродный потенциал и водородный электрод; стандартный окислительно-восстановительный потенциал.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{K}_2\text{MnO}_4$ .
3. Решить ОВР методом электронного баланса или методом полуреакций (электронно-ионным):
  - a)  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
  - б)  $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3$ .
4. Определить значение электродного потенциала меди, погружённой в 0,0005 М раствор  $\text{CuSO}_4$  ( $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34\text{В}$ )

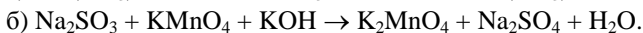
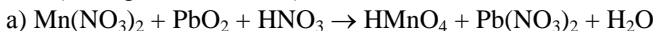
#### Вариант 5

1. Уравнение Нернста. Направление, протекание окислительно-восстановительных реакций.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{KMnO}_4, \text{NO}_2^-, \text{MnCl}_2, \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{S}$ .
3. Решить ОВР методом электронного баланса или методом полуреакций (электронно-ионным):
  - a)  $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
  - б)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
4. Вычислить электродный потенциал цинка, погружённого в раствор  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией ионов  $\text{Zn}^{2+}$  0,01 моль/л ( $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,76\text{В}$ .) Концентрация ацетат- и пируват-ионов в системе равны между собой; чему станет равным редокс-потенциал этой биологической редокс-системы при pH 4? T = 298 K.

#### Вариант 6

1. Взаимосвязь ЭДС реакции со свободной энергией Гиббса.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{NO}, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{H}_2\text{O}_2, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{NH}_4^+$ .

3. Решить ОВР методом электронного баланса или методом полуреакций (электронно-ионным):



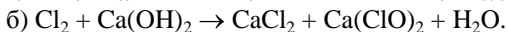
4. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов и  $\Delta G^\circ_{298}$ , укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить следующую реакцию:  $\text{Fe}^0 + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^0$  ( $\varphi^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0,44\text{В}$ ,  $\varphi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = 0,76\text{В}$ .)

### Вариант 7

1. Электрические потенциалы: стандартный электродный потенциал и водородный электрод; стандартный окислительно-восстановительный потенциал; диффузионный потенциал; мембранный потенциал.

2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MnO}_2$ .

3. Решить ОВР методом электронного баланса или методом полуреакций (электронно-ионным):



4. Определить ЭДС гальванической цепи:  $\text{Fe}/0,01\text{MFeSO}_4 \parallel 0,1\text{н NaOH}/\text{H}_2, \text{Pt}$ ;

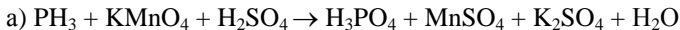
Степень электролитической диссоциации  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{NaOH}$  соответственно равны 70 и 100%. ( $\varphi^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0,44\text{В}$   $\varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{В}$ )

### Вариант 8

1. Типы окислительно-восстановительных реакций. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

3. Решить ОВР методом электронного баланса или методом полуреакций (электронно-ионным):



4. Определить значение электродного потенциала железа, погружённого в 0,005 М раствор  $\text{FeSO}_4$  ( $\varphi^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0,44\text{В}$ ).

## Вариант 9

1. Основные понятия: степень окисления и валентность атома элемента в соединениях, процессы окисления и восстановления. Важнейшие окислители и восстановители.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .
3. Решить ОВР методом электронного баланса или методом полуреакций (электронно-ионным):
  - а)  $\text{KClO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
  - б)  $\text{NaNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов и  $\Delta G_{298}^\circ$ , укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить следующую реакцию:  $\text{Fe}^0 + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cd}^0$  ( $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0}^\circ = -0,036\text{В}$ ,  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0}^\circ = -0,40\text{В}$ )

## Вариант 10

1. Факторы, влияющие на протекание ОВР: концентрация реагента, температура, катализатор, характер среды.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CO}$ .
3. Решить ОВР методом электронного баланса или методом полуреакций (электронно-ионным):
  - а)  $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
  - б)  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
4. Определить ЭДС гальванической цепи:  $\text{Cu}/0,1\text{M}\text{CuSO}_4 \parallel 0,01\text{N}\text{NaOH}/\text{H}_2, \text{Pt}$ . Степень электролитической диссоциации  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{NaOH}$  соответственно равны 60 и 100%. ( $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^\circ = +0,34\text{В}$ ;  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0\text{В}$ )

## Тема 7. РАСТВОРЫ: СОСТАВ И КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

*Цель:* получение студентами знаний о механизме процессов растворения, коллигативных свойствах и способах выражения состава растворов; знать особенности растворов сильных и слабых электролитов.

*Задачи:* усвоить основные понятия и свойства растворов, а также уметь применять законы Рауля и Вант Гоффа при оценке

коллигативных свойств растворов.

### Теоретический минимум

В основном реакции в природе происходят в растворах, которые имеют различный состав и структуру. Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов – это однородность и устойчивость во времени.

Истинные растворы – гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворённого вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из 2-х и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основным растворителем – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные;
- жидкие;
- твёрдые.

По качественному составу растворы подразделяются на:

- концентрированные, разбавленные;
- насыщенные (равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка);
- перенасыщенные (растворённое вещество выпадает в осадок);
- ненасыщенные (вещество ещё может раствориться).

**Растворимость** – это способность веществ растворяться друг в друге, количественно характеризуется коэффициентом растворимости ( $k$  или  $p$ ) – это масса растворённого вещества, приходящаяся на 100 или 1000г растворителя, в насыщенном растворе – при определённой температуре.

Растворение начинается с того, что молекулы растворителя «прокладывают себе путь» между молекулами растворяемого вещества. Это может происходить только в том случае, если силы притяжения между молекулами растворителя, с одной стороны, растворителя и растворяемого вещества – с другой, примерно одинаковы. Отсюда следует правило растворимости: *подобное растворяется в подобном* (имеется в виду «подобное») по полярно-

сти). Вода и бензин не смешиваются, поскольку полярные молекулы воды сильно притягиваются друг к другу, и молекулы углеводорода не могут проникнуть между ними. В то же время бензин легко смешивается с тетрахлоридом углерода, причем и тот, и другой служат хорошими растворителями для многих нерастворимых в воде неполярных веществ, таких, как жиры или парафины. Вода, в свою очередь, растворяет большинство ионных веществ, например, поваренную соль или питьевую соду (гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ ), а также полярные неионные соединения, такие, как спирт, сахар (молекула которого содержит множество ОН-групп), крахмал и витамин С. Ни одно из этих веществ не растворяется ни в бензине, ни в других углеводородах.

При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т.е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя (в уравнении это не отражено), так что, например, ионы натрия находятся в виде  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ . Хорошо растворимый в воде газ хлороводород тоже диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы.

Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Менее полярные соединения (спирты или сахара и т.п.) в воде почти не диссоциируют.

Иногда вещество начинает растворяться в результате химической реакции, которая изменяет его свойства. Так, мрамор (или известняк  $\text{CaCO}_3$ ) в чистой воде практически нерастворим, но растворяется в воде подкисленной.

Молекулы некоторых твердых веществ настолько прочно связаны друг с другом, что эти вещества не растворяются ни в одном растворителе, за исключением тех, с которыми взаимодействуют химически. В качестве примеров можно привести алмаз, графит, стекло и песок.

Растворимость жидкостей и твердых веществ обычно увеличивается при повышении температуры, поскольку при этом возрастает энергия движения (кинетическая энергия) молекул и уменьшается их взаимное притяжение. Изменение давления мало влияет на растворимость, так как объем при растворении меняется незначительно. Гораздо больше давление влияет на растворимость газов. Газ лучше растворяется при увеличении давления, под действием

которого часть его молекул переходит в раствор. При повышении температуры растворимость газов снижается – кинетическая энергия молекул возрастает, они быстрее движутся и легче «вырываются» из растворителя.

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

**Концентрация** – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

**Массовая доля вещества ( $\omega$ )** – отношение массы данного вещества  $m(x)$  в растворе к массе всего раствора  $m$ :  $\omega(x) = m(x) / m(p-ra)$ .

Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

**Объемная доля вещества ( $\varphi$ )** выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси.

$$\varphi(x) = V(x) / V(p-ra).$$

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты 10°), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

**Молярная доля растворённого вещества ( $\chi$ )** численно равна отношению химического количества растворённого вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси.

$$\chi(x) = n(x) / \sum n_i.$$

**Молярная концентрация  $C(x)$**  показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(x) = n(x) / V(p-ra).$$

Так, децимолярный (сокращенно 0,1 М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 л раствора.

**Моляльность раствора ( $b$ )** – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Так, 0,1-моляльный раствор хлорида

натрия в воде содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1000 г H<sub>2</sub>O. Эта единица используется реже, чем молярность.

$$b(x) = n(x)/m(p\text{-ля}).$$

**Молярная концентрация эквивалента  $C(1/z(x))$**  (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p\text{-ра}).$$

Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода H<sup>+</sup>.

При изучении общих свойств растворов необходимо обратить особое внимание на осмотическое давление, давление пара раствора, замерзание и кипение растворов, отметив значение этих закономерностей в природе.

Коллигативные свойства – это свойства вещества, которые не зависят от природы, а зависят только от концентрации веществ (частиц) в растворе:

- диффузия;
- осмотическое давление;
- температура замерзания;
- температура кипения;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором.

*Диффузия* – это самопроизвольный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя по градиенту концентрации растворенного вещества, приводящий к выравниванию концентраций частиц и их скоростей. Причина: стремление системы к максимальной энтропии. Несмотря на хаотический характер теплового движения частиц в системе, диффузия частиц как результат этого движения всегда направлена от большей концентрации к меньшей. Направленный характер диффузия имеет до тех пор, пока есть различия в концентрации частиц в отдельных частях системы. После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях. Скорость диффузии прямо пропорциональна температуре и разности концентраций по обе стороны поверхности, через которую осуществляется диффузия. В то же время скорость диффузии обратно пропорциональна вязкости среды и размеру частиц.

Рассмотрим случай, когда на пути диффузии частиц растворенного вещества и растворителя находится мембрана с избирательной прони-

цаемостью, через которую свободно проходят молекулы растворителя, а молекулы растворенного вещества практически не проходят. Лучшей избирательной проницаемостью обладают мембраны, изготовленные из природных тканей животного и растительного происхождения (стенки кишок и мочевого пузыря, различные растительные ткани).

*Осмозом* называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В начальный момент при осмосе скорости диффузии молекул растворителя через мембрану от растворителя к раствору ( $v_{р-ля}$ ) и от раствора к растворителю ( $v_{р-ля}$ ) будут различными ( $v_{р-ля} > v_{р-ля}$ ) вследствие:

- неодинаковой концентрации растворителя в разделенных частях системы  $c^I_{р-ля} > c^{II}_{р-ля}$ ;

- большей площади поверхности мембраны, свободной от частиц растворенного вещества со стороны чистого растворителя, в чем со стороны раствора  $s$ , где часть поверхности мембраны занята частицами растворенного вещества, т. е.  $s^I > s^{II}$ ;

- большей подвижности молекул растворителя в чистом растворителе, чем в растворе, где есть межмолекулярное взаимодействие между веществом и растворителем, уменьшающее подвижность молекул растворителя.

Из-за этих различий через некоторое время, вследствие уменьшения разности концентрации растворителя в разделенных частях системы и появления избыточного гидростатического давления со стороны раствора, скорости диффузии растворителя будут изменяться по-разному:  $v_{р-ля}$  – уменьшаться, а  $v_{р-ля}$  – увеличиваться. Это обстоятельство обязательно приведет к наступлению в системе состояния динамического физико-химического равновесия, характеризующегося равенством скоростей диффузии молекул растворителя через мембрану  $v_{р-ля} = v_{р-ля}$ .

Осмотическим давлением ( $\pi$ ) называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В. Пфеффер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов, установили, что оно подчиняется объединенному газовому закону Менделеева - Клапейрона:  $\pi = cRT$ , где  $c$  - молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Из этого уравнения видно, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа частиц в растворе и от температуры. Однако это уравнение справедливо только для растворов, в которых отсутствует взаимодействие частиц, т. е. для идеальных растворов. В реальных растворах имеют место межмолекулярные взаимодействия между молекулами вещества и растворителя, которые могут приводить или к диссоциации молекул растворенного вещества на ионы, или к ассоциации молекул растворенного вещества с образованием из них ассоциатов. Диссоциация молекул вещества в водном растворе характерна для электролитов. В результате диссоциации число частиц в растворе увеличивается. Ассоциация наблюдается, если молекулы вещества лучше взаимодействуют между собой, чем с молекулами растворителя. В результате ассоциации число частиц в растворе уменьшается.

Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать *изотонический коэффициент*  $i$ . Для молекул растворенного вещества физический смысл изотонического коэффициента:

$$i = \frac{\text{число частиц растворенного вещества}}{\text{число частиц исходного вещества}}$$

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации,  $i = 1$ .

Для водных растворов электролитов вследствие диссоциации  $i > 1$ , причем максимальное его значение ( $i_{\max}$ ) для данного электролита равно числу ионов в его молекуле. Для растворов, в которых вещество находится в виде ассоциатов,  $i < 1$ , что характерно для коллоидных растворов. Для растворов белков и высокомолекулярных веществ величина  $i$  зависит от концентрации и природы этих веществ.

С учетом межмолекулярных взаимодействий осмотическое давление для реальных растворов равно:

$$\pi = icRT, \text{ причем } \begin{array}{l} i > 1 \text{ для электролитов} \\ i = 1 \text{ для неэлектролитов} \\ i < 1 \text{ для ассоциатов} \end{array}$$

Это уравнение правильно отражает наблюдаемое в эксперименте осмотическое давление растворов с одинаковой массовой долей вещества, но с различной природой и состоянием растворенного вещества.

При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц вещества больше, а концентрация растворителя меньше. Другими словами, в результате осмоса происходит всасывание растворителя в ту часть си-

стемы, где концентрация частиц вещества больше. Если осмотическое давление у растворов одинаковое, то они называются изотоническими и между ними происходит подлинно равновесный обмен растворителем. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением гипертоническим раствором называется тот, у которого осмотическое давление больше, а гипотоническим – раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор всасывает растворитель из гипотонического раствора, стремясь выровнять концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами.

Осмотическая ячейка – это система, отделенная от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью. Все клетки живых существ являются осмотическими ячейками, которые способны всасывать растворитель из окружающей среды, или, наоборот, его отдавать в зависимости от концентраций растворов, разделенных мембраной.

*Эндоосмос* – движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие эндоосмоса:  $c_{\text{нар}} < c_{\text{вн}}$ , ( $\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}$ ), где  $c_{\text{нар}}$  и  $c_{\text{вн}}$  – концентрации вещества в наружном растворе ячейки и во внутреннем растворе;  $\pi_{\text{нар}}$  и  $\pi_{\text{вн}}$  – осмотические давления соответствующих растворов. В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит набухание клетки с появлением напряженного состояния клетки называемого *тургор*. В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

Если разница в концентрациях наружного и внутреннего раствора достаточно велика, а прочность оболочки клетки небольшая, то эндоосмос приводит к разрушению клеточной мембраны и *лизису* клетки. Именно эндоосмос является причиной *гемолиза* эритроцитов крови с выделением гемоглобина в плазму. Эндоосмос происходит, если клетка оказывается в гипотоническом растворе.

*Экзоосмос* – движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие экзоосмоса:  $c_{\text{нар}} > c_{\text{вн}}$  ( $\pi_{\text{нар}} > \pi_{\text{вн}}$ ).

В результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое *плазмолизом*. Экзоосмос имеет место, если клетка оказывается в гипертонической среде. Явление экзоосмоса наблюдается, например, при посыпании ягод или фруктов сахаром, а овощей, мяса или рыбы – солью. При этом происходит консервирование продуктов пи-

тания благодаря уничтожению микроорганизмов вследствие их плазмолиза.

При приготовлении физиологических растворов необходимо учитывать их осмотические свойства, поэтому их концентрацию выражают через *осмолярную концентрацию (осмолярность)*.

*Осмолярная концентрация* – суммарное молярное количество всех кинетически активных, т. е. способных к самостоятельному движению частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы. Осмолярная концентрация раствора связана с его молярной концентрацией через изотонический коэффициент  $c_{осм} = ic(X)$ .

Особенностью высших животных и человека является постоянство осмотического давления во многих физиологических системах и прежде всего в системе кровообращения. Постоянство осмотического давления называется *изоосмией*. Осмотическое давление человека довольно постоянно и составляет 740–780кПа (7,4–7,8атм) при 37°C. Оно обусловлено главным образом присутствием в крови катионов и анионов неорганических солей и в меньшей степени – наличием коллоидных частиц и белков. Присутствие в плазме крови форменных элементов (эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов и кровяных пластинок) почти не влияет на осмотическое давление. Постоянство осмотического давления в крови регулируется выделением паров воды при дыхании, работой почек, выделением пота и т. д.

Осмотическое давление крови, создаваемое за счет белков плазмы крови, называемое *онкотическим давлением*, хотя и составляет величину порядка 2,5–4,0 кПа, но играет исключительно важную роль в обмене водой между кровью и тканями, в распределении ее между сосудистым руслом и внесосудистым пространством.

*Онкотическое давление* – это осмотическое давление, создаваемое за счет наличия белков в биожидкостях организма. Онкотическое давление крови составляет 0,5 % суммарного осмотического давления плазмы крови, но его величина соизмерима с гидростатическим давлением в кровеносной системе. Гидростатическое давление крови падает от артериальной части кровеносной системы к венозной. Если в артериальной части капилляров гидростатическое давление больше онкотического давления, то в венозной - меньше. Это обеспечивает перемещение воды из артериальных капилляров в межклеточную жидкость тканей, а венозные капилляры, наоборот, втягивают меж-

клеточную жидкость. Причем интенсивность такого переноса воды прямо пропорциональна разности между  $p_{\text{гидр}}$  и  $\pi_{\text{онк}}$ .

При понижении онкотического давления крови, которое наблюдается при гипопротеемии (понижение содержания белка в плазме), вызванной голоданием, нарушением пищеварения или выделением белка с мочой при болезни почек, указанное соотношение давлений  $p_{\text{гидр}}$  и  $\pi_{\text{онк}}$  нарушается. Это приводит к перераспределению жидкости в сторону тканей, и в результате возникают *онкотические отеки* ("голодные" или "почечные"). Начальная стадия гемолиза происходит при местном снижении осмотического давления до 360–400 кПа (3,5–3,9 ат), а полный гемолиз – при 260–300 кПа (2,5–3,0).

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают обратимые взаимные превращения. Положения этих фазовых равновесий зависят от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парообразное и твёрдое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Обозначив температуру замерзания растворителя через  $t_0$ , а раствора через  $t_1$ , найдем относительное понижение температуры замерзания раствора  $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$ . На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально его моляльной концентрации:  $\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m$ , где  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/1000г растворителя. Криоскопическая константа ( $K$ ) – величина, показывающая, на сколько градусов одномоляльный раствор данного неэлектролита замерзает ниже, чем чистый растворитель. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды  $K=1,86^\circ\text{C}$ , для бензола –  $5,12^\circ\text{C}$ , для нитробензола –  $6,9^\circ\text{C}$  и т. д. Метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называют криоскопическим методом. Методом криоскопии можно определять молекулярные массы растворенных веществ неэлектролитов.

Из уравнения Рауля следует, что определение молярной массы растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению  $t_{\text{зам}}$ .  
Формула  $\Delta t = t_0 - t_{\text{зам.р.}} = K \cdot C_m(B) = K \cdot m_B \cdot 1000 / M_B \cdot m_0$ ;

где  $t_0$  – температура замерзания чистого растворителя;

$t_{\text{зам. р.}}$  – температура замерзания раствора;

$C_m(B)$  – моляльность растворенного вещества;

$m_B$  – масса растворенного вещества;

$M_B$  – молярная масса растворенного вещества;

$m_0$  – масса растворителя;

$K$  – криоскопическая постоянная (коэффициент для воды  $K= 1,86$ ).

Она находит практическое применение для расчета антифризов, т. е. жидкостей с пониженной точкой замерзания и применяемых в системе охлаждения автомобилей и тракторов. Например, такой антифриз, как 55 %-ный раствор этиленгликоля в воде не замерзает даже при температуре  $-40^\circ\text{C}$ .

Закон Рауля в виде уравнения справедлив только лишь для растворов неэлектролитов. Однако свойства растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворяется электролит, то в результате диссоциации его на ионы общее число частиц в растворе возрастает. В связи с этим в растворах электролитов понижение давления пара, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения больше, чем в растворах неэлектролитов одной и той же моляльной концентрации. Для разбавленных растворов электролитов уравнения принимают вид  $\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m$ , где  $i$  – изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Он показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и непродиссоциированных молекул) больше первоначального числа молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент рассчитывают по формуле  $i = t_{\text{эксп}}/t_{\text{теор}}$ , где  $t_{\text{эксп}}$  – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное экспериментальным путем;  $t_{\text{теор}}$  – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное расчетным путем.

## Экспериментальная часть

### Лабораторная работа 9

#### *Коллигативные свойства растворов*

**Цель работы.** Научиться криоскопически определять молярную массу вещества и сравнить ее с истинной молекулярной массой..

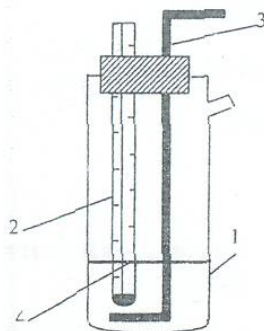
**Оборудование и материалы.** Криометр, термометр Бэкмана, лед, хлорид натрия, исследуемые растворы: раствор сахарозы (с известной массовой долей сахарозы в растворе), дистиллированная вода, стек-

лянная палочка, лабораторный термометр для измерения температуры смеси.

**Ход работы.** К коллигативным свойствам относятся: осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, повышением температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем.

Следует иметь в виду, что при одной и той же концентрации растворов электролита и неэлектролита, общее число частиц в растворе электролита будет больше с учетом процесса диссоциации.

1. Приготовление охлаждающей смеси. В толстостенный стакан (кристаллизатор-криометр) вносят мелкоизмельченный лед, добавляют к нему небольшой объем воды и поваренную соль, заполняя стакан примерно на 2/3(рис.4). Смесь перемешивают стеклянной палочкой и по термометру следят, чтобы температура охлаждающей смеси при проведении эксперимента держалась около  $-5^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 4.** Схема простейшего криометра: 1 - пробирка с боковым отростком, плотно закрытая пробкой; 2-термометр (шкала от  $-5$  до  $+30^{\circ}\text{C}$ , цена деления 0,1); 3- мешалка; 4 - метка, показывающая уровень исследуемой жидкости

2. Определение температуры замерзания растворителя. В пробирку (1) заливают до метки (4) /10-15 мл/ дистиллированной воды и, закрывая пробирку пробкой, погружают в воду термометр (2), так, чтобы уровень воды был выше шарика термометра примерно на 1 см. Нижний конец термометра должен быть выше дна пробирки также примерно на 1 см. Пробирку с водой и закрепленным в ней термометром погружают в охлаждающую смесь. Периодически помешивая воду в пробирке мешалкой (3), следят за изменением температуры воды. По-

сле того, как температура воды опустится примерно на 1-1,5° ниже нуля (переохлажденная вода), интенсивно перемешивают воду мешалкой (3). Начинается процесс замерзания воды с выделением тепла, и столбик ртути в термометре резко поднимается вверх. Отмечают максимальную температуру (с точностью до 0,05-0,1°), которая и есть температура замерзания воды. Затем помещают пробирку в стакан с водопроводной водой (комнатная температура) и, помешивая, растворяют образовавшиеся кристаллы льда. Повторяют определение температуры замерзания воды. Результаты двукратного проведения опыта записывают.

3. Определение температуры замерзания раствора сахарозы. В сухую пробирку до той же метки заливают раствор сахарозы с известной массовой долей сахарозы в растворе. Пробирку помещают в охлаждающую смесь и, периодически перемешивая исследуемый раствор, переохлаждают его примерно до 3-3,5° ниже нуля. Дважды определяют температуру замерзания раствора по описанной выше схеме. Результаты опытов вносят в таблицу.

Вещество	Температура замерзания		
	Опыт 1 t'	Опыт 2 t''	Ср. значение
Растворитель (вода), t <sub>0</sub>			
Раствор сахарозы, t <sub>р-ра</sub>			

#### 4. Расчеты

Согласно II закону Рауля:  $\Delta t_{зам}(\vartheta) = iK C_m$ , где

$$C_m = \frac{n_B}{m_{p-ля}}, \text{ (МОЛЬ/КГ)}, \quad n_B = \frac{m_B}{M_B},$$

$$C_B = \frac{m_B}{M_B \cdot m_{p-ля}}, \quad \Delta t_{зам} = \frac{K \cdot m_B}{M_B \cdot m_{p-ля}}.$$

Отсюда молярная масса (г/моль) сахарозы, найденная опытным путем:

$$M_{опыт} = \frac{K \cdot m_B}{\Delta t_{зам} \cdot m_{p-ля}},$$

где  $\Delta t_{зам} = t_0 - t_{p-ра}$  (град),  $m_B$  (г),  $m_{p-ля}$  (кг),  $K_{(H_2O)} = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{град} \cdot \text{моль}^{-1}$

Сделайте вывод по результатам работы.

## Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по лекциям и учебным пособиям.

**Задание 2.** Рассчитать все типы концентраций для 20%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с плотностью  $1,140 \text{ г/см}^3$ .

Дано:

$$\omega = 20\%; \rho = 1,140 \text{ г/см}^3; V = 1 \text{ л};$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}; M(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль}.$$

Решение:

1. Найдём массу 20% раствора.

$$m = \rho \cdot V = 1,140 \cdot 1000 = 1140 \text{ г}.$$

2. Найдём массу и число моль кислоты.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega = 1140 \cdot 0,2 = 228 \text{ г};$$

$$n = m/M = 228/98 = 2,33 \text{ моль}.$$

3. Найдём массу и число моль воды.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1140 - 228 = 912 \text{ г}; n = 912/18 = 50,67 \text{ моль}.$$

4. Найдём молярную долю  $\chi$ .

$$\chi(x) = n(x)/\sum n_i \chi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33/53 = 0,044.$$

5. Найдём молярную концентрацию.

$$C(x) = n(x)/V(\text{р-ра}). C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33/1 \text{ л} = 2,33 \text{ моль/л}.$$

6. Найдём молярную концентрацию эквивалента

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(\text{р-ра}).$$

$$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 2,33/1 \text{ л} = 4,66 \text{ моль/л}.$$

7. Найдём молярность раствора.

$$b(x) = n(x)/m(\text{р-ра}) \quad b(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33 \cdot 1000/912 = 2,55 \text{ моль/1000 г-ля}.$$

8. Найдём объём заданного раствора, необходимого для приготовления 500 мл 0,1М раствора.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C \cdot M \cdot V = 0,1 \cdot 98 \cdot 0,5 = 4,9 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$$

$$m(\text{р-ра}) = 4,9/0,2 = 24,5 \text{ г} \quad V = m/\rho = 24,5/1,140 = 21,5 \text{ мл}.$$

**Задание 3:** Сколько граммов мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на  $0,26^\circ$ ? Эбуллиоскопическая константа воды –  $0,52^\circ$ .

Решение: Растворы замерзают при более низкой температуре и закипают при более высокой, чем чистый растворитель. Обозначив температуру замерзания растворителя через  $t_0$ , а раствора – через  $t_0$ , найдём относительное понижение температуры замерзания раствора  $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$ . На основании полученных экспериментальных данных

Рауль установил, что понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора пропорционально его моляльной концентрации:  $\Delta t_{\text{зам(кип)}} = K(E) \cdot C_m$ ,

где  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/1000г растворителя.

Криоскопическая константа ( $K$ ) – величина, показывающая, на сколько градусов ниже, чем чистый растворитель, замерзает одномоляльный раствор данного неэлектролита. Эбуллиоскопическая константа ( $E$ ) растворителя – величина, показывающая, на сколько градусов одномоляльный раствор данного неэлектролита закипает выше, чем чистый растворитель (приложение 4).

По закону Рауля  $\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot 1000/m(\text{H}_2\text{O})$

$$0,26 = 0,52 \cdot m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot 1000/60 \cdot 250$$
$$m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 7,5\text{г}$$

Ответ:  $m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 7,5 \text{ г}$ .

Задание: При  $25^\circ\text{C}$  осмотическое давление раствора, содержащего 2,80 г высокомолекулярного соединения в 200 мл раствора, равно 0,7 кПа. Найти молекулярную массу растворенного вещества.

Решение: Из уравнения  $P_{\text{осм}} = 1000 \frac{m}{MV} RT$  найдем молярную массу вещества:

$$M = \frac{1000 \cdot mRT}{pV} = \frac{1000 \cdot 2,8 \cdot 8,31 \cdot 298}{700 \cdot 0,2} = 4,95 \cdot 10^4 \text{ г/моль.}$$

Относительная молекулярная масса высокомолекулярного вещества равна  $4,95 \cdot 10^4$  а. е. м.

Задание: Осмотическое давление почвенного раствора мокрого солончака достигает  $15 \cdot 10^5$  Па. Рассчитать суммарное содержание компонентов в растворе при  $20^\circ\text{C}$  (без учета электролитической диссоциации).

Решение: Осмотическое давление определяется следующей зависимостью (закон Вант-Гоффа):

$$P_{\text{осм}} = C_m \cdot RT,$$

где  $C_m$  – молярная концентрация;

$R$  – газовая постоянная (8,31 дж/моль·К);

$T$  – температура, К;

$P_{\text{осм}}$  – осмотическое давление, кПа.

Из этого уравнения находим концентрацию растворенных компонентов, обуславливающую заданное значение осмотического давления почвенного раствора:

$$c_n = \frac{P}{RT} = \frac{15 \cdot 10^5}{10^3 \cdot 8,31 \cdot (273 + 20)} = 0,61 \text{ моль/л.}$$

Задание: Определить температуру кипения и замерзания 10%-го раствора глюкозы.

Решение:  $M(C_6H_{12}O_6) = 180$  г/моль. В 10%-м растворе на 10 г глюкозы приходится 90 г воды.  $K(H_2O) = 1,86^\circ$ ,  $E(H_2O) = 52^\circ$ . Используя эти данные, рассчитаем  $\Delta t_{\text{зам}}$  и  $\Delta t_{\text{кип}}$ .

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 1,15^\circ,$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 0,32^\circ.$$

### Вариант 1

1. Истинные растворы. Основные понятия: раствор, растворитель, растворенное вещество. Газообразные, жидкие и твердые растворы. Термодинамика процесса растворения.

2. В 300 мл  $H_2O$  растворено 200г  $H_3PO_4$  ( $\rho = 1,25$  г/см<sup>3</sup>). Выразить состав образовавшегося раствора в %, молярных долях. Найти молярную и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этой кислоты 0,25 л раствора  $c_{\text{эвб}}$  0,01 моль/л и рассчитать его титр?

3. Осмотическое давление раствора глицерина при 18°C равно  $3,039 \cdot 10^5$  Па. Каково будет осмотическое давление, если раствор разбавить в три раза, а температуру повысить до 37°C?

### Вариант 2

1. Жидкие растворы. Гидратная теория растворов: сольваты, гидраты, кристаллогидраты. Растворимость, влияние на растворимость веществ различных факторов: природы растворимого вещества и растворителя, температуры.

2. Выразить состав 52%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,41 \text{ г/см}^3$ ) в молярных долях. Найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить 3 л раствора  $c_{\text{экв}} 0,1$  моль/л этой кислоты и рассчитать его титр?

3. В каком массовом соотношении необходимо смешать воду и этиленгликоль, чтобы полученный антифриз не замерзал до  $-30^\circ\text{C}$ ?

### Вариант 3

1. Энергетические процессы при растворении. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри.

2. Выразить состав 96%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ) в молярных долях. Найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этой кислоты 5л раствора  $c_{\text{экв}} 0,05$  моль/л и рассчитать его титр?

3. Определить температуру кипения раствора  $\text{NaCl}$ , содержащего в 2 л воды 280 г  $\text{NaCl}$ . Кажущаяся степень диссоциации  $\text{NaCl}$  равна 60%.

### Вариант 4

1. Изотонические, гипертонические, гипотонические растворы; тургор, плазмолиз, гемолиз. Роль осмоса в биологических системах.

2. Выразить состав 24%-ного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho=1,14 \text{ г/см}^3$ ) в молярных долях. Найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этой кислоты 200 мл раствора  $c_{\text{экв}} 0,5$  моль/л и рассчитать его титр?

3. Раствор, содержащий 3 г карбамида в 25 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , замерзает при температуре  $-3,72^\circ\text{C}$ . Рассчитать молярную массу карбамида.

### Вариант 5

1. Истинные растворы. Основные понятия: раствор, растворитель, растворенное вещество. Газообразные, жидкие и твердые растворы. Термодинамика процесса растворения.

2. Выразить состав 20%-ного раствора  $\text{KOH}$  ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ ) в молярных долях. Найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить 2 л раствора  $c_{\text{экв}} 0,01$  моль/л этой щелочи и рассчитать его титр?

3. Рассчитать осмотическое давление раствора сахарозы при  $0^{\circ}\text{C}$ , если при  $20^{\circ}\text{C}$  осмотическое давление этого же раствора  $1,066 \cdot 10^5$  Па.

### Вариант 6

1. Коллигативные свойства растворов: диффузия, осмос. Осмотическое и онкотическое давление.

2. В 0,168 л воды растворили 44,8 л  $\text{NH}_3$  ( $\rho=0,93$  г/см<sup>3</sup>). Выразить состав образовавшегося раствора в %, молярных долях. Найти моляльную и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этого раствора 1 л раствора  $c_{\text{эkv}} 0,1$  моль/л и считать его титр?

3. Какова массовая доля сахарозы в %, если этот раствор замерзает при температуре  $-1,2^{\circ}\text{C}$ ?

### Вариант 7

1. Газообразные, жидкие и твердые растворы. Термодинамика процесса растворения.

2. Выразить состав 25%-ного раствора аммиака ( $\rho=0,907$  г/см<sup>3</sup>) в молярных долях. Найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить 10 л раствора  $c_{\text{эkv}} 0,05$  моль/л этого аммиака и рассчитать его титр?

3. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 8 г сахарозы в 125 г  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^{\circ}\text{C}$ . Плотность раствора считать равной 1 г/см<sup>3</sup>.

### Вариант 8

1. Жидкие растворы. Гидратная теория растворов: сольваты, гидраты, кристаллогидраты. Растворимость, влияние на растворимость веществ различных факторов: природы растворимого вещества и растворителя, температуры, давления.

2. Выразить состав 60%-ного раствора  $\text{HClO}_4$  ( $\rho=1,54$  г/см<sup>3</sup>) в молярных долях, найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить 2 л раствора  $c_{\text{эkv}} 0,5$  моль/л этой кислоты и рассчитать его титр?

3. Для приготовления антифриза на 30 л воды взяли 9 л глицерина ( $\rho=1,26$  г/см<sup>3</sup>). Определить температуру замерзания приготовленного антифриза.

## Вариант 9

1. Энергетические процессы при растворении. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри. Массовая доля. Молярная доля. Молярная концентрация. Молярная концентрация эквивалента, моляльность. Титр.

2. В 635 мл воды растворили 22,4 л хлороводорода ( $\rho=1,18 \text{ г/см}^3$ ). Выразить состав этого раствора в %, молярных долях. Найти моляльную и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалента раствора. Как приготовить из этой кислоты 100 мл раствора  $c_{\text{экрв}} 0,01$  моль/л и рассчитать его титр?

3. Раствор, содержащий 4,2 г КОН в 500 г  $\text{H}_2\text{O}$ , замерзает при температуре  $-0,519^\circ\text{C}$ . Найти изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации раствора КОН.

## Вариант 10

1. Растворимость, влияние на растворимость веществ различных факторов: природы растворимого вещества и растворителя, температуры, давления.

2. Выразить состав 25%-ного раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho=1,123 \text{ г/см}^3$ ) в молярных долях, найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этой кислоты 100 мл раствора  $c_{\text{экрв}} 0,1$  моль/л и рассчитать его титр?

3. Для приготовления антифриза на 10 л воды взяли 3 л глицерина ( $\rho=1,26 \text{ г/см}^3$ ). Определить температуру замерзания приготовленного антифриза.

## Тема 8. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ И БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

*Цель:* получение студентами знаний об особенностях растворов сильных и слабых электролитов, а также о гидролизе солей и механизме действия буферных растворов.

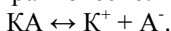
*Задачи:* усвоить основные понятия и свойства растворов; иметь представление об электрохимической диссоциации, силе электролита, ионном произведении воды и pH растворов; понять процесс гидролиза разных типов солей; сущность действия буферных систем в биологических жидкостях.

## Теоретический минимум

Электролитами называются вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток. К электролитам относятся соли, кислоты и основания. Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы ( $K^+$ ) и отрицательно заряженные анионы ( $A^-$ ), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток. Процесс распада веществ на ионы называется электролитической диссоциацией. Электролиты делятся на сильные и слабые. Способность к диссоциации электролита выражается степенью диссоциации  $\alpha$ :

$\alpha$  = число диссоциированных молекул / общее число растворенных молекул.

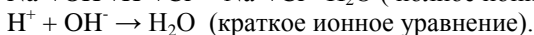
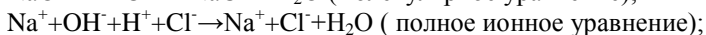
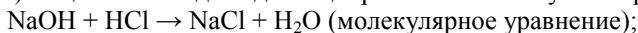
Величина  $\alpha$  может быть выражена в долях единицы или процентах. Значением величины степени диссоциации характеризуется сила электролита. Чем больше значение  $\alpha$ , тем более сильным является электролит. Электролит считается сильным, если значение  $\alpha$  его в 0,1 н. растворе больше 30%, средней силы – от 30 до 3% и слабым, если  $\alpha$  меньше 3%. К сильным электролитам относятся кислоты  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и другие; основания  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ba(OH)_2$  и другие и почти все соли. Слабые электролиты – все органические кислоты и основания, кислоты  $H_2S$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $HCN$  и другие, большинство оснований  $NH_4OH$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$  и др. В отличие от сильных электролитов, которые в растворе диссоциированы практически полностью, диссоциация молекул слабых электролитов протекает обратимо и устанавливается равновесие:



Применяя закон действия масс, можно записать:  $K = C_{K^+} \cdot C_{A^-} / C_{KA}$ . *Константа равновесия*  $K$  называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше  $K$ , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение  $K$  постоянно при определенной температуре и в отличие от  $\alpha$  не зависит от концентрации.

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия

между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:



Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

*Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH).* Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Применение закона действия масс к процессу диссоциации воды дает возможность записать константу электролитической диссоциации:  $K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,82 \cdot 10^{-16}$  (при 25°C).

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна

$$1000/56 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Преобразив уравнение, получаем

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,82 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксидов называется ионным произведением воды:  $K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ . В воде и разбавленных водных растворах при определенной температуре ионное произведение воды является величиной постоянной. При 25°C  $K_{\text{в}} = 10^{-14}$ . Пользуясь ионным произведением воды, можно дать характеристику среды раствора, т. е. определить, какую реакцию имеет раствор: кислую, нейтральную или щелочную. В кислых средах  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ , в нейтральных  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , в щелочных  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ . Для количественной характеристики среды растворов чаще всего пользуются концентрацией водородных ионов: кислый раствор –  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л; нейтральный –  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  моль/л; щелочной –  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л. Зная концентрацию ионов водорода, всегда можно вычислить концентрацию гидроксильных ионов по формуле ионного произведения воды.

На практике для удобства характеристики реакции растворов обычно пользуются водородным показателем pH, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода:

$pH = -\lg [H^+]$ . Тогда pH различных растворов будут иметь следующие значения:

- $pH < 7$  – среда кислая;
- $pH = 7$  – среда нейтральная;
- $pH > 7$  – среда щелочная.

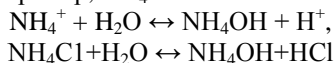
Существуют различные методы определения водородного показателя растворов. Наибольшее распространение получили колориметрический и электрометрический методы. Колориметрический метод основан на изменении окраски индикаторов в зависимости от концентрации водородных ионов. Индикаторами называют вещества, имеющие различную окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Они представляют собой слабые органические кислоты или слабые основания, недиссоциированные молекулы которых имеют другую окраску, чем образуемые ими ионы. Например, недиссоциированные молекулы лакмуса – красного цвета, а образуемые им анионы – синего цвета; молекулы фенолфталеина – бесцветные, а его анионы окрашены в интенсивно малиновый цвет. Изменение окраски различных индикаторов происходит при определенных для каждого из них значениях pH. Окраска лакмуса (красный-синий) изменяется при  $pH=7$ , метилоранжа (красный-желтый) – при  $pH=4$ , фенолфталеина (бесцветный-малиновый) – при  $pH=9$ . Используя набор различных индикаторов, можно достаточно точно определить pH раствора. При электрометрическом методе определения pH применяют лабораторные pH-метры, или ионометры.

*Гидролизом соли* называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, сопровождающееся изменением pH раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания, так как только такие ионы могут образовывать малодиссоциирующие соединения. Гидролизу подвергаются соли, образованные: а) сильным основанием и слабой кислотой, например,  $Na_2CO_3$ ; б) слабым основанием и сильной кислотой, например,  $NH_4Cl$ ; в) слабым основанием и слабой кислотой, например,  $CH_3COONH_4$ . Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, например,  $NaCl$ .

Уравнения гидролиза пишутся аналогично другим ионным уравнениям. Формулы малодиссоциирующих, малорастворимых, а также газообразных веществ пишутся в молекулярной форме, а формулы

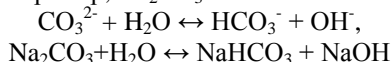
сильных электролитов – в виде составляющих их ионов. Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований записываются по ступеням. Типы гидролиза.

1. Катионный гидролиз. соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



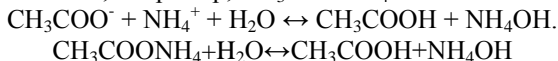
Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе становится больше концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , и раствор приобретает кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ).

2. Анионный гидролиз. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация ионов  $\text{OH}^-$  становится больше концентрации ионов  $\text{H}^+$ , и реакция этого раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ );

3. Катионно-анионный гидролиз. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :

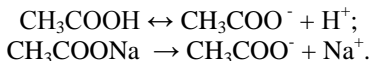


Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной ( $\text{pH} \approx 7$ ), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

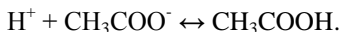
4. Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например,  $\text{NaCl}$ , гидролизу не подвергаются, так как их ионы не могут давать с ионами воды  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  слабых электролитов.

*Буферные растворы.* Растворы,  $\text{pH}$  которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются буферными. Они обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например,  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$  или слабое основание и его

соль, например,  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:



При добавлении кислоты в раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту



При добавлении основания в раствор гидроксид-ион связывается в слабый электролит ( $\text{H}_2\text{O}$ )



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость рН.

Константа диссоциации кислоты равна

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ или } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_d / [\text{H}^+].$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_d + \lg\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right).$$

Так как соль полностью диссоциирована, то  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$ .

Поскольку доля диссоциированной кислоты мала, то можно при-  
нять, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна  
исходной концентрации кислоты, т.е.  $C_{\text{кислоты}}$ :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{a_{\text{соли}}}{a_{\text{кислоты}}} = \frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{кислоты}}}.$$

Соответственно  $\text{pH} = \text{p}K_d + \lg(c_{\text{соли}}/c_{\text{кислоты}})$ .

Рассчитаем рН рассмотренного раствора, в котором

$$c_{\text{соли}} = c_{\text{кислоты}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

В этом случае  $\text{pH} = \text{p}K_d = 4,75$ .

Если в этот раствор добавить  $\text{HCl}$  концентрации  $10^{-2}$  моль/л, то из-за реакции  $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-$  концентрация соли уменьшится на  $10^{-2}$  моль/л, а концентрация кислоты увеличится на  $10^{-2}$  моль/л. Согласно уравнению, рН раствора будет равен 4,63. Как видно, рН изменился незначительно (на 0,08 единицы). Если бы это количество  $\text{HCl}$  добавить в дистиллированную воду, то ее рН изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).

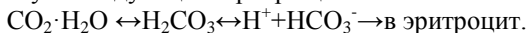
Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека рН меняется очень незначительно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. Мало изменяется рН морской воды (рН 8,0). При проведении многих технологических процессов рН среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

Таким образом, в воде происходит ее диссоциация (самоионизация) с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной темпе-

ратуре произведение активностей ионов водорода и гидроксида является величиной постоянной. Важное значение для многих биологических и технологических процессов имеет водородный показатель среды. Его можно рассчитать, а также определить с помощью индикаторов и приборов. Значение рН можно поддерживать на практически постоянном уровне путем применения буферных смесей.

Основными буферными системами организма являются: гидрокарбонатная, гемоглибиновая, фосфатная и белковая. Все эти системы имеются в крови, где с их помощью поддерживается  $pH=7,40\pm 0,05$ . Все буферные системы в организме взаимосвязаны.

Протолитические буферные системы крови состоят из нескольких систем. Когда кровь попадает в лёгкие, где давление кислорода при вдохе достаточно велико, она обогащается кислородом за счет связывания его в эритроцитах гемоглибином  $Hb$  с образованием оксигемоглибина  $HbO_2$ . Оксигемоглибин, как кислота, диссоциирует легче, чем гемоглибин, анион которого, связывая катион  $H^+$ , поддерживает рН в эритроцитах. За счет  $Hb$  и при участии фермента карбоангидразы в легких параллельно происходит процесс очищения крови от летучей кислоты  $CO_2$ . Уменьшение концентрации  $HCO_3^-$  в эритроцитах легочной крови приводит к диффузии  $HCO_3^-$  из плазмы в эритроцит. Вследствие этого плазма очищается от гидрокарбонат-аниона и растворенного  $CO_2$  ( $CO_2 \cdot H_2O$ ), так как переход  $HCO_3^-$  в эритроцит способствует следующим превращениям в плазме:



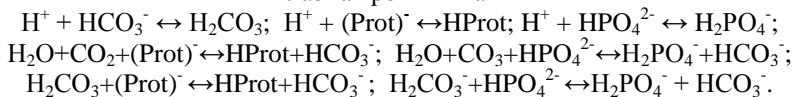
Поступление  $HCO_3^-$  в эритроциты приводит к удалению из них хлорид-анионов (для соблюдения электронейтральности этих клеток). Протеканию всех приведенных реакций способствуют два физиологических процесса: вдох – поступление кислорода в кровь и выдох – выделение из крови "летучей кислоты"  $CO_2$ .

Обогащенная кислородом артериальная кровь, содержащая оксигемоглибин на 65 % в ионизированном состоянии ( $HbO_2^-$ ), а гемоглибин – на 10 % ( $Hb^-$ ) поступает в ткани, которые стремятся получить кислород и отдать в кровь продукты метаболизма:  $CO_2$  и избыток катионов  $H^+$ . Это приводит к протеканию следующих процессов: поступающий в кровь  $CO_2$  растворяется в плазме и эритроцитах и, реагируя с водой, образует угольную кислоту. В плазме эта реакция идет медленно, а в эритроцитах – быстро за счет участия фермента карбоангидразы. Поэтому  $CO_2$  интенсивно диффундирует в эритроциты, где происходит его связывание с образованием  $H_2CO_3$ , а также

карбаминогемоглобина ( $\text{HbCO}_2^-$ ) в результате взаимодействия с буферным основанием эритроцитов  $\text{Hb}^-$ , при котором  $\text{CO}_2$  связывается с аминок группами белка (глобина). Образовавшаяся в эритроцитах  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , как более сильная кислота, реагирует с другим буферным основанием –  $\text{HbO}_2^-$ , переводя его в неионизированное состояние  $\text{HbO}_2$ , а сама превращается в  $\text{HCO}_3^-$ , который диффундирует в плазму. Неионизированный оксигемоглобин легко отдает тканям необходимый кислород. Эти процессы в эритроцитах описываются следующими реакциями:

Таким образом, в тканях из эритроцитов в плазму постоянно поступает  $\text{HCO}_3^-$ , а из плазмы в эритроциты для соблюдения их электро-нейтральности диффундируют протолитически неактивные хлорид-анионы. В результате встречной диффузии этих ионов в эритроците среда менее щелочная ( $\text{pH} = 7,25$ ), чем в плазме ( $\text{pH} = 7,40$ ). В плазму крови из тканей поступают метаболический  $\text{H}^+$  и  $\text{CO}_2$ , а из эритроцитов –  $\text{HCO}_3^-$ . Буферные основания плазмы: гидрокарбонат-анион  $\text{HCO}_3^-$ , анион белка ( $\text{Prot}^-$ ) и гидрофосфат-анион  $\text{HPO}_4^{2-}$ , реагируя с поступающими кислотными субстратами  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , нейтрализуют их благодаря следующим реакциям:

плазма крови в тканях



В легких кровь очищается от  $\text{HCO}_3^-$  за счет превращения его в  $\text{CO}_2$  и удаления из организма. Нейтрализация кислых продуктов  $\text{HProt}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в соответствующие им буферные основания ( $\text{Prot}^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) происходит при очищении крови в почках, при этом часть фосфатов удаляется с мочой.

Все буферные системы организма характеризуются отношением [акцептор протона]/[донор протона] = 4–20, т. е. их буферная емкость по кислоте больше, чем буферная емкость по основанию. Это отношение находится в соответствии с особенностями метаболизма человеческого организма, образующего больше кислотных продуктов, чем основных. Поэтому очень важным показателем для физиологических сред является кислотная буферная емкость  $B_a$ . При заболеваниях органов дыхания, кровообращения, печени, желудка, почек, при отравлениях, голодании, диабете, ожоговой болезни и т. п. может наблюдаться уменьшение или увеличение  $B_a$  по сравнению с нормой, т. е. патологические явления: ацидоз и алкалоз.

*Ацидоз* – это уменьшение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой.

*Алкалоз* – это увеличение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой.

Причинами ацидоза и алкалоза могут быть или увеличение содержания кислот, или уменьшение содержания буферных оснований в системе по сравнению с нормой. Ацидоз или алкалоз могут быть экзогенного и эндогенного характера. Экзогенный ацидоз возникает при употреблении пищи с избыточным содержанием кислот (лимонной, бензойной, уксусной), а также лекарственных средств, трансформация которых в организме способствует понижению рН среды. Экзогенный алкалоз в основном возникает при поступлении в организм лекарств или других веществ, способствующих повышению рН среды, например, соды, ацетата калия. Эндогенный ацидоз или алкалоз возникает при нарушении протолитического баланса в организме вследствие нарушения соотношений скоростей синтеза и выведения тех или иных кислот или оснований.

Снижение рН крови по сравнению с нормой называется *ацидемией*, а повышение рН крови – *алкалемией*. Изменение значения рН крови на 0,6 единицы в любую сторону приводит к летальному исходу.

В клинической практике с помощью указанных метаболических показателей крови определяют наличие нарушений протолитического гомеостаза. В живом организме вследствие процессов дыхания и пищеварения происходит постоянное образование двух противоположностей: кислот и оснований, причем, преимущественно слабых, что обеспечивает равновесный характер протолитическим процессам, протекающим в организме. В то же время из организма постоянно выводятся кислотно-основные продукты, в основном через легкие и почки. За счет сбалансированности процессов поступления и выведения кислот и оснований, а также за счет равновесного характера протолитических процессов, определяющих взаимодействие этих двух противоположностей, в организме поддерживается состояние протолитического (кислотно-основного) гомеостаза (рис.5).

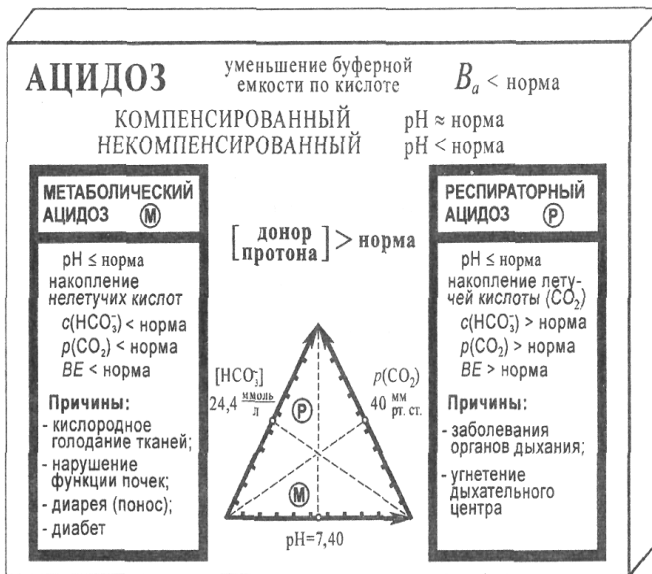


Рис. 5. Процессы ацидоза и алкалоза в биологических системах

## Экспериментальная часть

### Лабораторная работа 10 *Гидролиз солей*

**Цель работы.** Провести гидролиз некоторых солей и изучить влияние состава солей и внешних условий на полноту их гидролиза.

**Оборудование и материалы.** Ионномер ЭВ-74; индикаторы: метиловый красный, метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус, универсальная индикаторная бумага; микрошпатель; растворы: соляной кислоты (0,1н.), гидроксида натрия (0,1н.), хлорида аммония (0,1М), сульфата аммония (0,1М), ацетата натрия (0,1М), карбоната натрия (0,1М), ацетата аммония (0,1М), хлорида калия (0,1М), гидрофосфата натрия (0,1М), дигидрофосфата натрия (0,1М), хлорида сурьмы; ацетат натрия, сульфата железа (II), хлорида железа (III).

**Ход работы.** Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Чем сильнее поляризующее действие ионов и больше их поляризуемость, тем в большей степени протекает гидролиз. Сильное поляризующее действие оказывают небольшие по размеру многозарядные ионы; обычно это катионы слабых оснований. Сильно поляризуются большие по размерам анионы – кислотные остатки слабых кислот. Изменение водородного показателя pH при растворении соли является основным признаком, указывающим на протекание гидролиза.

**Опыт 1. Определение среды растворов различных солей.** Прежде чем приступить к выполнению опыта, необходимо проверить правильность показаний иономера ЭВ-74 и при необходимости настроить прибор по специальным буферным растворам. С помощью иономера ЭВ-74 измерить pH 0,1М растворов солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Сделать вывод о реакции среды в растворе каждой соли. В каком случае протекает гидролиз? Сделать вывод, какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу. Написать ионные и молекулярные уравнения реакции их гидролиза. Объяснить, почему растворы солей  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  имеют разные значения pH.

Определить pH растворов, результаты опыта оформить в виде таблицы:

№ опыта	Формула соли	pH	Реакция среды	Уравнение гидролиза в молекулярном и ионном виде
1	$\text{NH}_4\text{Cl}$			
2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$			
3	$\text{CH}_3\text{COONa}$			
4	$\text{Na}_2\text{CO}_3$			
5	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$			
6	$\text{KCl}$			
7	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$			
8	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$			

**Опыт 2. Влияние температуры на степень гидролиза.** Налить в пробирку до половины объема дистиллированной воды и внести в нее 2-3 микрошпателя ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . После растворения кристаллов соли добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Раствор окрашивается в очень слабый розовый цвет или может быть бесцветным. Написать ионное уравнение гидролиза этой соли. Какую величину pH имеет раствор соли? Перелейте половину объема раствора в другую пробирку и нагрейте ее в пламени горелки. Как изменится интенсивность окраски раствора при нагревании? Интенсивность окраски фенолфталеина изменилась в связи с увеличением концентрации ионов  $\text{OH}^-$  при нагревании раствора. В каком направлении смещается равновесие гидролиза при повышении температуры? Охладить пробирку в холодной воде под водопроводным краном. Что наблюдается? В каком направлении смещается равновесие гидролиза при охлаждении раствора? Сделать общий вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Объяснить причину влияния температуры на степень гидролиза солей.

**Опыт 3. Влияние разбавления на степень гидролиза.** Опыт проводится в пробирке. К раствору хлористой сурьмы по каплям прибавляйте воду. Что наблюдается? Напишите ионные и молекулярные уравнения гидролиза соли  $\text{SbCl}_3$ , считая, что вначале образуется основная соль  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , которая отщепляет воду и превращается в оксохлорид сурьмы  $\text{SbOCl}$ . Сделайте вывод, как влияет разбавление на степень гидролиза.

**Опыт 4. Необратимый гидролиз.** Опыт проводится в пробирке. К раствору сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  прибавьте раствор карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Что наблюдается? В отчете описать опыт. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде и объяснить, почему в реакциях образуются не карбонат алюминия (в первой пробирке)

и не сульфид алюминия (во второй пробирке), а гидроксид алюминия (в обеих пробирках). Докажите, что образовавшийся осадок обладает амфотерными свойствами. Напишите уравнение взаимодействия двух взятых для опыта солей и гидролиза образовавшейся соли с учетом полного ее разложения.

**Опыт 5. Изучение влияния заряда катиона на полноту гидролиза по катиону.** Один микрошпатель сульфата железа (II) растворить в 10–15 каплях воды. С помощью универсальной индикаторной бумаги сравнить pH растворов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{FeCl}_3$  (раствор этой соли имеется в штативе). Какая из двух солей гидролизуется сильнее и почему? Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза этих солей по первой ступени.

**Опыт 6. Сравнение гидролизуетости по аниону.** С помощью универсальной индикаторной бумаги сравнить pH растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В отчёте написать молекулярные и ионномолекулярные уравнения гидролиза. По величине pH указать, в каком из двух растворов больше: а) степень гидролиза; б) концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов. Какой анион обладает большей поляризуемостью?

**Опыт 7. Изучение влияния условий проведения гидролиза на полноту его протекания.** 1. Влияние концентрации. В пробирку поместить 2–3 капли концентрированного раствора хлорида железа (III). Установить с помощью индикаторной бумаги среду раствора (pH). Раствор в пробирке разбавить водой, увеличив объем в 3–4 раза и установить pH разбавленного раствора. Написать уравнения гидролиза. Сделать вывод о влиянии концентрации соли на полноту её гидролиза.

2. Влияние температуры. В пробирку на 1/3 её объёма налить раствор хлорида железа (III) и прокипятить его несколько минут на спиртовке. Что наблюдается? Почему раствор при кипячении становится мутным? В отчёте описать опыт и записать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде по всем ступеням, имея в виду, что вторая и третья ступени гидролиза возможны при нагревании. По опыту 7 сделать общий вывод о влиянии концентрации раствора соли и температуры на полноту протекания гидролиза солей.

**Опыт 8. Образование оксосоли при гидролизе.** В пробирку внести 2–3 капли раствора хлорида сурьмы (III). Проверить с помощью индикаторной бумаги среду раствора (pH). Содержимое пробирки разбавить водой. Что наблюдается? Написать уравнения гидролиза соли

по первой и второй ступеням и уравнение образования оксосоли, которая выпадает в осадок.

### **Лабораторная работа 11** **Свойства буферных растворов**

**Цель работы.** Научиться готовить буферные растворы; исследовать зависимость показателя рН буферного раствора от концентраций компонентов буферной системы.

**Приборы и оборудование.** Набор пробирок в штативе; бюретки емкостью 25 мл; воронки диаметром 30 мм; пипетки емкостью 1 мл; стеклянные палочки; капельницы с растворами; пипетки глазные. Соляная кислота; 0,1 моль/л растворы уксусной кислоты, гидроксида натрия, ацетата натрия; раствор хлорида натрия 0,9 %; раствор лакмоида в этаноле.

**Ход работы.** Визуальное наблюдение за изменением окраски индикатора в растворах с различным значением рН.

**Опыт 1. Приготовление буферных растворов с различным значением рН.** 1. Рассчитывают, какие объемы исходных растворов требуются для приготовления буферных растворов объемом 10 мл с соотношением концентраций соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : в пробирке № 1 – 1:9, в пробирке № 2 – 1:1, в пробирке № 3 – 9:1

2. Точные объемы растворов уксусной кислоты и ацетата натрия отмеряют в пробирки с помощью бюреток; содержимое пробирок тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

3. Готовят серию буферных растворов с тем же соотношением Концентраций соли и кислоты, но с меньшей суммарной концентрацией компонентов. Для этого пипеткой отбирают по 1 мл Приготовленных ранее растворов и к каждому добавляют 8 мл дистиллированной воды, после чего содержимое перемешивают. Таким образом, в пробирках № 1 и 4, № 2 и 5, № 3 и 6 находятся растворы с одинаковым соотношением концентраций соли и кислоты, но растворы в пробирках №4 – 6 являются разбавленным по сравнению с растворами в пробирках № 1 – 3.

4. Во все пробирки добавляют по 5 капель раствора лакмоида после чего содержимое пробирок перемешивают. На белом фоне сравнивают окраску растворов между собой. Рассчитывают показатель рН приготовленных буферных растворов. Результаты наблюдений и расчетов записывают в табл.

№ пробирки	$\text{C}(\text{CH}_3\text{COONa}):\text{C}(\text{CH}_3\text{COOH})$	рН	Цвет буферного раствора после
------------	--	----	-------------------------------

**Опыт 2. Изучение влияния небольших количеств сильных кислот и оснований на показатель pH буферного раствора.** В пробирках № 1, 2 готовят по 10 мл буферного раствора с соотношением концентраций ацетата натрия и уксусной кислоты 2:3, для чего предварительно рассчитанные объемы растворов точно отмеряют с помощью бюреток.

В пробирки № 3 и 4 отбирают с помощью пипетки по 10 мл физиологического раствора (0,9 % раствора хлорида натрия).

Ко всем растворам добавляют по 5 капель раствора индикатора и содержимое пробирок перемешивают. О результатах наблюдения за изменением окрашивания раствора делают запись в табл. При необходимости окраску физиологических растворов выравнивают, добавляя в пробирки № 3, 4 по каплям 0,01 М соляную кислоту. После каждого добавления капли кислоты раствор перемешивают стеклянной палочкой.

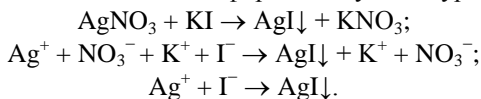
В пробирки №1,3 добавляют по 5 капель раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/л. В пробирки № 2, 4 добавляют по 5 капель соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л. Все растворы перемешивают. В табл. делают отметку о цвете раствора.

№ пробирки	Раствор	После добавления индикатора	Цвет раствора	
			После добавления индикатора и 5 капель 0,1 М HCl	После добавления индикатора и 5 капель 0,1 М NaOH
1	Буферный			
2	Буферный			
3	Физиологический			
4	Физиологический			

### Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по лекциям и учебным пособиям.

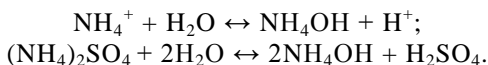
**Задание 2.** Написать в ионной форме следующие уравнения:



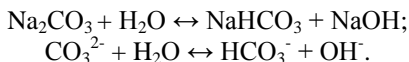
**Задание 3.** Написать уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионном виде: сульфата аммония, карбоната натрия, ацетата аммония.

Ответ.

Соль сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  образована слабым основанием и сильной кислотой. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе становится больше концентрации ионов  $\text{OH}^-$  и раствор приобретает кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ):

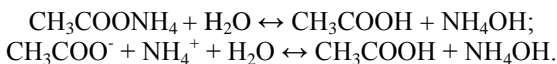


Соль карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  образована сильным основанием и слабой кислотой:



Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация ионов  $\text{OH}^-$  становится больше концентрации ионов  $\text{H}^+$ , и реакция этого раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

Соль ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  образована слабой кислотой и слабым основанием:



Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной ( $\text{pH} \approx 7$ ), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

**Задание 4.** Вычислить  $\text{pH}$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-4}$  моль/л.

Ответ. Находим величину  $\text{pH}$ :  $\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$ ;  $\text{pH} = -\lg(10^{-4})$ ;  $\text{pH} = 4$ .

Ответ:  $\text{pH} = 4$ .

**Задание 5.** Вычислить  $\text{pH}$  буферного раствора, состоящего из 80 мл 0,15 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 20 мл 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты равна  $1,85 \cdot 10^{-5}$ .

Решение. По уравнению буферной смеси концентрация водородных ионов в буферном растворе определяется, как

$$[H^+] = K \frac{[кислота]}{[соль]} \quad \text{или в других обозначениях} \quad C(H^+) = K \frac{C_{кислоты}}{C_{соли}},$$

где  $C_{кислоты}$  – концентрация кислоты;

$C_{соли}$  – концентрация соли в приготовленной буферной смеси.

Концентрация кислоты и соли в смеси может быть рассчитана по данным задачи:

$$C_{кислоты} = \frac{80 \cdot 0,15}{20 + 80} = 0,12; \quad C_{соли} = \frac{20 \cdot 0,1}{20 + 80} = 0,02 \text{ моль/л,}$$

где 80 и 20 – объемы кислоты и соли, взятые для приготовления буферного раствора, мл;

20+80 – общий объем раствора.

Полученные величины подставляются в уравнение буферной смеси:

$$C(H^+) = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,12}{0,02} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Далее находим величину pH:  $pH = -\lg C(H^+)$ ,

$$pH = -\lg(1,11 \cdot 10^{-4}),$$

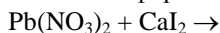
$$pH = -(\lg 1,11 - 4 \lg 10) = 4 - 0,045 = 3,955; \quad pH = 3,955.$$

*Ответ:*  $pH = 3,955$ .

### Вариант 1

1. Истинные растворы. Растворение как физико-химический процесс. Понятия «растворитель» и «растворенное вещество». Тепловые эффекты при растворении.

2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:



3. Написать уравнение гидролиза соли: карбоната натрия, хлорида магния, карбоната алюминия.

4. Найти концентрацию ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , если  $pOH = 4$ .

5. Рассчитать, в каком соотношении необходимо смешать 0,1н. раствор  $NH_4OH$  с раствором  $NH_4Cl$ , чтобы получить буферный раствор с  $pH = 7,8$ . ( $K_d(NH_4OH) = 1,79 \cdot 10^{-5}$ ).

### Вариант 2

1. Электролиты и неэлектролиты. Основные положения теории электролитической диссоциации. Механизм диссоциации.

2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:



3. Написать уравнение гидролиза соли: нитрата магния, сульфида калия, ацетата свинца (II).

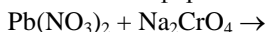
4. Найти pH раствора, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-5}$  моль/л.

5. Определить pH буферного раствора, состоящего из 50 мл раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (в качестве кислоты) и 80 мл раствора  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (в качестве соли) одинаковой концентрации ( $\text{KH}_2\text{PO}_4^- = 6,3 \cdot 10^{-3}$ ).

### Вариант 3

1. Степень электролитической диссоциации электролитов. Факторы, определяющие величину степени диссоциации (природа растворителя и растворенного вещества, температура, концентрация раствора, наличие одноименных ионов). Сильные и слабые электролиты.

2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:



3. Написать уравнения гидролиза солей: нитрата аммония, силиката натрия, сульфида алюминия.

4. Найти pH раствора, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-5}$  моль/л.

5. Определить pH буферного раствора, полученного смешиванием 200 мл 0,1 н. раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 150 мл 0,1 н. раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . ( $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$ ).

### Вариант 4

1. Реакции гидролиза солей. Типы гидролиза. Условия протекания реакций гидролиза до конца. Степень гидролиза. Константа равновесия реакции гидролиза. Влияние концентрации раствора, температуры, pH среды на степень гидролиза.

2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:



3. Написать уравнения гидролиза солей: нитрита аммония, сульфида натрия, ацетата магния.

4. Найти концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , если  $\text{pOH} = 2$ .

5. Вычислить pH буферной смеси, состоящей из 40 мл 0,2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 20 мл 0,1 н.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . ( $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ).

### Вариант 5

1. Растворимость веществ. Влияние природы растворенного вещества и растворителя, температуры и давления на растворимость веществ. Растворы насыщенные, ненасыщенные, перенасыщенные.

2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:



3. Написать уравнения гидролиза солей: сульфата меди (II), карбоната натрия, нитрата аммония.

4. Найти  $\text{pOH}$  раствора, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-4}$  моль/л.

5. Какой объем в мл 0,2 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  необходимо прибавить к 20 мл 0,1 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , чтобы полученная буферная смесь имела  $\text{pH}=9,16$ ? ( $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})=1,79 \cdot 10^{-5}$ ).

### Вариант 6

1. Способы выражения состава растворов. Концентрация растворов: массовая доля, мольная доля, молярная концентрация, моляльная концентрация, молярная концентрация эквивалента и титр.

2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:



3. Написать уравнения гидролиза солей: хлорида олова (II), сульфида кальция, карбоната железа (III).

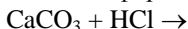
4. Найти концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , если  $\text{pH} = 3$ .

5. Сколько миллилитров 0,1 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  необходимо прибавить к 20 мл 0,5 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , чтобы получить буферную смесь с  $\text{pH}=5,65$ ? ( $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH})=1,75 \cdot 10^{-5}$ ).

### Вариант 7

1. Понятие о кислотах и основаниях. Основания и кислоты с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ион гидроксония. Амфотерные гидроксиды. Теории кислот и оснований Бренстеда, Льюиса.

2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:



3. Написать уравнения гидролиза солей: нитрата железа (III), ацетата натрия, сульфида аммония.

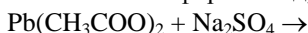
4. Найти pH раствора, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-4}$  моль/л.

5. Вычислить pH буферного раствора, если в 3 л его содержится 52,5 г  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 16,2 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . ( $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})=1,79 \cdot 10^{-5}$ ).

### Вариант 8

1. Растворы слабых электролитов. Равновесие в растворах слабых электролитов. Типы слабых электролитов: слабые кислоты и основания, комплексные ионы.

2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:



3. Написать уравнения гидролиза солей: сульфата алюминия, нитрата калия, ацетата аммония.

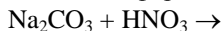
4. Найти концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , если  $\text{pOH} = 5$ .

5. Вычислить, в каком соотношении необходимо смешать 0,05 н. раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 0,025 н. раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , чтобы получить буферный раствор с  $\text{pH}=8,15$ . ( $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})=1,79 \cdot 10^{-5}$ ).

### Вариант 9

1. Константа диссоциации. Факторы, влияющие на величину константы диссоциации (природа растворенного вещества и растворителя, температура). Понятие о рК. Ступенчатые константы диссоциации кислот, оснований и комплексных соединений. Связь константы диссоциации со степенью диссоциации. Закон разбавления.

2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:



3. Написать уравнения гидролиза солей: нитрата бериллия, ортофосфата натрия, цианида аммония.

4. Найти  $\text{pOH}$  раствора, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-9}$  моль/л.

5. Вычислить pH буферного раствора, если в 5 л его содержится 30 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 41 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . ( $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH})=1,75 \cdot 10^{-5}$ ).

## Вариант 10

1. Вода как слабый электролит. Константа диссоциации воды. Влияние температуры на диссоциацию воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).
2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  
$$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$$
3. Написать уравнения гидролиза солей: нитрита бария, силиката натрия, карбоната аммония.
4. Найти концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , если  $\text{pOH} = 12$ .
5. Вычислить рН буферного раствора, если в 2л его растворено 23 г  $\text{HCOOH}$  и 21 г  $\text{HCOOK}$ . ( $K_d(\text{HCOOH})=1,77 \cdot 10^{-4}$ ).

## Тема 9. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

*Цель:* получение студентами знаний о способах получения и свойствах гетерогенных систем.

*Задачи:* усвоить основные понятия и свойства коллоидных растворов; получить знания о природе и строении мицелл, общих свойствах и различиях лиофобных и лиофильных коллоидных частиц.

### Теоретический минимум

Система, в которой одно вещество раздроблено и распределено в массе другого вещества, называется дисперсной системой. Вещество, распределенное в виде отдельных частиц (твердых частиц, капель жидкости, пузырьков газа и т. д.), называется дисперсной фазой. Вещество, в котором распределена дисперсная фаза, – дисперсионной средой. Дисперсная фаза нерастворима в дисперсионной среде и отделена от нее поверхностью раздела. Дисперсные системы различаются степенью дробления дисперсной фазы. Степень измельчения (дробления) вещества называется степенью дисперсности. По степени дисперсности дисперсные системы разделяются на три вида.

Дисперсные системы. ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ )

1. Грубодисперсные (суспензии, эмульсии и т. д.) 100 нм
2. Коллоидные 1–100 нм
3. Молекулярно-ионные (истинные растворы) 1 нм

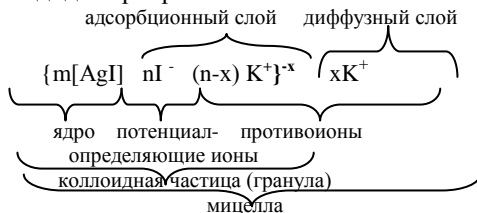
Коллоидные системы представляют собой вид дисперсных систем с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм. Диспергирование

(дробление) растворенного вещества в истинных растворах происходит до молекул и ионов. В коллоидных системах частицы дисперсной фазы представляют собой относительно крупные агрегаты, состоящие из сотен и тысяч молекул, ионов и атомов.

Жидкие коллоидно-дисперсные системы называются коллоидными растворами или золями. От истинных растворов коллоидные растворы отличаются рядом специфических свойств: они относительно неустойчивые, частицы дисперсной фазы не проходят через мембрану, обладают малой скоростью диффузии, способны рассеивать свет.

Если направить пучок света через коллоидный раствор, то частички растворенного вещества рассеивают свет, – в жидкости наблюдается светящийся конус (конус Тиндаля). Это свойство коллоидных растворов отличает их от истинных, которые свет не рассеивают.

Частица дисперсной фазы в коллоидном растворе называется мицеллой. Мицелла в целом электронейтральна. В центре мицеллы находится ядро. Ядро мицеллы представляет собой совокупность кристаллически или аморфно упакованных молекул труднорастворимого соединения. Ядро коллоидной частицы прочно адсорбирует на своей поверхности ионы определенного заряда электролита-стабилизатора, которые называются потенциалопределяющими ионами. Ионы противоположного знака, компенсирующие заряд частицы, называются противоионами. Одна часть противоионов располагается за счет электростатического взаимодействия в адсорбционном слое в непосредственной близости к ядру и удерживается частицей при ее передвижении по раствору, а вторая часть противоионов находится в диффузном слое и слабо связана с частицей. Ядро вместе с адсорбционным слоем (потенциалопределяющие ионы совместно с частью противоионов) называется гранулой. Гранула имеет заряд. Знак заряда гранулы определяется потенциалопределяющими ионами, прочно адсорбированными на поверхности ядра коллоидной частицы. Мицелла в целом электронейтральна за счет диффузного слоя. В качестве примера рассмотрим строение мицеллы иодида серебра в избытке KI.



Коллоидная частица имеет отрицательный заряд, поэтому гранула при электрофорезе будет двигаться к аноду.

Коллоидные растворы на практике получаются двумя способами: а) дроблением более крупных частиц до коллоидных размеров (дисперсионный метод); б) соединением мелких частиц в более крупные до коллоидных размеров (конденсационный метод). Высокая степень дисперсности вещества в коллоидных растворах ведет к увеличению общей суммарной поверхности частиц и обуславливает легкопротекающие процессы адсорбции на их поверхности. Коллоидные частицы адсорбируют на своей поверхности катионы и анионы, приобретая таким способом одноименный электрический заряд, противодействующий их соединению в более крупные агрегаты. Находясь во взвешенном состоянии, частицы распределяются в дисперсионной среде, образуя коллоидный раствор.

Свойства коллоидных растворов

#### 1. Молекулярно-кинетические свойства

Как показали многочисленные исследования, коллоидные системы по своим молекулярно-кинетическим свойствам принципиально ничем не отличаются от обычных (истинных) растворов, только эти свойства у золь и растворов высокомолекулярных соединений выражены значительно (в сотни и тысячи раз) слабее.

• Броуновское движение. Частицы дисперсной фазы золь под влиянием ударов молекул растворителя находятся в состоянии непрерывного хаотического движения. Так, если рассматривать какой-либо золь в ультрамикроскоп, можно заметить, что частицы золь все время беспорядочно движутся.

Броуновское движение является следствием теплового движения. Оно совершенно не зависит от природы вещества, но изменяется в зависимости от температуры, вязкости среды и размеров частиц. Под действием беспорядочных ударов молекул растворителя частицы дисперсной фазы также совершают беспорядочные движения. Перемещение в пространстве этих частиц совершается в результате усредненного действия всей совокупности ударов за время наблюдения (в 1с частица испытывает около  $10^{20}$  ударов). Число ударов, приходящихся с разных сторон, при малых размерах частиц обычно неодинаково и они передвигаются в пространстве по сложной траектории. Если размеры и масса частиц дисперсной фазы превышают определенные пределы, вероятность взаимной компенсации ударов оказывается значительно выше. Вот почему частицы размером, например, 4 – 5 мкм совершают

только небольшие колебательные движения около некоторого центра. При более крупных размерах частиц броуновское движение не наблюдается.

- Диффузия и флуктуация. Если в каком-либо растворе частицы распределены неравномерно (содержание их у дна сосуда больше, чем в верхнем слое), общее число смещений частиц снизу вверх будет больше, чем сверху вниз. При этом частицы будут передвигаться вверх до тех пор, пока не наступит выравнивание концентраций.

Самопроизвольный процесс выравнивания концентраций коллоидно-дисперсных частиц за счет броуновского движения получил название диффузии. Согласно первому закону Фика, скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую происходит диффузия, и падению концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути, называемому градиентом концентрации.

Флуктуация представляет собой самопроизвольное отклонение плотности, концентрации или параметра от среднего равновесного значения в микрообъемах системы. Отклонения можно объяснить тем, что хаотическое движение частиц приводит к случайному попаданию в выделенный микрообъем то большего, то меньшего числа частиц.

- Осмотическое равновесие. Осмотическое давление, подобно газовому давлению, является коллигативным свойством растворов, т. е. зависящим только от числа свободно движущихся коллоидных частиц. Если учесть, что объем и масса коллоидной частицы значительно больше, чем объем и масса молекул низкомолекулярных веществ, то при одной и той же весовой концентрации коллоидного и истинного растворов в единице объема содержится значительно меньше частиц, чем в единице объема истинного раствора. Вот почему по сравнению с последними коллоидные растворы обладают ничтожно малым осмотическим давлением.

- Седиментационное равновесие. Частицы вещества, диспергированного в жидкой или газообразной среде, постоянно находятся под влиянием двух противоположно направленных сил, силы тяжести, под действием которой частицы данного вещества оседают, и сил диффузии, под влиянием которых частицы стремятся переместиться из области больших в область меньших концентраций, т. е. к равномерному распределению в объеме. Процесс оседания частиц под действием силы тяжести носит название *седиментации* (от лат. *sedimentum* – оседание). Если в системе силы тяжести полностью уравновешены силами диффузии, наступает так называемое седиментационное равновесие,

которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии. При этом через единицу поверхности сечения в единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком. Седиментационное равновесие характеризуется постепенным уменьшением концентрации частиц в направлении от нижних слоев к верхним.

## 2. Оптические свойства.

- Опалесценция. Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние света. Свет как бы обходит (огибает) встречающиеся на пути частицы. При этом имеет место частичное рассеяние в виде волн, расходящихся во все стороны. В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т. е. происходит как бы самосвечение каждой частицы. Явление рассеяния света мельчайшими частицами получило название *опалесценции*. Оно свойственно преимущественно золям (жидким и твердым), наблюдается только в отраженном свете, т. е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в проявлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Так, белые золи (золь серебра хлорида, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

- Эффект Фарадея-Тиндаля. Если на пути луча света поставить один стакан с раствором натрия хлорида, а другой – с гидрозолем яичного белка, то в стакане с золем можно увидеть световую дорожку (конус), в то время как в стакане с натрий хлоридом луч почти не заметен. Светящийся конус в жидкостях был назван конусом (или эффектом) Фарадея-Тиндаля, по имени ученых, впервые наблюдавших это явление.

Появление конуса Фарадея-Тиндаля объясняется явлением рассеяния света коллоидными частицами размером 0,1–0,001 мкм. Длина волн видимой части спектра 0,76 – 0,38 мкм, поэтому каждая коллоидная частица рассеивает падающий на нее свет. Он виден в конусе Фарадея – Тиндаля, когда луч зрения направлен под углом к проходящему через золь лучу.

Эффект Фарадея – Тиндаля – явление, идентичное опалесценции, и отличается от последней только видом коллоидного состояния, т. е. микрогетерогенности системы, характерен только для коллоидных систем.

- Окраска коллоидных растворов. В результате избирательного поглощения света (абсорбции) в сочетании с дифракцией образуется та

или иная окраска коллоидного раствора. Опыт показывает, что большинство коллоидных растворов ярко окрашено в самые разнообразные цвета, начиная от белого и кончая совершенно черным, со всеми оттенками цветового спектра.

Один и тот же золь имеет различную окраску в зависимости от того, в проходящем или отраженном свете она рассматривается. Золи одного и того же вещества в зависимости от способа приготовления могут приобретать различную окраску – явление *полихромии* (многоцветности). Окраска золь в данном случае зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную.

### 3. Электрические свойства.

- $\phi$  – полный термодинамический потенциал возникает между потенциалопределяющими ионами и противоионами, т. е. на границе твердой и жидкой фазами золя.

- Электрокинетический или дзета-потенциал ( $\xi$ -потенциал) возникает между гранулой и диффузным слоем, т. е. между неподвижной и подвижной частями коллоидной частицы. Чем больше толщина диффузного слоя, тем больше  $\xi$ -потенциал и тем устойчивее коллоидный раствор. Дзета-потенциал определяется толщиной диффузного слоя противоионов, следовательно, его величина находится в обратной зависимости от концентрации электролитов, присутствующих в растворе. Увеличение концентрации электролитов влечет за собой уменьшение толщины диффузного слоя и, как следствие, уменьшение дзета-потенциала. Наоборот, разбавление золя способствует увеличению толщины диффузного слоя за счет перехода противоионов из адсорбционного слоя. Таким образом, дзета-потенциал очень чувствителен к посторонним электролитам. Причем влияние на него оказывают и ионы, имеющие заряд обратного знака.

Влияние постороннего иона на величину дзета-потенциала тем сильнее, чем больше заряд иона. Знак электрокинетического потенциала зависит от химической природы твердой фазы. Кислые вещества (кремниевая кислота, мастика, таннин, сульфиды металлов, сера) в водном растворе имеют отрицательный заряд. Особенно ясно выступает зависимость знака дзета-потенциала твердой фазы от ее химического характера при рассмотрении групп кислотного (карбоксильные) и основного (амины) характера.

### 4. Электрокинетические явления.

- Электрофорез – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду.

- Электроосмос – это направленное движение дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану при наложении постоянного электрического поля.

Детальное исследование электрокинетических явлений коллоидно-дисперсных систем позволило сделать ряд общих выводов.

1. Все золи по знаку заряда их дисперсной фазы при явлениях электрофореза и электроосмоса могут быть разделены на положительно и отрицательно заряженные. Положительный заряд имеют гидрозоли таких гидроксидов, как  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а также водные растворы основных красителей (метиленовый синий, метиленовый зеленый) и др. Отрицательный заряд частиц дисперсной фазы имеют гидрозоли золота, серебра, платины, а также водные растворы кислых красителей (флуоресцеин, кислоты фуксин).

2. Электрофорез и электроосмос в золях не являются процессами односторонними. Оба они представляют собой единство двух противоположных процессов.

3. При наличии определенных условий во многих случаях коллоидные частицы в золях могут перезаряжаться, т. е. менять свой знак заряда на обратный.

4. Величина и знак заряда, которые несет на себе коллоидная частица, также меняется в зависимости от концентрации самого золя и от концентрации (а также от природы) посторонних ионов, присутствующих в золях.

Устойчивость коллоидных растворов. *Кинетическая устойчивость* – это способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения.

Факторами кинетической устойчивости, кроме броуновского движения, являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть кинетически устойчивыми.

*Агрегативная устойчивость* – это способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности. Потеря агрегативной устойчивости приводит к взаимному слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов. Фактором агрегативной устойчивости явля-

ется наличие у коллоидных частиц одноименных зарядов, которые мешают им соединяться в более крупные частицы, а также наличием вокруг ядра коллоидных мицелл сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя.

Коллоидные частицы, потеряв заряд, сталкиваясь друг с другом, укрупняются и выпадают в виде осадка. Процесс укрупнения коллоидных частиц называется *коагуляцией*. Практически коагуляция может быть вызвана добавлением электролитов и повышением температуры. Один из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, вызывает ее нейтрализацию. Чем больше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность. Коллоидное состояние вещества является одним из наиболее распространенных в природе. Важнейшие составные части растворов биологических организмов: кровь, лимфа, протоплазма и т. д. – находятся в коллоидном состоянии.

Коллоидные частицы, совершая броуновское движение, могут при столкновении приближаться настолько, что между ними начинают проявлять себя силы Ван-дер-Ваальса. В результате мицеллы начинают слипаться, частицы дисперсной фазы укрупняются, и происходит коагуляция. При этом большей частью образуются настолько крупные хлопья, что они выпадают в осадок (процесс седиментации). В результате этого коллоидный раствор «разрушается». Практически коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших количеств электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием ультразвука, электромагнитного поля и др.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов).

Коагуляция проявляется в процессе свертывания крови. Свертывание крови играет в организме две противоположные роли: с одной стороны, уменьшает потерю крови при повреждении ткани, с другой – вызывает образование тромбов в кровеносной системе. Свертывание крови – очень сложный ферментативный процесс. Одновременно в крови действует антисвертывающая система, основой которой является гепарин – антикоагулянт крови.

Природу крови необходимо учитывать при ее консервировании. Так как свертыванию крови способствуют катионы кальция, то их удаляют из крови, предназначенной для консервирования, используя различные физико-химические способы. Например, добавка цитрата натрия переводит кальций в осадок, после чего кровь сохраняется в охлажденном состоянии, оставаясь пригодной для переливания в течение 30 суток. Цельную кровь можно декальцинировать также методом ионообмена, используя для этого Na-катиониты.

В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролита, поскольку коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в соприкосновении с электролитами. Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции ( $c_{пк}$ ).

*Порогом коагуляции* называется минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски. Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:  $c_{пк} = c_{эл} \cdot V_{эл} / (V_{кр} + V_{эл})$ ,

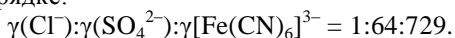
где  $c_{эл}$  – исходная концентрация раствора электролита;  $V_{эл}$  – объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору;  $V_{кр}$  – объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием ( $\gamma$ ). Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце-Гарди. Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов ( $\gamma$ ) тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта. Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени:  $\gamma = f(z^6)$ . Например, коагуляция золя AgI с отрицательно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы–анионы I) происходит за счет действия положительно заряженных ионов. Поэтому при добавлении к этому золю растворов NaCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> коагулирующее действие катионов Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> будет резко возрастать:

$$\gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Ca}^{2+}) : \gamma(\text{Al}^{3+}) = 1 : 64 : 729.$$

Коагуляция золя AgI с положительно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы–катионы Ag<sup>+</sup>), наоборот, идет за счет отрица-

тельно заряженных ионов. Добавление к золю растворов KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] вызовет увеличение коагулирующего действия анионов в следующем порядке:



От правила Шульце-Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона, кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту. Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы Mg<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь необходимо вводить его постепенно, медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному (местному) превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается, и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется “привыканием”.

## Экспериментальная часть

### Лабораторная работа 12

#### *Получение и свойства коллоидных растворов*

**Цель работы.** Познакомить студентов со строением, способами получения и физико-химическими свойствами дисперсных систем, обратив особое внимание на биологическое значение коллоидных растворов *in vivo*.

**Оборудование и материалы.** Электроплитка, мерный цилиндр, колбы, пипетки, бескрановая бюретка (100 мл), дистиллированная вода, растворы хлорида железа (III), желтой кровяной соли, 3,0 М KCl, 0,005 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,0005 М K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 1,0 М KCl, 0,03 М CaCl<sub>2</sub>, 0,003 М AlCl<sub>3</sub>

**Ход работы.** Коллоидные растворы – это растворы, в которых растворенное вещество (дисперсная фаза) находится в растворе в виде крупных частиц (диаметром  $10^{-7} - 10^{-9}$  м) или 1-100 нм. Коллоидные растворы играют большую роль в процессах жизнедеятельности организмов. Протоплазма живых организмов представляет собой коллоидную систему. В ней содержатся различные лиофильные вещества (белки, гликоген, фосфолипиды), молекулы которых прочно удерживают воду (связанная вода). Когда, под влиянием каких-либо причин, изменяется структура коллоида, возможно выделение части связанной воды. Это явление называется синерезисом. Примером синерезиса является выделение сыворотки при образовании сгустков крови. Соли желчных кислот, находящиеся в пищеварительном тракте, стабилизируют водно-масляные эмульсии, в результате чего облегчается прохождение этих эмульсий через стенки кишечника.

Многие лекарственные препараты представляют собой коллоидные растворы. Для повышения устойчивости к ним добавляют стабилизаторы. Белки – важнейшая составная часть всех живых клеток и организмов. Они составляют главную массу сухого вещества тканей человека и всех животных. Белки находятся в организме в коллоидном состоянии. Ферменты – биологические катализаторы, образующиеся в живых клетках, представляют собой вещества белковой природы. Ферменты проявляют свою высокую каталитическую активность в коллоидном состоянии.

Резкой границы между истинными и коллоидными системами нет, т.к. одно и то же вещество, в зависимости от природы растворителя, может давать как истинный, так и коллоидный раствор. Например, NaCl в H<sub>2</sub>O – истинный раствор, NaCl в спирте – коллоидный раствор.

Коллоидные растворы являются гетерогенными (неоднородными) системами, так как каждая частица дисперсной фазы отделена со всех сторон от дисперсной среды поверхностью раздела. Большая поверхность раздела создает избыток свободной поверхностной энергии, которая делает эти системы термодинамически неустойчивыми. Коллоидные растворы не образуются самопроизвольно.

Для получения устойчивой коллоидной системы необходимо наличие стабилизатора в виде небольшой добавки электролита, один из ионов которого адсорбируется на коллоидных частицах и сообщает им стабилизирующий их одноименный заряд. Коллоидные системы с жидкой дисперсной средой называются золями.

Все коллоидные системы делятся на 2 вида: лиофобные и лиофильные или гидрофобные и гидрофильные, если дисперсионная среда –  $H_2O$ . Гидрофобные золи образуются в результате дробления более крупных частиц и являются термодинамически неустойчивыми. Гидрофильные системы образуются самопроизвольно, следовательно термодинамически устойчивые. В этих системах частицы дисперсной среды могут состоять из небольших молекул или представлять одиночные молекулы большой массы. Гидрофильные золи (белки, полисахариды, нуклеотиды) обладают высоким сродством к дисперсной среде и представляют большой интерес с точки зрения биологии и медицины.

Методы получения зольей

Гидрофобные золи получают 2-мя методами:

I метод диспергирования или дисперсионный (дробление);

II метод конденсации (укрупнения).

**Опыт 1. Получение золья  $Fe(OH)_3$  реакцией гидролиза.** В конической колбе (250 мл) на электроплитке нагревают до кипения 150 мл дистиллированной воды (мерным цилиндром). Не снимая колбы, плитку выключают и небольшой струей вливают в воду пипеткой 5 мл концентрированного раствора железа (III) хлорида. Происходит гидролиз  $FeCl_3$ , в результате чего образуется коллоидный раствор железа (III) гидроксида интенсивного красно-коричневого цвета, стабилизированный  $FeCl_3$ .

Полученный золь охлаждают под краном до комнатной температуры. Если необходимо, то фильтруют через складчатый фильтр. Золь должен быть прозрачным в проходящем свете!

**Опыт 2. Получение золья берлинской лазури реакцией обмена.** В коническую колбу (250 мл) наливают 25 мл дистиллированной воды и добавляют микропипетками (1 мл и 2 мл) 0,2 мл концентрированного раствора  $FeCl_3$  и 2 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли при перемешивании. В результате реакции обмена образуется нерастворимая в воде берлинская лазурь (железа (III) гексацианоферрат (II))  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  в виде густого геля. К образовавшемуся гелю берлинской лазури добавляют 150 мл дистиллированной воды, встряхивают и фильтруют золь через складчатый фильтр, смоченный дистиллированной водой. Золь должен быть совершенно прозрачным в проходящем свете и иметь интенсивно синюю окраску!

В данном случае золь берлинской лазури, для которого стабилизатором является желтая кровяная соль, образуется в результате пептизации геля.

Результаты данной работы зависят от умения обращаться с пипетками.

**Опыт 3. Определение порога коагуляции полученных зелей  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .** Чтобы определить, какой ион электролита-коагулятора должен оказывать коагулирующее действие на золь, нужно определить знаки зарядов коллоидных частиц зелей  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

Сопоставление коагулирующей способности электролитов необходимо производить при одинаковом анионе, если ионом-коагулятором является катион и наоборот, при одинаковом катионе, если ион-коагулятор – анион.

Чтобы определить пороги коагуляции золя железа (III) гидроксида, готовят раствор электролитов с убывающей концентрацией. Для этого берут три ряда пробирок по 6 штук. В пробирки каждого ряда наливают из бюретки заданный объем дистиллированной воды и растворы электролитов в соответствии с таблицей 1. Растворы электролитов отмеряют пипеткой (5 мл).

**Таблица 1 Коагуляция золя гидроксида железа (III) под влиянием электролитов**

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции моль/л	Номер пробирки						
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6	
1 2 3	3,0 М KCl 0,005 М K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,0005 М K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]									
Объем мл	Дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5	
	Раствор электролита			5	4	3	2	1	0,5	
	Золь гидроксида железа (III)			5	5	5	5	5	5	

**Таблица 2. Коагуляция золя берлинской лазури под влиянием электролитов**

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции	Номер пробирки					
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6
1. 2. 3.	1,0 М KCl 0,03 М CaCl <sub>2</sub> 0,003 М AlCl <sub>3</sub>								
Объем мл	Дистиллированная вода			0	1	2	3	4	4,5
	Раствор электролита			5	4	3	2	1	0,5
	Золь берлинской лазури			5	5	5	5	5	5

Разведение раствора электролита в 3-х рядах одинаково, поэтому, чтобы рационально использовать время, рекомендуется заполнять

пробирку так: взяв в руки одновременно вторые пробирки всех 3-х рядов, наливают в них по 1 мл дистиллированной  $H_2O$ ; в третьи – по 2 мл дистиллированной воды и т.д. Затем в пробирки каждого ряда пипеткой добавляют объемы раствора заданного электролита в убывающем количестве 5, 4, 3, 2, 1 и 0,5.

Заполнение пробирок золей производится из бескрановой бюретки (100 мл). Передвигая под бюреткой штатив с пробирками, добавляют по 5 мл золя по возможности одновременно во все пробирки каждого ряда. Содержимое пробирок перемешивают встряхиванием, записывают время начала опыта и оставляют на 30 мин. для прохождения явной коагуляции.

Готовят контрольный раствор золя гидроксида железа (III) сливанием в пробирку 5 мл дистиллированной воды и 5 мл золя.

Методика для определения порога коагуляции золя берлинской лазури точно такая же, в соответствии с таблицей 2. Контрольный раствор готовят сливанием 5 мл дистиллированной воды и 5 мл исходного раствора берлинской лазури. Коагуляцию отличают, сопоставляя контрольную и исследуемую пробирки, для чего их ставят на лист чистой белой бумаги и наблюдают помутнение золя сверху через всю толщу раствора или наблюдают образование укрупненных агрегатов в проходящем свете при сопоставлении контрольной и исследуемой пробирок.

В таблицах 1 и 2 отмечают коагуляцию знаком "+", отсутствие коагуляции знаком "-".

В отчете написать уравнения реакций получения золей  $Fe(OH)_3$  и  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ . Изобразить формулу строения мицеллы золя  $Fe(OH)_3$ , стабилизированного хлоридом железа (III) и золя берлинской лазури, стабилизированного желтой кровяной солью.

Рассчитать порог коагуляции золей  $Fe(OH)_3$  и  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  для каждого электролита-коагулятора. Суммарный объем растворов в каждой пробирке 10 мл, следовательно, концентрация золя во всех пробирках одинакова. Если  $C$  – молярная концентрация раствора электролита,  $У$  – минимальное число мл этого электролита, достаточное для коагуляции 10 мл золя, то  $СУ$  – это число миллимолей электролита, добавленного к 10 мл золя. Для пересчета на 1 л золя  $СУ$  надо умножить на 100, тогда порог коагуляции равен:  $\gamma = СУ \cdot 100$  ммоль/л

## Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

**Задание 2.** Золь бромида серебра получен реакцией обмена при смешивании 16 мл 0,005 М раствора нитрата серебра и 40 мл 0,0025 М раствора бромида калия. Написать схему строения мицеллы. В каком направлении будет двигаться гранула этого золя при электрофорезе?

Решение: 1. Запишем уравнение реакции, приводящее к получению золя, например:  $\text{AgNO}_3 + \text{KBr} \rightarrow \text{AgBr} \downarrow + \text{KNO}_3$ .

2. Установим состав ядра коллоидной частицы. Это вещество, образующее осадок –  $\text{AgBr}$ ; бромид серебра имеет ионную кристаллическую решетку, состоит из ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$ . Состав ядра –  $m\text{AgBr}$  ( $m$  – несколько, некоторое число).

3. Установим, какое из веществ находится в избытке: 16 мл 0,005 М раствора  $\text{AgNO}_3$  и 40 мл 0,0025 М. раствора  $\text{KBr}$ . Сравнивая произведения соответствующих цифр, получаем в избытке  $\text{KBr}$ .

4. Сравним ионы вещества, находящиеся в растворе в избытке, с ионами, входящими в состав ядра:

ядро –  $\text{AgBr}$ ,

вещество в избытке –  $\text{KBr}$ .

Одноименные или близкие по химической природе ионы могут быть ионами-стабилизаторами (потенциалоопределяющими ионами), ионы стабилизаторы в данном случае  $\text{Br}^-$ .

5. Запишем выделенные две части мицеллы – ядро и слой потенциалоопределяющих ионов. В нашем случае это  $m\text{AgBr}n\text{Br}^-$ .

6. Заряд образующейся системы в данном случае – отрицательный.

7. Выбираем противоионы. Это тоже ионы вещества, находящиеся в избытке. В данном случае  $\text{KBr}$  дает:

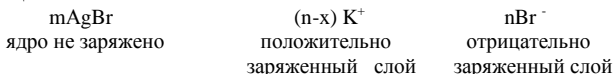
$\text{Br}^-$	$\text{K}^+$
потенциалоопределяющие ионы	противоионы

8. Продолжим схему строения мицеллы, записав слой противоионов:

	потенциалоопределяющие	
ядро	ионы	противоионы
$m\text{AgBr}$	$n\text{Br}^-$	$(n-x)\text{K}^+$

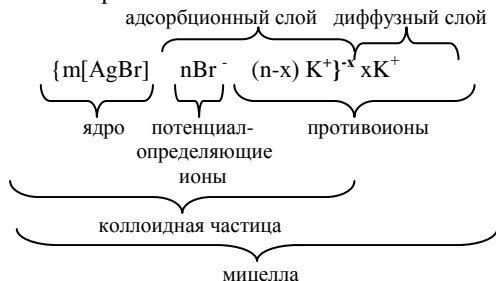
Противоионы взаимодействуют со слоем потенциалоопределяющих ионов кулоновскими силами. Поэтому число этих ионов  $(n-x)$  несколько меньше количества потенциалоопределяющих ионов ( $n$ ).

9. Зафиксируем знак заряда записанной вами системы – коллоидной частицы:



Поскольку  $n > (n-x)$ , то вся система заряжена отрицательно.

10. Завершим запись мицеллы, указав диффузный слой, который состоит из остальных противоионов.



Коллоидная частица имеет отрицательный заряд, поэтому гранула при электрофорезе будет двигаться к аноду.

**Задание 3.** В растворе имеется смесь белков – казеин, глиадин и глобулин – с ИЭТ, равными соответственно 4,6; 9,8; 5,4. К каким электродам будут двигаться молекулы аминокислот при электрофорезе в нейтральной среде ( $\text{pH}=7$ )?

Решение. При величинах  $\text{pH}$  больше, чем величина ИЭТ (изоэлектрической точки), молекула белка заряжена отрицательно, а при величинах  $\text{pH}$  меньше, чем ИЭТ – положительно. Значит в нейтральной среде ( $\text{pH}=7$ ) будем иметь:

казеин	ИЭТ=4,6<7	заряд -
глобулин	ИЭТ=5,4<7	заряд -
глиадин	ИЭТ=9,8>7	заряд +

Таким образом, при электрофорезе казеин и глобулин будут двигаться к аноду, а глиадин – к катоду.

### Вариант 1

1. Классификация дисперсных систем.

2. Написать формулу мицеллы барий сульфата, полученного при смешивании 1 л 0,005 н. раствора барий хлорида с таким же объемом 0,001 н. раствора серной кислоты. Указать название всех слоев мицеллы.

3. Альбумин яйца, ИЭТ которого находится при  $pH=4,8$ , помещен в раствор с  $pH=6,0$ . Как заряжен альбумин яйца в растворе?

### Вариант 2

1. Методы получения коллоидных растворов.
2. Написать формулу мицеллы гидрозоля серебро хлорида, полученного при слиянии 1 л 0,001 н. раствора калий хлорида и 1 л 0,01 н. раствора серебро нитрата. Определить направление движения гранулы при электрофорезе. Указать название всех слоев мицеллы.
3. Желатин, изоэлектрическая точка которого находится при  $pH=4,7$ , помещен в раствор  $pH=3,3$ . Как заряжен белок? Показать это схематически.

### Вариант 3

1. Строение мицеллы лиофобных коллоидов.
2. Золь железа (III)гидроксида получен сливанием 50 мл 0,2 н. раствора аммоний гидроксида и 25 мл 0,3 н. раствора железа (III)хлорида. Написать формулу мицеллы полученного золя. Указать название всех слоев мицеллы.

### Вариант 4

1. Молекулярно-кинетические свойства лиофобных коллоидных растворов: броуновское движение, диффузия, флуктуация.
2. Написать формулу мицеллы гидрозоля серебро хлорида, полученного при слиянии 1 л 0,1 н. раствора калий хлорида и 1 л 0,2 н. раствора серебро нитрата. Определить направление движения гранулы при электрофорезе. Назвать все слои мицеллы.
3. Золь глиаина пшеницы помещён в буферный раствор с  $pH=4,1$ . Какой заряд будут иметь частицы белка, если его изоэлектрическая точка находится при  $pH=9,8$ ?

### Вариант 5

1. Молекулярно-кинетические свойства лиофобных коллоидных растворов: осмотическое давление, мембранное равновесие Доннана, седиментация.

2. Написать формулу мицеллы барий сульфата, полученного при смешивании 1 л 0,015 н. раствора барий хлорида с таким же объемом 0,02 н. раствора серной кислоты. Указать название всех слоев мицеллы.

### Вариант 6

1. Оптические свойства: окраска, опалесценция, явление Фарадея-Тиндаля. Нефелометрия, ультрамикроскопия.

2. Золь железо (III)гидроксида получен сливанием 10 мл 0,2 н. раствора аммоний гидроксида и 10 мл 0,3 н. раствора железо (III)хлорида. Написать формулу мицеллы полученного золя. Указать название всех слоев мицеллы.

3. Казеин, изоэлектрическая точка которого находится при  $pH=4,6$ , поместили в раствор с  $pH=7,7$ . Как заражен казеин в растворе? Показать это схематически.

### Вариант 7

1. Электрокинетические свойства: электрофорез, электроосмос, изоэлектрическое состояние (ИЭС) и изоэлектрическая точка (ИЭТ).

2. Написать формулу мицеллы барий сульфата, полученного при смешивании 2 л 0,1 н. раствора барий хлорида с таким же объемом 0,5 н. раствора серной кислоты. Указать название всех слоев мицеллы.

3. Желатин, изоэлектрическая точка которого находится при  $pH=4,7$ , помещен в раствор  $pH=5,3$ . Как заряжен белок? Показать это схематически.

### Вариант 8

1. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов.

2. Написать формулу мицеллы хлорида серебра, полученного при смешивании 0,2 л 0,1 н. раствора калий хлорида и 1 л 0,1 н. раствора серебро нитрата. Определить направление движения гранулы при электрофорезе. Указать название всех слоев мицеллы.

3. Альбумин яйца, ИЭТ которого находится при  $pH=4,8$ , помещен в раствор с  $pH=2,5$ . Как заряжен альбумин яйца в растворе?

## Вариант 9

1. Причины коагуляции.
2. Написать формулу мицеллы барий сульфата, полученного при смешивании 1 л 0,5 н. раствора барий хлорида с таким же объемом 0,1 н. раствора серной кислоты. Указать название всех слоев мицеллы.
3. Желатин, изоэлектрическая точка которого находится при  $\text{pH}=4,7$ , помещен в раствор  $\text{pH}=6,4$ . Как заряжен белок? Показать это схематически.

## Вариант 10

1. Виды и кинетика коагуляции.
2. Золь железо (III)гидроксида получен сливанием 100 мл 0,15н. раствора аммоний гидроксида и 100 мл 0,3 н. раствора железо (III)хлорида. Написать формулу мицеллы полученного золя. Указать название всех слоев мицеллы.
3. Золь глиаина пшеницы помещён в буферный раствор с  $\text{pH}=8,5$ . Какой заряд будут иметь частицы белка пшеницы, если его изоэлектрическая точка находится при  $\text{pH}=9,8$ ?

## Тема 10. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

*Цель:* изучение основных методов и особенностей проведения качественного анализа.

*Задачи:* изучить химическое равновесие в гетерогенных системах; понять произведение растворимости (константу растворимости) и условия образования и растворения осадков; освоить методику проведения дробного и систематического анализов; изучить качественные реакции основных катионов I, II, III и анионов I, II, III аналитических групп; приобрести навыки решения задач с использованием ПР( $K_s$ ).

### Теоретический минимум

Аналитическая химия – это наука о методах качественного и количественного исследования состава веществ и смесей. Основной целью изучения её является овладение теоретическими основами и навыками аналитических операций, необходимых для анализа минеральных удобрений, пестицидов, почв, кормов и других объектов.

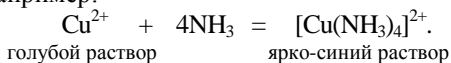
Химический анализ основан на фундаментальных законах общей химии. Поэтому, чтобы овладеть аналитическими методами, необхо-

димо знать свойства водных растворов, закономерности образования осадков и коллоидных систем, реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ.

Аналитическая химия устанавливает, какие химические элементы, в какой форме и в каком количестве содержатся в изучаемом объекте. В соответствии с этими задачами в аналитической химии выделяют два больших раздела: качественный анализ и количественный анализ. Сначала устанавливают качественный состав вещества, а затем уже определяют точное содержание элементов теми или другими методами. В тех случаях, когда состав анализируемого материала приблизительно известен, сразу приступают к количественным измерениям.

Аналитическая химия занимает особое место в системе естественных наук. С ее помощью ученые накапливают и проверяют научные факты, устанавливают новые правила и законы. Аналитические исследования являются тем фундаментом, на котором строится здание современной химии. Химический анализ необходим для успешного развития таких наук, как биохимия растений и животных, химия космоса, геохимия, минералогия. С помощью методов аналитической химии было доказано, что Земля, Луна, Солнце и другие небесные тела состоят из одних и тех же химических элементов. Это свидетельствует о единстве Вселенной.

Классический качественный анализ основан на применении качественных аналитических реакций, т.е. химических реакций, сопровождающихся определенным внешним эффектом (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора), например:



Важными характеристиками аналитических реакций являются их чувствительность и специфичность.

*Чувствительность реакции* характеризуется минимальным количеством определяемого компонента или минимальной его концентрацией в растворе, при которых с помощью данного реагента этот компонент может быть обнаружен.

*Предельная концентрация*  $C_{\min}$  – это минимальная концентрация вещества в растворе, при которой данная реакция еще дает положительный результат. *Предельное разбавление*  $G$  – величина, обратная предельной концентрации. Предельную концентрацию выражают отношением  $1:G$ , которое показывает, в какой массе растворителя должна содержаться одна массовая часть вещества, чтобы внешний

эффект был еще заметен. Например, для реакции  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком предельное разбавление равно 250 000 и предельная концентрация 1:250 000, что означает возможность открыть ионы меди в растворе, содержащем 1 г  $\text{Cu}^{2+}$  в 250 000 г воды. Реакция считается тем чувствительнее, чем больше предельное разбавление.

Чувствительность реакции зависит от многих условий: кислотности среды, температуры, ионной силы раствора и других, поэтому каждую аналитическую реакцию следует проводить в строго определенных условиях. Если не соблюдать требуемых условий, то реакция может или совсем не пойти, или пойти в нежелательном направлении.

Аналитическая реакция, свойственная только данному иону, называется *специфической реакцией*. Это, например, реакция обнаружения иона  $\text{NH}_4^+$  действием щелочи в газовой камере, синее окрашивание крахмала при действии йода и некоторые другие реакции. При наличии специфических реакций можно было бы открыть любой ион непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов. Открытие ионов специфическими реакциями в отдельных пробах всего исследуемого раствора в произвольно выбранной последовательности называется *дробным анализом*.

Отсутствие специфических реакций для большинства ионов делает невозможным проведение качественного анализа сложных смесей дробным методом. Для таких случаев разработан *систематический анализ*. Он состоит в том, что смесь ионов с помощью особых групповых реагентов предварительно разделяют на отдельные группы.

Из этих групп каждый ион выделяют в строго определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.

Реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы, называются *групповыми реагентами (реактивами)*. В основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия. В отличие от специфических избирательные (или селективные) реакции проходят с несколькими ионами или веществами. Например,  $\text{Cl}^-$ -ионы образуют осадки с катионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , следовательно, эта реакция является селективной для указанных ионов, а соляная кислота  $\text{HCl}$  может использоваться в каче-

стве группового реагента аналитической группы, включающей эти катионы.

Применение групповых реагентов представляет большие удобства при исследовании состава сложных смесей, так как при этом сложная задача анализа распадается на ряд более простых. Если же какая-либо группа полностью отсутствует, ее групповой реагент не даст с анализируемым раствором ожидаемого осадка. В этом случае нет смысла проводить реакции на отдельные ионы этой группы.

Задачей количественного анализа является определение массы отдельных химических элементов, входящих в состав индивидуального соединения или смеси веществ. Количественный анализ выполняют с помощью различных химических, физико-химических и физических методов. В любом случае между массой определяемого элемента и измеряемым свойством должна существовать определенная зависимость, выражаемая математической формулой или графически.

## Экспериментальная часть

### Лабораторная работа 11

#### *Качественные реакции первой группы катионов ( $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$ )*

**Цель работы.** Провести аналитические реакции первой группы катионов: изучить качественные реакции обнаружения катионов первой аналитической группы и ознакомиться с техникой проведения качественного анализа растворов, содержащих катионы первой аналитической группы.

**Оборудование и материалы.** Водные растворы солей катионов калия, натрия, аммония; реактив Несслера, раствор натрия гексанитритокобальтата (III); дистиллированная вода; спиртовки; нихромовая проволока; предметные стекла; пробирки для полумикроанализа, микроскоп.

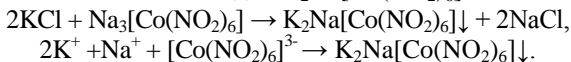
**Ход работы.** Большинство солей, образованных катионами  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Гидроксиды калия и натрия являются сильными основаниями, гидроксиды аммония и магния относятся к слабым основаниям. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, соли же аммония, магния и сильных кислот гидролизу подвергаются (в результате гидролиза растворов этих солей создается кислая среда).

Водные растворы солей катионов 1 группы бесцветны. Группового реактива 1 группа катионов не имеет.

### Опыт.1. Реакции обнаружения катионов 1 группы.

Реакции катионов калия

1. Гексанитристокобальтат (III) натрия –  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  дает с растворами солей калия желтый осадок  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

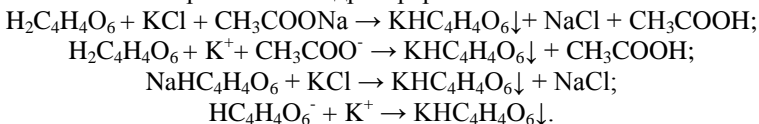


Эта реакция очень чувствительная – предельное разбавление этой реакции определения калия составляет 1:13000.

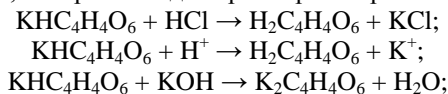
Реакцию выполняют следующим образом: к 1–2 каплям соли калия добавляют 2–3 капли предварительно приготовленного раствора кобальтинитрита натрия, раствор перемешивают. Реакцию нужно вести в слабокислой (уксуснокислой) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают кобальтинитрит натрия с выделением азотистой кислоты. Щелочная среда также недопустима. При действии щелочей кобальтинитрит натрия разрушается с образованием бурого осадка гидроксида кобальта (III).

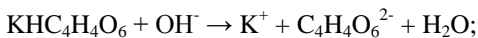
Нужно иметь в виду, что ион аммония с кобальтинитритом натрия также дает желтый осадок, и, следовательно, в присутствии иона аммония эту реакцию использовать для открытия иона калия нельзя.

2. Винная (виннокаменная) кислота  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и гидротартрат натрия  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  осаждают ионы калия из нейтральных растворов в виде очень мелких кристаллов гидротартрата калия:

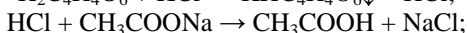
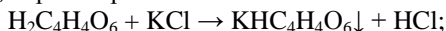


Гидротартрат калия представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в минеральных кислотах и щелочах, но мало растворимое в воде и в органических кислотах (уксусной, муравьиной и др.). Однако повышение температуры значительно увеличивает растворимость гидротартрата калия в воде и в органических кислотах. При растворении его в минеральных кислотах образуется винная кислота, а в щелочах – средняя соль или соответственно двойная соль этой кислоты, которые в воде хорошо растворимы:





В связи с тем, что при взаимодействии ионов калия с винной кислотой образуется свободная минеральная кислота, и поэтому создается кислая среда раствора. Эту реакцию следует проводить в присутствии ацетата натрия. В реакции обменного разложения ацетата натрия с образующейся в реакции минеральной кислотой, ацетат натрия нейтрализует ее и тем самым создает уксуснокислую среду, в которой осадок  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  нерастворим:



или суммарно:  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{KCl} + \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6\downarrow + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ .

Таким образом, при изучении химического взаимодействия катионов калия с гидротартратом натрия или винной кислотой необходимо соблюдать следующее неперемное условие: реакцию следует вести на холоду и в нейтральной среде. Если при этом оказывается, что среда, в которой необходимо обнаружить ионы калия, кислая, ее нейтрализуют гидроксидом натрия (по лакмусу); если же щелочная – нейтрализуют кислотой (лучше уксусной).

**3.** Капельная реакция с дипикриламином  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$  (характерная реакция). На полоску фильтровальной бумаги наносят 1–2 капли нейтрального исследуемого раствора и 1 каплю раствора дипикриламина. В присутствии катионов калия появляется оранжево-красное пятно дипикриламина калия  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NK}$ . Обнаружению калия этой реакцией мешают катионы  $\text{NH}_4^+$ . Мешающие определению калия катионы магния и аммония в присутствии фосфатов в микрорископической реакции образуют кристаллы, представленные на рисунке 5.



Рисунок 5 – Кристаллы фосфатамагния-аммония

## Опыт.2. Реакции обнаружения катиона $\text{Na}^+$

1. Уранилацетат  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  образует с ионом натрия желтоватый кристаллический осадок уранилацетата натрия –  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .



Реакцию выполняют микрокристаллоскопически: каплю раствора соли натрия наносят на чистое и сухое предметное стекло, осторожно выпаривают досуха и наносят на сухой остаток 1–2 капли уранилацетата. После охлаждения смотрят выпавшие кристаллы под микроскопом (рисунок 6). Кристаллы имеют форму треугольников, тетраэдров или октаэдров.

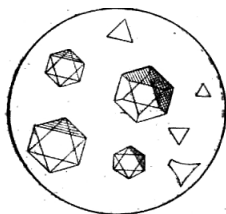
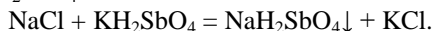


Рисунок 6 – Кристаллы натрий уранилацетата

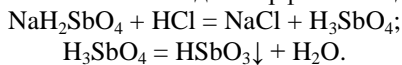
Эта реакция чувствительна и специфична: даже 20-кратный избыток ионов различных катионов не мешает открытию иона натрия. Открываемый минимум данной реакции –  $8 \times 10^{-4}$  мкг, предельное разбавление 1:1250. Реакцию следует проводить в нейтральной или уксуснокислой среде (реактивный уранилацетат содержит в своем составе уксусную кислоту).

2. Дигидроантимонат калия  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$ :



С повышением температуры растворимость  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  значительно увеличивается.

В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется, а с минеральными кислотами вступает в химическое взаимодействие с образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия дигидроантимонатом калия нельзя, т. к. в этой среде образуется осадок даже в отсутствии ионов натрия:



Образующийся осадок имеет аморфное строение, однако по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает «переоткрытие» катионов натрия (дигидроантимонатом калия), т. к. всякий кислый раствор, если он не содержит эти катионы, будет давать осадок. Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) в той или иной степени с дигидроантимонатом калия также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде  $\text{HSbO}_3$  за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, при открытии катионов натрия дигидроантимонатом калия должны соблюдаться следующие условия:

- а) концентрация ионов натрия должна быть достаточна велика;
- б) производить эту реакцию следует на холоду;
- в) анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым;
- г) в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы;
- д) следует перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и слегка потереть ею стенки пробирки (для создания центров кристаллизации).

### **Опыт.3. Реакции обнаружения катиона $\text{NH}_4^+$**

1. Едкие щелочи – NaOH или KOH – вытесняют из раствора солей аммония газообразный аммиак при нагревании полученной смеси:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .

Эта реакция очень специфична. Выделение аммиака обнаруживают по запаху или посинению лакмусовой бумаги, предварительно смоченной водой, которую удерживают над пробиркой, не касаясь ее стенок.

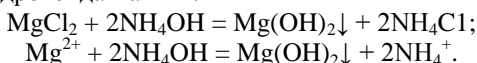
2. Реактив Несслера –  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  в присутствии KOH образует с ионами аммония характерный красно-бурый осадок:  $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4\text{KOH} = [\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}\downarrow + \text{KCl} + 7\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, т. к. при избытке солей аммония осадок не образуется (растворяется в избытке аммония).

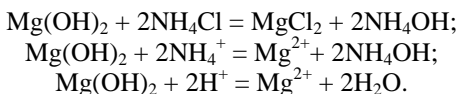
Реакция чувствительна и специфична. Однако нужно иметь в виду, что реактив Несслера в своем составе содержит щелочь (KOH); большинство же катионов со щелочами дают нерастворимые в воде основания, и многие из них окрашены (например, гидроксид железа (III) – красно-бурого цвета).

#### **Опыт.4. Реакции обнаружения катиона магния $Mg^{2+}$**

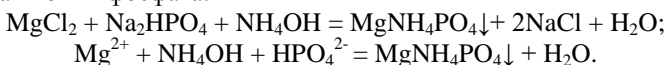
1. Гидроксид аммония  $NH_4OH$  образует с растворами солей магния белый осадок гидроксида магния:



В присутствии солей аммония гидроксид аммония  $NH_4OH$  не дает осадка с ионами магния  $Mg^{2+}$ . Это объясняется тем, что гидроксид магния  $Mg(OH)_2$  хорошо растворяется в избытке аммонийных солей и в растворах кислот:

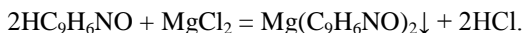


2. Гидрофосфат натрия  $Na_2HPO_4$  в присутствии  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$  осаждает из растворов солей магния белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата:



Присутствие в растворе  $NH_4Cl$  необходимо для того, чтобы при действии  $NH_4OH$  не образовался осадок  $Mg(OH)_2$ . При большом избытке хлорида аммония происходит растворение магний-аммоний фосфата. Выпадение осадка можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки пробирки. Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно. В таких случаях рекомендуется выждать некоторое время. В отсутствие гидроксида аммония ион магния  $Mg^{2+}$  дает с гидрофосфатом натрия белый аморфный осадок  $MgHPO_4$ . Эта реакция является фармакопейной.

3. 8-оксихинолин в аммиачной среде (pH 9,5–12,7) образует с ионами магния  $Mg^{2+}$  зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:

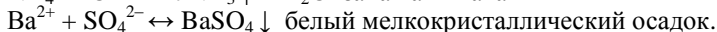
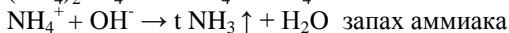
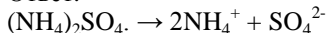


## Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

**Задание 2.** Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Укажите внешний эффект реакций.

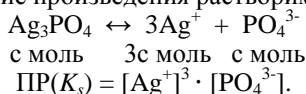
Ответ.



**Задание 3.** Произведение (константа) растворимости  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  равно  $1,3 \cdot 10^{-20}$ . Найдите растворимость  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  в моль/л и мг/л.

Решение.

1. Запишем выражение произведения растворимости для  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ :



2. Выразим ПР через растворимость в моль/л  $\text{ПР}(K_s) = (3c)^3 \cdot c = 27 \cdot c^4$ .

3. Найдем растворимость  $c$  (моль/л):

$$c = \sqrt[4]{\text{ПР} / 27} = \sqrt[4]{1,3 \cdot 10^{-20} / 27} = 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

4. Найдем растворимость  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  в мг/л.

$$m = M \cdot c \cdot V = 419 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^3 = 1,96 \text{ мг/л.}$$

Ответ. Растворимость  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  в  $4,68 \cdot 10^{-6}$  моль/л и  $1,96$  мг/л.

**Задание 4.** Растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  равна  $2,2 \cdot 10^{-2}$  г/л. Вычислите произведение (константу) растворимости  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Решение.

$$\text{Найдем } C. C = m / (M \cdot V) = 2,2 \cdot 10^{-2} / 332 = 6,62 \cdot 10^{-5}.$$



$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}) = 4C^3.$$

В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции

$$C(\text{CrO}_4^{2-}) = S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \text{ и } C(\text{Ag}^+) = 2S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4).$$

Выразим величину  $K_s$  соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2(S^2) \cdot S = 4S^3(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4 \cdot (6,62 \cdot 10^{-5})^3 = 1,16 \cdot 10^{-12}.$$

### Вариант 1

1. В чем сущность систематического анализа?

2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав нитрата бария. Укажите внешний эффект реакций.

3. Произведение растворимости  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  равно  $1,0 \cdot 10^{-17}$ . Найдите растворимость  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  в моль/л и мг/л.

4. Растворимость  $\text{AgCl}$  равна  $1,86 \cdot 10^{-3}$  г/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{AgCl}$ .

### Вариант 2

1. Что такое групповой реагент? Приведите примеры.

2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав нитрита калия. Укажите внешний эффект реакций.

3. Произведение растворимости  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  равно  $3,0 \cdot 10^{-11}$ . Найдите растворимость  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в моль/л и мг/л.

4. Растворимость  $\text{AgSCN}$  равна  $8,4 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{AgSCN}$ .

### Вариант 3

1. В чем сущность дробного анализа?

2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав сульфата натрия. Укажите внешний эффект реакций.

3. Произведение растворимости  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  равно  $2,2 \cdot 10^{-14}$ . Найдите растворимость  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  в моль/л и мг/л.

4. Растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  равна  $6,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

### Вариант 4

1. В чем сущность качественного анализа?

2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав гидрофосфата аммония. Укажите внешний эффект реакций.

3. Произведение растворимости  $\text{BaCrO}_4$  равно  $2,4 \cdot 10^{-10}$ . Найдите растворимость  $\text{BaCrO}_4$  в моль/л и мг/л. Растворимость  $\text{CaF}_2$  равна  $2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{CaF}_2$ .

4. Какой концентрации карбонат-иона следует достичь для образования осадка из раствора нитрата кальция с концентрацией 0,5 моль/л? ( $IP = K_{s(CaCO_3)} = 3,8 \cdot 10^{-9}$ ).

### Вариант 5

1. Аналитическая классификация анионов.
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав чилийской (натриевой) селитры. Укажите внешний эффект реакций.
3. Произведение растворимости  $Ni(OH)_2$  равно  $2,0 \cdot 10^{-15}$ . Найдите растворимость  $Ni(OH)_2$  в моль/л и мг/л.
4. Растворимость  $Ag_2CO_3$  равна  $1,26 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости  $Ag_2CO_3$ .

### Вариант 6

1. Сульфидная классификация катионов.
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав сульфата аммония. Укажите внешний эффект реакций.
3. Произведение растворимости  $Cu(IO_3)_2$  равно  $7,4 \cdot 10^{-8}$ . Найдите растворимость  $Cu(IO_3)_2$  в моль/л и мг/л.
4. Растворимость  $Mg_3(PO_4)_2$  равна  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости  $Mg_3(PO_4)_2$ .

### Вариант 7

1. Охарактеризуйте условия выполнения аналитических реакций сухим способом. Приведите примеры.
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав силиката натрия. Укажите внешний эффект реакций.
3. Произведение растворимости  $Cu_2S$  равно  $2,5 \cdot 10^{-48}$ . Найдите растворимость  $Cu_2S$  в моль/л и мг/л.
4. Растворимость  $VaCrO_4$  равна  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости  $VaCrO_4$ .

### Вариант 8

1. Охарактеризуйте свойства катионов первой аналитической группы.
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав хлористого калия. Укажите внешний эффект реакций.
3. Произведение растворимости  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  равно  $1,3 \cdot 10^{-18}$ . Найдите растворимость  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в моль/л и мг/л.
4. Растворимость  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  равна  $9,0 \cdot 10^{-7}$  г/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

### Вариант 9

1. Охарактеризуйте свойства катионов второй аналитической группы.
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав аммонийной селитры. Укажите внешний эффект реакций.
3. Произведение растворимости  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  равно  $1,7 \cdot 10^{-13}$ . Найдите растворимость  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в моль/л и мг/л.
4. Растворимость  $\text{AgBr}$  равна  $1,5 \cdot 10^{-4}$  г/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{AgBr}$ .

### Вариант 10

1. Охарактеризуйте свойства анионов второй аналитической группы.
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав норвежской (кальциевой) селитры. Укажите внешний эффект реакций.
3. Произведение растворимости  $\text{SrF}_2$  равно  $2,7 \cdot 10^{-9}$ . Найдите растворимость  $\text{SrF}_2$  в моль/л и мг/л.
4. Растворимость  $\text{Ag}_2\text{S}$  равна  $8,7 \cdot 10^{-16}$  г/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

## Тема 11. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

*Цель:* овладение теоретическими основами и навыками титриметрического анализа, необходимых для анализа минеральных удобрений, пестицидов, почв, кормов и других объектов.

### Теоретический минимум

Титриметрический анализ заключается в измерении объема раствора реагента, затраченного на взаимодействие с определяемым компонентом. При этом концентрация реагента должна быть предварительно установлена. Зная объем прибавленного раствора и концентрацию реагирующего вещества в нем, нетрудно рассчитать количество анализируемого компонента в пробе.

*Раствор с известной концентрацией реагента называется рабочим.* Процесс прибавления рабочего раствора к анализируемой пробе называется *титрованием*. Титрование необходимо продолжать до точки эквивалентности, т. е. до того момента, когда реагирующие между собой вещества окажутся в эквивалентных количествах. Точку эквивалентности устанавливают с помощью химических индикаторов или специальных приборов.

В основу титриметрического анализа могут быть положены только те химические реакции, которые протекают с достаточно высокой скоростью и практически необратимо. Выражаются определенным уравнением и не сопровождаются побочными процессами, связанными с расходом реагента или анализируемого вещества. Кроме того, должен существовать несложный способ, позволяющий устанавливать точку эквивалентности.

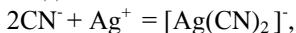
Титриметрические методы анализа классифицируют по типу выполняемых химических реакций. При этом различают методы нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования.

Метод нейтрализации применяется для определения кислот и оснований. В качестве реагентов в этом методе используются растворы сильных минеральных кислот (при анализе оснований) и щелочей (при анализе кислот). Основу метода составляет реакция нейтрализации.

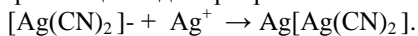
Метод осаждения объединяет те случаи определений, при которых в результате взаимодействия реагента с исследуемым веществом образуется малорастворимое соединение, например:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ , или  $\text{PbSO}_4$ .

С помощью метода окисления-восстановления устанавливают содержание окислителей и восстановителей в растворе. В качестве реагентов в этом методе наиболее часто применяют  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Метод комплексообразования основан на использовании реакций, сопровождающихся образованием комплексных соединений. Например, для определения цианид-ионов  $\text{CN}^-$  часто используют реакцию:



в результате которой образуется устойчивый комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Если к раствору, содержащему ионы  $\text{CN}^-$ , прибавлять нитрат серебра, то сначала жидкость остается совершенно прозрачной. После точки эквивалентности первая избыточная капля реагента приводит к выпадению малорастворимого аргентоцианида серебра:



Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе ряда методов титриметрического анализа, которые объединяются под общим названием *оксидиметрия*. В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислителей и восстановителей. Все методы оксидиметрии классифицируют в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе, на следующие виды:

1) *перманганатометрия*: основным титрантом служит раствор  $\text{KMnO}_4$ ; в паре с ним обычно используются растворы сульфата железа (II)  $\text{FeSO}_4$  или щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;

2) *йодометрия*: титранты – растворы йода и тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

3) *хроматометрия*: основной титрант – раствор дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;

4) *броматометрия*: титрант – раствор калия  $\text{KBrO}_3$ ;

5) *нитритометрия*: титрант – раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ .

Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в растворах или смесях разнообразные восстановители: соединения железа (II), олова (II), сульфиты, сульфиды, арсениты, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабочих растворов-восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлориты, бром, броматы, йод, йодаты, пероксид водорода и др. Особенно широко в практике клинических и санитарно-гигиенических исследований применяют перманганатометрическое и йодометрическое титрование.

К реакциям, используемым в оксидиметрии, предъявляются требования, заключающиеся в том, что реакция при титровании должна протекать быстро и необратимо с образованием продуктов строго определенного состава, не должна сопровождаться побочными взаимодействиями и должен существовать способ фиксирования конца реакции. Этим требованиям удовлетворяет лишь незначительная часть из огромного числа ОВ реакций. Для оксидиметрического титрования подбирают окислительно-восстановительные пары так, чтобы разность

их стандартных окислительных потенциалов была не ниже 0,4–0,5 В. В противном случае при титровании отсутствует резкий скачок потенциала вблизи эквивалентной точки.

В оксидиметрии применяются различные методы определения точки эквивалентности. Например, в перманганатометрии она фиксируется по изменению окраски титруемого раствора, вызываемому избытком окрашенного рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  (так называемое *безиндикаторное* титрование). В йодометрии точку эквивалентности устанавливают с помощью индикатора крахмала, специфически реагирующего с йодом. В оксидиметрии применяют и специальные *редокс-индикаторы* (например, дифениламин), которые изменяют свою окраску в зависимости от значения окислительного потенциала, подобно тому, как кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора.

Различают несколько способов выполнения титриметрического анализа: прямое титрование, обратное титрование и титрование заместителя.

Прямое титрование состоит в непосредственном прибавлении рабочего раствора к пробе с определяемым веществом.

Обратное титрование основано на использовании двух рабочих растворов. Сначала к анализируемой пробе приливают точно измеренное количество первого рабочего раствора, в котором содержится реагент, взаимодействующий с определяемым веществом. Непрореагировавший избыток этого реагента оттитровывают с помощью второго рабочего раствора. Метод обратного титрования применяют в тех случаях, когда исследуемое вещество обладает повышенной летучестью.

В некоторых вариантах титриметрического анализа сначала проводят реакцию определяемого вещества с каким-либо реагентом, а затем титруют один из продуктов этой реакции. Такой способ называется титрованием заместителя.

Предлагаемые вопросы и задачи охватывают все основные темы курса в соответствии с программой и включают три раздела:

- 1) качественный анализ;
- 2) количественный анализ;
- 3) физико-химические методы анализа.

В процессе выполнения заданий студенты могут получать консультации у преподавателей кафедры. При изучении тем необходимо пользоваться учебником И. К. Цитовича «Курс аналитической химии».

## Экспериментальная часть

### Лабораторная работа 13

#### *Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)*

**Цель работы.** Сформировать знания о сущности и классификации методов титриметрического анализа; привить навыки работы с мерной посудой; обучить производить расчеты в титриметрическом анализе, готовить и стандартизировать растворы серной кислоты и гидроксида калия определенной концентрации, выполнять аналитические задачи; ознакомить с ролью титриметрического анализа в зоотехнических исследованиях и ветеринарном анализе.

**Оборудование и материалы.** Бюретки, пипетки, колбы, мерные колбы на 100,200,250 мл, порошок буры, раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с плотностью  $1,20 \text{ г/см}^3$ , индикаторы; дистиллированная вода.

**Ход работы.** Метод нейтрализации применяется для определения кислот и оснований. В качестве реагентов в этом методе используются растворы сильных минеральных кислот (при анализе оснований) и щелочей (при анализе кислот). Основу метода составляет реакция нейтрализации. В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекает строго стехиометрически. При этом происходит реакция нейтрализации  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Метод кислотно-основного титрования используется для определения кислотности желудочного содержимого, мочи, щелочного резерва крови и плазмы. В токсикологии – для определения аммиака, уксусной, синильной и других кислот. В санитарно-гигиенической практике данный метод позволяет оценить кислотность пищевых продуктов: молока, творога, хлеба и т.д.; оценки промышленных стоков. Кислотно-основной баланс почв важен в оценке объектов окружающей среды.

Титриметрические методы анализа широко используются в ветеринарных исследованиях, поскольку являются быстрыми, удобными, обладают высокой точностью.

Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекает строго стехиометрически. В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т. д.) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/л или сильных оснований

(NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> и т. д.) той же концентрации. Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколь угодно долго. Растворы щелочей также устойчивы, однако их рекомендуется хранить в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо также учитывать, что растворы щелочей поглощают углекислый газ из воздуха.

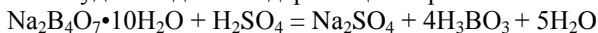
Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ. Для стандартизации раствора кислоты часто используется карбонат натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (сода) или декагидрат тетрабората натрия Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O (бура). Бура при растворении взаимодействует с водой:  $B_4O_7^{2-} + 3H_2O = 2H_3BO_3 + 2BO_2$  и образовавшийся метаборат титруют кислотой:  $BO_2^- + H^+ + H_2O = H_3BO_3$

Таким образом, на 1 моль буры при титровании расходуется 2 моль H<sup>+</sup>:  $Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$  и молярная масса эквивалента буры равна:  $M(1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 1/2M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 381,42/2 = 190,71$  г/моль

Значительно сокращает затраты времени на приготовление титрованных растворов применение специальных ампул, выпускаемых промышленностью (фиксаналов). Фиксаналы содержат точно известное количество вещества. Растворение или разбавление содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получить титрованный раствор.

**I. Приготовление стандартизованного раствора серной кислоты.** Лабораторная работа проводится в несколько этапов. Сначала из рассчитанной навески готовят стандартный раствор тетрабората натрия (буры). Затем делают расчет и готовят раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента ~0,1 моль/л. Наконец, стандартизируют полученный раствор кислоты по буре.

1. Приготовление стандартного раствора буры. Водные растворы буры вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию среды, поэтому наиболее удобны для стандартизации серной кислоты.



и молярная масса эквивалента буры для данной реакции равна:

$$M(1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 1/2M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 381,42/2 = 190,71 \text{ г/моль}$$

Масса навески буры для приготовления 250мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л равна:  $m = C_{\text{эkv}} \cdot M_{\text{эkv}} \cdot V = 0,1 \cdot 190,71 \cdot 0,25 = 4,7678$  (г).

Для приготовления 200 или 100 мл этого же раствора необходимо:

$$m = 0,1 \cdot 190,71 \cdot 0,2 = 3,8142 \text{ (г);}$$

$$m = 0,1 \cdot 190,71 \cdot 0,1 = 1,9071 \text{ (г).}$$

Навеску буры не обязательно брать точно по расчету (уходит много времени на взвешивание). Можно брать навески в пределах расчетных масс, но с точностью до 0,0002 г. Соответствующую навеску берут на аналитических весах в стаканчик или бюкс и переносят через воронку в мерную колбу, для объема которой велся расчет (250, 200 или 100 мл). Струей горячей воды из промывалки смывают всю буру в мерную колбу. Растворив буру, колбу охлаждают под краном, доводят дистиллированной водой объем раствора до метки по нижнему мениску и тщательно перемешивают раствор.

Вычисляют титр приготовленного раствора делением массы навески на объем раствора. Например, для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л взяли навеску массой 4,7475 г.

$$\text{Тогда титр раствора равен } T = m/V = 4,7475/250 = 0,01899 \text{ г/мл}$$

$$\text{Молярная концентрация эквивалента буры равна } C_{\text{экв}} = 0,01899 \cdot 1000/190,71 = 0,09957 \text{ моль/л}$$

## **2. Приготовление 250 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента ~0,1 моль/л**

Молярная масса эквивалента серной кислоты в ее реакции с бурой равна  $98/2 = 49$  г/моль.

В 250 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента ~0,1 моль/л. должно содержаться:  $m = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V = 0,1 \cdot 49 \cdot 0,25 = 1,225$  г.

$$\text{Для 200 мл раствора } m = 0,1 \cdot 49 \cdot 0,2 = 0,98 \text{ г.}$$

Наливают в высокий мерный цилиндр (например, на 500 мл) имеющийся концентрированный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и, опустив в нее соответствующий ареометр (денсиметр), определяют плотность. Если она, например, оказалась  $1,20 \text{ г/см}^3$ , то по таблице плотностей находят, что раствор содержит 27,72%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вычисляют, в каком количестве 27,72%-ного раствора этой кислоты содержится нужное число граммов (1,225 г для 250 мл или 0,98 г для 200 мл раствора) чистой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

27,72 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержится в 100 г раствора

$$1,225 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \text{—} \quad x \text{ г}$$

$$x = 4,419 \text{ г (для 250 мл раствора) } V = m/\rho = 4,419/1,20 = 3,68 \approx 3,7 \text{ мл}$$

$$\text{или } 27,72 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ — } 100 \text{ г раствора}$$

$$0,98 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ —} \quad x \text{ г}$$

$$x = 3,535 \text{ г (для 200 мл раствора) } V = m/\rho = 3,535/1,20 = 2,95 \approx 3,0 \text{ мл}$$

По определенному значению плотности вычисляют требуемые объемы 27,72%-ной кислоты для приготовления 250 мл и 200 мл раствора кислоты с молярной концентрацией эквивалента  $\sim 0,1$  моль/л.

С помощью бюретки или узким маленьким цилиндром отмеривают вычисленные объемы 27,72%-ного раствора серной кислоты в мерные колбы на 250 или 200 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки по нижнему мениску и перемешивают полученный раствор  $H_2SO_4$  с молярной концентрацией эквивалента  $\sim 0,1$  моль/л.

**3. Стандартизация приготовленного раствора серной кислоты по стандартному раствору буры.** Вынутую из штатива и тщательно вымытую бюретку дважды ополаскивают небольшими порциями приготовленной серной кислоты и с помощью воронки заполняют бюретку раствором кислоты так, чтобы его мениск был несколько выше нулевого деления. Затем, убрав воронку и несколько наклонив бюретку, подставляют под нее стакан для отходов. Потом отгибают стеклянный наконечник на резиновой трубочке вверх и, приоткрыв зажим, полностью удаляют из резиновой трубочки и наконечника пузырьки воздуха. Закрепляют бюретку в штативе и доводят уровень раствора до нулевого деления, держа глаза на одном уровне с делением.

Затем предварительно вымытой и дважды ополоснутой раствором буры пипеткой отмеривают 25, 20 или 10 мл раствора буры из мерных колб на 250, 200 или же 100 мл соответственно и переносят в коническую колбу, прибавляют 2 или 1 каплю метилового оранжевого (раствор при этом окрасится в желтый цвет).

В другой конической колбе готовят так называемый «свидетель». Для этого в такую же коническую колбу отмеряют 50 или 20 мл дистиллированной воды, прибавляют 2-1 капли метилового оранжевого и 2 или 1 каплю (в зависимости от взятого объема воды) приготовленного раствора  $H_2SO_4$ , отчего раствор окрасится в бледно-розовый цвет.

Далее на основание штатива кладут лист белой бумаги, подставляют колбу с раствором буры под бюретку и приливают из нее в колбу вначале небольшими порциями, а затем по каплям раствор  $H_2SO_4$ , непрерывно перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями. Титрование заканчивают, когда желтая окраска раствора буры перейдет в бледно-розовую, сходную с окраской раствора «свидетеля», от одной избыточной капли кислоты. Затем записывают затраченный на титрование объем кислоты (отсчет по бюретке). Титрование повторяют до сходящихся отсчетов, т. е. когда они будут отличаться не более чем на 0,1 мл. Из сходящихся отсчетов берут среднее

арифметическое и получают средний объем раствора кислоты, пошедший на титрование буры. Молярную концентрацию эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вычисляют из соотношения  $C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв2}} \cdot V_2$ ; ( $C_{\text{экв}} = C(1/z(x))$ )

Если, например, на титрование 25 мл раствора буры с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л пошло 24,56 мл серной кислоты, то  $25 \cdot 0,1 = 24,56 \cdot C_{\text{экв}}$ ;  $C_{\text{экв}}(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1018$  моль/л

Стандартизированный раствор серной кислоты необходим для дальнейшей работы.

## **II. Определение содержания щелочи (KOH) в растворе**

Определение содержания щелочи в растворе выполняется аналогично установке молярной концентрации эквивалента серной кислоты по тетраборату натрия. Взять выданную преподавателем мерную колбу на 250 мл (200 или 100 мл) с определенным количеством раствора щелочи (например KOH), довести объем раствора дистиллированной водой до метки, тщательно перемешать и приступить к титрованию, заполнив бюретку стандартизированным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Пипетку промыть водой, ополоснуть анализируемым раствором щелочи; в колбу для титрования отмерить и перенести 25 мл (20 или 10 мл, если раствор брался из мерных колб на 200 или 100 мл), прибавить 2 или 1 каплю метилоранжа (в зависимости от взятого объема щелочи) и титровать до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую.

Из нескольких сходящихся результатов взять среднее значение объема кислоты, вычислить молярную концентрацию эквивалента щелочи и ее массу в растворе, выданном для анализа.

Например, если на титрование 25 мл взятого для анализа раствора KOH пошло в среднем 18,65 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1018 моль/л, то  $C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв2}} \cdot V_2$ ;  $C_{\text{экв}}(\text{KOH}) = 18,65 \cdot 0,1018 / 25 = 0,0759$  моль/л

Содержание KOH в мерной колбе емкостью 250 мл :

$$m(\text{KOH}) = C_{\text{экв}}(\text{KOH}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{KOH}) \cdot V = 0,0759 \cdot 56,1 \cdot 0,25 = 1,0651 \text{ г.}$$

Аналогично рассчитывают и содержание KOH, если раствор щелочи выдавался в мерных колбах емкостью 200 или 100 мл.

### **Расчёт погрешностей анализа**

а) абсолютная погрешность  $\Delta x = m(\text{KOH}) - \mu$ ,  
где  $\mu$  – истинное содержание анализируемого компонента (данные у преподавателя).

б) относительная погрешность  $s = (\Delta x / \mu) \cdot 100\%$

## Лабораторная работа 14

### Окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия) Перманганатометрия

**Цель работы.** Изучить теоретические основы окислительно-восстановительных процессов и методов оксидиметрического титрования на примере перманганатометрии.

**Оборудование и материалы.** Бюретки, пипетки, колбы, мерные колбы на 100, 200, 250 мл, порошок буры, 20% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$ , навеска щавелевой кислоты; дистиллированная вода.

**Ход работы.** Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе ряда методов титриметрического анализа, которые объединяются под общим названием *оксидиметрия*. В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислителей и восстановителей. Во всех методах оксидиметрии окислители и восстановители реагируют между собой в строго определенных массовых соотношениях, соответствующих их эквивалентам, и при этом происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав молекул окислителя и восстановителя. Поэтому для определения молярной массы эквивалента окислителя необходимо его молекулярную массу разделить на число электронов, приобретаемых в данной реакции одной молекулой окислителя. Для определения молярной массы эквивалента восстановителя необходимо его молярную массу разделить на число отданных электронов одной молекулой восстановителя в данной реакции.

Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в растворах или смесях разнообразные восстановители: соединения железа (II), олова (II), сульфиты, сульфиды, арсениты, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабочих растворов восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлориты, бром, броматы, йод, йодаты, пероксид водорода и др.

**Метод перманганатометрии** основан на реакциях окисления различных веществ перманганатом калия. Окисление проводят в сильно-кислой среде, в которой перманганат-ион проявляет наиболее сильные окислительные свойства. Стандартный окислительный потенциал пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  составляет 1,51 В, поэтому перманганат калия способен реагировать с большинством восстановителей. Продуктом восстановления  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде является почти бесцветный ион  $\text{Mn}^{2+}$ .

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

Это очень удобно для фиксирования точки эквивалентности. При титровании розовая окраска иона  $\text{MnO}_4^-$  становится заметной от одной избыточной капли рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ . Это и служит признаком достижения точки эквивалентности. Таким образом, в перманганатометрии не требуется специальных индикаторов, так как сам раствор  $\text{KMnO}_4$  служит и титрантом и индикатором. Для создания сильноокислой среды пользуются растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Применение соляной и азотной кислот недопустимо, поскольку соляная кислота, помимо кислотных свойств, проявляет и хорошо выраженные восстановительные свойства и сама способна реагировать с  $\text{KMnO}_4$  с выделением хлора. Азотная кислота, помимо кислотных свойств, проявляет окислительные свойства и может взаимодействовать с определяемыми восстановителями.

В паре с основным рабочим раствором окислителя  $\text{KMnO}_4$  используются рабочие растворы восстановителей - сульфата железа (II) или щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . В реакции с перманганатом калия в кислой среде  $\text{FeSO}_4$  переходит в сульфат железа (III), а щавелевая кислота окисляется до  $\text{CO}_2$ . Метод перманганатометрии широко применяют на практике для определения восстановителей и окислителей, а также веществ, не проявляющих окислительных или восстановительных свойств (например, для определения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в материалах как небиологического, так и биологического происхождения).

**1. Приготовление стандартизированного раствора перманганата калия.** Стандартный раствор  $\text{KMnO}_4$  нельзя приготовить из точно рассчитанной навески. Это объясняется тем, что  $\text{KMnO}_4$  как сильный окислитель легко восстанавливается органическими веществами (бумага, резина, пыль и пр.) до  $\text{MnO}_2$ . Из имеющегося в продаже кристаллического  $\text{KMnO}_4$  нельзя приготовить первичный стандартный раствор, поскольку даже препарат марки «хч» (химически чистый») не отвечает требованиям, предъявляемым к исходным веществам. Он всегда содержит в качестве примесей следы  $\text{MnO}_2$ , который способен катализировать реакцию окисления воды перманганатом. Поэтому как твердый заводского изготовления  $\text{KMnO}_4$ , так и его растворы содержат примесь  $\text{MnO}_2$  каталитически ускоряющую процесс разложения перманганата:  $4\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + 3\text{O}_2$ .

Такое же воздействие оказывает прямой солнечный свет. В связи с этим из  $\text{KMnO}_4$  готовят раствор вторичного стандарта, который хранят в темных бутылках. Поэтому раствор  $\text{KMnO}_4$  в начале готовят **приблизительной концентрации.**

По указанным выше причинам сначала готовят раствор  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией, приблизительно равной требуемой (обычно 0,02 или 0,05 моль/л), и оставляют его на несколько дней до полного осаждения  $\text{MnO}_2$ . После этого раствор  $\text{KMnO}_4$  отбирают для работы с помощью сифона так, чтобы осадок  $\text{MnO}_2$  остался на дне бутылки.

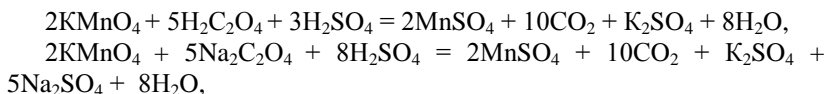
Расчет навески. Для приготовления 1 л приблизительно 0,05 моль/л титранта при титровании в кислой среде навеску  $\text{KMnO}_4$  рассчитывают следующим образом. Молярная масса эквивалента  $\text{KMnO}_4$  для данной реакции  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  равна:  $M(1/5 \text{KMnO}_4) = 1/5M(\text{KMnO}_4) = 158/5 = 31,61$  г/моль

Масса навески  $\text{KMnO}_4$  для приготовления **1000мл** раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л равна:  $m = \text{Сэkv} \cdot \text{Мэkv} \cdot V = 0,05 \cdot 31,61 \cdot 1 = 1,58$  г  $\text{KMnO}_4$

Можно на технических весах взять навеску массой приблизительно 1,58 г  $\text{KMnO}_4$ , перенести ее в мерную колбу на 1 л и растворить, в свежеперегретой горячей воде. Затем раствор выдерживают в темном месте 5-7 дней для установления стабильной концентрации и сливают раствор над осадком в другую колбу. Приготовленный раствор необходимо стандартизировать по щавелевой кислоте или оксалату натрия. В качестве стандартных веществ для определения концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$  используют безводный оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или дигидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Эти вещества после соответствующей их подготовки отвечают всем требованиям, предъявляемым к исходным веществам, и потому их можно использовать для приготовления стандартных растворов.

## **2. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты (или оксалата натрия) с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л**

Перманганат калия при титровании в серноокислой среде взаимодействует со щавелевой кислотой или оксалатом натрия по уравнениям



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

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$  восстановитель

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  как слабый электролит при диссоциации по второй ступени в сильноокислой среде существует в виде молекул. В сильноокислой среде  $\text{KMnO}_4$  количественно восстанавливается щавелевой кислотой.

В обоих случаях  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  окисляется с отдачей двух электронов. Поэтому  $\text{Мэкв}(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126/2 = 63 \text{ г/моль}$ ;  $\text{Мэкв}(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134/2 = 67 \text{ г/моль}$ .

Расчет навески. Если необходимо приготовить **250 мл** раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, то

$$m = \text{Сэкв} \cdot \text{Мэкв} \cdot V = 0,1 \cdot 67,0 \cdot 0,25 = \mathbf{1,675 \text{ г } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$m = \text{Сэкв} \cdot \text{Мэкв} \cdot V = 0,1 \cdot 63,0 \cdot 0,25 = \mathbf{1,5760 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}.$$

Нет необходимости брать абсолютно точно рассчитанные массы навесок (уходит много времени). Обычно берут на аналитических весах навеску, близкую к расчетной, но взвешенную с точностью до 0,0002. Например, навеску щавелевой кислоты для приготовления 250 мл раствора взяли в стеклянном стаканчике или бюксе не 1,5760 г, как по расчету, а 1,5584 г. Эту навеску с помощью воронки переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, растворяют в дистиллированной воде, тщательно смывая стаканчик или бюкс, доводят уровень раствора до метки по нижнему мениску и хорошо перемешивают. Навеска была меньше расчетной. Поэтому находим титр полученного раствора:  $T = m/V = 1,5584/250 = 0,006233 \text{ г/мл}$  и рассчитываем молярную концентрацию эквивалента  $\text{Сэкв} = T \cdot 1000/\text{Мэкв} = 0,006233 \cdot 1000/63,0 = 0,09877 \text{ моль/л}$

**3. Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте или оксалату натрия.** В предварительно вымытую и ополоснутую раствором  $\text{KMnO}_4$  бюретку заливают стандартизуемый раствор перманганата калия до нулевого деления по верхнему мениску. Так как раствор  $\text{KMnO}_4$  имеет темную окраску, то нулевое деление на бюретке и отсчеты объема при титровании следует определять **по верхнему краю мениска**.

Пипеткой, промытой и ополоснутой стандартным раствором щавелевой кислоты или оксалатом натрия, отмеряют 25 мл, если готовилось 250 мл раствора, 20 или 10 мл, если готовилось соответственно 200 мл или 100 мл стандартного раствора, и переносят в коническую колбу для титрования. Затем мерным цилиндром отмеряют 8-10 мл 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или 8 и 6 мл для 20 и 10 мл раствора соответственно), Содержимое колбы нагревают на плитке до 70-90°C, т. е. до начала запотевания внутренних стенок колбы для титрования (не допуская кипения) и горячий раствор титруют залитым в бюретку перманганатом калия медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании раствора круговым движением. Каждую последующую каплю добавляют после

обесцвечивания предыдущей. Сначала обесцвечивание идет медленно, но по мере накопления ионов  $Mn^{2+}$  обесцвечивание заметно ускоряется. После появления в реакционной смеси катализатора - ионов  $Mn^{2+}$  - реакция становится автокаталитической и протекает с большой скоростью, так что последующие порции раствора  $KMnO_4$  в ходе титрования обесцвечиваются сразу же. Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Повторять титрование до получения трех сходящихся, т. е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 мл, результатов. По результатам титрования рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора  $KMnO_4$ .

Расчёт.  $S_{эв}(1/5 KMnO_4) = 0,1 \cdot 10$  (или 20,25)/ $V_{тср} = A$

Раствор  $KMnO_4$  с установленной концентрацией ( $A$ ) в свою очередь может служить вторичным стандартным раствором для стандартизации раствора восстановителя метода  $FeSO_4$ . Это титрование выполняется на холоду, так как нагревание раствора ускоряет побочную реакцию окисления ионов  $Fe^{2+}$  кислородом воздуха.

**4.Определение железа (II) в растворе соли Мора.** Соль Мора  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$  взаимодействует с перманганатом калия в сернокислой среде по уравнению



Здесь происходит окисление  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ . Молярная масса эквивалента железа (II) равна **55,85 г/моль**.

Взять выданную преподавателем мерную колбу на 250 мл (200 или 100 мл) с раствором соли Мора, довести дистиллированной водой до метки и тщательно перемешать. Затем ополоснуть этим раствором пипетку и отмерить 25 мл (20 или 10 мл) раствора в коническую колбу, подкислить 8-10 мл 20%-ной серной кислотой (для 100 мл раствора взять 7-5 мл 20%-ного раствора кислоты). Затем, не нагревая, раствор титровать перманганатом калия до появления от одной капли бледно-розовой окраски, не исчезающей 1-2 мин. Титрование повторить 2-3 раза и из сходящихся отсчетов найти среднее значение объема в миллилитрах раствора  $KMnO_4$ .

Вычисление. Предположим, что на титрование 10 (или 20,25) мл раствора соли Мора израсходовано в среднем  $V_{тср}$   $A$  моль/л раствора  $KMnO_4$ . Тогда молярная концентрация эквивалента соли Мора  $V_{тср}$  ср равна  $S_{эв} = V_{тср} \cdot A/10$  (или 20,25) =  $B$

Зная молярную концентрацию эквивалента соли Мора, можно рассчитать массу железа в выданном растворе

$$m(Fe) = M_{эв} \cdot S_{эв} \cdot V_{л} = B \cdot 55,85 \cdot 0,25 \text{ (или } 0,2; 0,1) .$$

### Расчёт погрешностей анализа

а) абсолютная погрешность  $\Delta x = m(\text{Fe}) - \mu$ ,

где  $\mu$  – истинное содержание анализируемого компонента (данные у преподавателя).

б) относительная погрешность  $s = (\Delta x/\mu) \cdot 100\%$

## Лабораторная работа 15 Комплексонометрия

**Цель работы.** Ознакомить с методикой анализа ионов металла с помощью комплексонометрии для определения их содержания в биологических объектах.

**Оборудование и материалы.** Бюретки, пипетки, колбы, мерные колбы на 100, 200, 250 мл, раствор трилона Б, стандартный раствор  $\text{MgSO}_4$   $c_{\text{экв}} = 0,1$  моль/л (из фиксанала), аммиачная буферная смесь, раствор индикатора - эриохрома черного Т, хромоген черный.

; дистиллированная вода.

**Ход работы. Метод комплексообразования** основан на использовании реакций, сопровождающихся образованием комплексных соединений. Эта группа методов объединяется под общим названием **комплексонометрия**. Особенностью комплексонометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней *используются специфические вещества - комплексоны*, образующие с определяемыми реагентами (катионами металлов) так называемые хелатные (внутрикомплексные) соединения. Комплексонометрия находит широкое применение в практике медико-биологического, агрохимического и зоотехнического анализа объектов. Она применима для определения содержания многих элементов в живых организмах (тканях и биологических жидкостях); в сочетании с другими методами аналитической химии позволяет судить о степени экологической опасности, возникающей в результате загрязнения окружающей среды металлами и их соединениями в виде отходов промышленного производства (анализ почвы, промышленных сточных вод); используется для санитарно-гигиенической оценки воды (комплексонометрическое определение жесткости воды). Некоторые комплексоны применяют как консерванты при хранении крови и для выведения из организма ионов токсичных металлов, радиоактивных изотопов и продуктов их распада

Комплексоны - это вещества, относящиеся к группе аминополикарбоновых кислот. Примерами таких соединений являются:

*Комплексон I* (нитрилтриуксусная кислота - НТА)

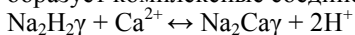
*Комплексон II* (этилендиаминтетрауксусная кислота - ЭДТУК)

*Комплексон III* (динатриевая соль ЭДТУК, ЭДТА, торговое название - трилон Б)

Эти и подобные им третичные амины, содержащие карбоксильные кислотные группы, образуют устойчивые хелатные соединения с ионами почти всех металлов. В связи с этим комплексонометрическое титрование используется для количественного определения различных катионов в растворе. При соответствующем выборе условий с помощью комплексонометрии можно определить в одном растворе до пяти катионов, что не позволяют сделать другие методы титриметрического анализа. Метод обладает высокой чувствительностью (до  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), точен и прост, имеет высокую избирательность. Рабочие растворы устойчивы.

Анализ структуры ЭДТА показывает его способность к образованию в общей сложности шести связей с катионом металла. Четыре из них - ионные, образуются при замещении двух ионов натрия и двух ионов водорода у карбоксильных групп катионом определяемого металла. Кроме того, молекула ЭДТА содержит два атома азота, имеющих по неподеленной паре электронов, и поэтому обладает потенциальной возможностью образовывать еще две связи по донорно-акцепторному механизму с этим же катионом. Молекулу ЭДТА можно рассматривать как гексадентатный лиганд. Комплексон III получил широкое применение в химическом анализе, потому что он образует внутрикомплексные соли с катионами металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), которые очень трудно перевести в комплексные соединения другими способами.

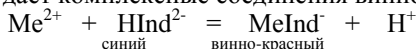
Таким образом, основным рабочим раствором комплексонометрии является  $\text{Na}_2\text{H}_2\gamma \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Эта соль легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении. В обычных условиях препарат содержит примерно 0,3 % влаги, поэтому титрованные растворы ЭДТА можно приготовить по точной навеске (с учетом 0,3 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Однако обычно его концентрацию устанавливают по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте или по раствору соли магния, приготовленному из фиксаля. Применяемые для титрования растворы ЭДТА имеют концентрацию 0,01-0,05 моль/л и реже 0,1 моль/л. С катионами двухвалентных металлов ( $\text{Me}^{2+}$ : например  $\text{Ca}^{2+}$ ) комплексон III образует комплексные соединения в соотношении **1:1**:



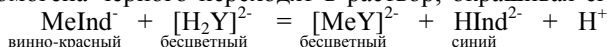
В комплексонометрии конечная точка титрования (точка эквивалентности) определяется при помощи специальных индикаторов - комплексообразователей. Это органические вещества (красители), дающие с катионами металлов окрашенные комплексные соединения

(металл-индикаторы). Например, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  дают с этими индикаторами внутрикомплексные соединения красного цвета, но эти комплексы, как правило, значительно менее прочны, чем комплексы этих же ионов с комплексоном III. Поэтому при титровании катионы металла переходят от металл-индикатора к комплексоному III, связываются им, а в раствор выделяется свободный индикатор синего цвета. Таким образом, в точке эквивалентности (конец титрования) красная окраска титруемого раствора переходит в синюю.

У индикатора хромогена черного ЕТ-00 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$ ) анион в щелочной среде имеет синюю окраску, но с двухвалентными катионами металлов ( $\text{Me}^{2+}$ ) дает комплексные соединения винно-красного цвета:



Однако при титровании комплексоном III образовавшиеся комплексы разрушаются, потому что катионы металла  $\text{Me}^{2+}$  с комплексоном III образуют более прочные комплексные соединения. Анионы же индикатора хромогена черного переходят в раствор, окрашивая его в синий цвет:



Винно-красная окраска раствора особенно четко переходит в синюю в интервале  $\text{pH}=8-10$ . Поэтому к титруемому раствору добавляют аммонийную буферную смесь ( $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$ ), которая нейтрализует выделяющийся водород. Спиртовой раствор индикатора хромогена черного не очень устойчив, поэтому вместо него пользуются сухой смесью: 1 г хромогена черного смешивают со 100г (или 200г) индифферентного наполнителя (х.ч.  $\text{NaCl}$ ). Смесь тщательно растирают в фарфоровой ступке.

В комплексонометрии используют несколько методов титрования: прямое и обратное титрование, титрование заместителя и алкалиметрического титрования.

**1. Стандартизация титранта (трилона Б) по раствору первичного стандарта.** Бюретку наполнить раствором трилона Б, точную концентрацию которого следует установить. В колбу для титрования внести 10,00 мл стандартного раствора  $\text{MgSO}_4$   $c_{\text{экр}} = 0,1$  моль/л (из фиксаля), 5 мл аммиачной буферной смеси (мерный цилиндр) и 3 капли раствора индикатора - эриохрома черного Т или 20-30 мг хромогена черного. Содержимое колбы титровать раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю. Повторять титрование до получения трех сходящихся результатов. По результатам титрования рассчитать концентрацию раствора трилона Б, как обычно при прямом титровании.

$$C_{\text{экр1}} \cdot V_1 = C_{\text{экр2}} \cdot V_2, C_{\text{экр(ЭДТА)}} = 0,1 \cdot 10 / V_{\text{ср}}$$

**2. Определение общей жесткости воды.** *Жесткость воды* - это совокупность свойств воды, обусловленных наличием в ней многозарядных катионов, прежде всего катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . *Общая жесткость воды* - это суммарное число ммоль эквивалентов ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  содержащихся в 1 л воды (ммоль/л). Общая жесткость складывается из гидрокарбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости воды. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, вторая - наличием водорастворимых сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и гидрофосфатов этих металлов. Суть устранения жесткости воды заключается в связывании ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  за счет перевода их в нерастворимые соединения. При длительном кипячении воды, содержащей гидрокарбонаты кальция и магния, в ней появляется осадок за счет протекания реакций:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2 \uparrow$ . Таким образом, гидрокарбонатная жесткость легко устраняется кипячением воды, и поэтому ее называют *временной жесткостью*.

*Постоянную жесткость* устранить кипячением не удастся. В этом случае для удаления ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в воду добавляют соответствующие реагенты, например гашеную известь, карбонат или фосфат натрия. При этом будут протекать реакции:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$ . В настоящее время для устранения жесткости воды широко применяют ионообменные смолы - иониты, с помощью которых можно осуществить полное обессоливание воды. Катионы металлов связываются с помощью катионов, а анионы задерживаются анионитами. Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Различают воду мягкую (общая жесткость до 2 ммоль/л), средней жесткости (2-10 ммоль/л) и жесткую (более 10 ммоль/л). В жесткой воде плохо развариваются мясо и овощи. Она не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот. Жесткую воду нельзя использовать в качестве питьевой, так как ее употребление может привести к нарушению осмотического давления жидких сред организма. Верхний предел жесткости воды в системах водоснабжения составляет 7 ммоль/л (в исключительных случаях - до 10 ммоль/л). Определение жесткости воды необходимо для санитарно-экологического контроля за состоянием питьевой воды.

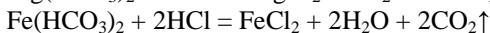
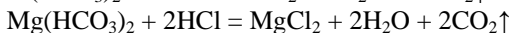
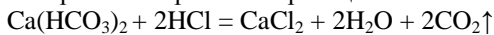
В практике технического и агрохимического анализа комплексонометрическое титрование применяют для определения общей жесткости природных вод, которую выражают в ммоль-эквивалентах на 1 л воды. Анализируемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью до  $\text{pH} \approx 10$ . Индикатором служит обычно хромоген черный специаль-

ный, образующий с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  растворимые комплексы винно-красного цвета. В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей вследствие накопления анионов индикатора.

В колбу для титрования взять пипеткой **100 мл исследуемой воды**, прилить 5 мл аммонийной буферной смеси, на конце шпателя внести в раствор 20-30 мг сухой смеси индикатора хромогена черного с хлоридом натрия. При этом раствор окрасится в винно-красный цвет. Бюретку заполнить стандартным раствором комплексона III (ЭДТА) с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л и оттитровать воду до перехода винно-красной окраски в синюю. В конце титрования раствор комплексона прибавлять по одной капле и добиться, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез. Титрование повторить 2-3 раза и из сходящихся отсчетов взять среднее значение.

Общую жесткость воды (в ммоль-эквивалентах (**мЭКВ**)  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на 1 л) вычислить по уравнению **Жобщ** =  $C_{\text{экв}} \cdot V_{(\text{ЭДТА})} \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \cdot V_{(\text{ЭДТА})} \cdot 1000 / 100 = 0,5 \cdot V_{(\text{ЭДТА})}$

**3. Определение временной жесткости воды.** Временная жесткость определяется титрованием исследуемой воды децинормальным раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилоранжа. При титровании протекают реакции:



В большой химический стакан налить воду из водопроводного крана, дать отстояться 10 минут. В колбу для титрования взять пипеткой **100 мл исследуемой воды**, прибавить 2-3 капли метилового оранжевого и титровать раствором  $\text{HCl}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л до перехода окраски индикатора в бледно-розовую. Титрование повторить 2-3 раза и из сходящихся отсчетов взять среднее значение. Вычисляют карбонатную жесткость воды по уравнению:

**Ж карб** =  $C_{\text{экв}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000 / 100 = V(\text{HCl})$

Зная показатели общей жесткости и временной, можно рассчитать постоянную жесткость воды: **Жпост** = **Жобщ** – **Ж карб**.

В заключении сделать вывод о качестве анализируемых образцов воды.

## Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

**Задание 2.** а) Какой объем 50%-ного раствора КОН плотностью  $1,538 \text{ г/см}^3$  потребуется для приготовления 3 л 6%-ного раствора плотностью  $1,048 \text{ г/см}^3$ ?

Решение.

1. Найдем массу 6%-ного раствора.

$$M = \rho \cdot V = 1,048 \cdot 3000 = 3144 \text{ г.}$$

2. Найдем массу КОН.

$$m_{(\text{KOH})} = m(\text{р-ра}) \cdot \omega = 3144 \cdot 0,06 = 188,64 \text{ г.}$$

3. Найдем массу 50%-ного раствора.

$$m_{(50\% \text{р-ра})} = 188,64 / 0,5 = 377,28 \text{ г.}$$

4. Найдем объем 50%-ного раствора

$$V = m / \rho = 377,28 / 1,538 = 245,3 \text{ мл.}$$

б) Какое количество нитрата натрия нужно взять для приготовления 300 мл 0,2 М раствора?

Решение.

Расчет ведем по молярной концентрации:  $C = m / (M \cdot V)$ .

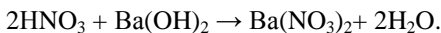
Найдем массу соли:  $m = C \cdot M \cdot V = 0,2 \cdot 85 \cdot 0,3 = 5,1 \text{ г.}$

И химическое количество:  $n = m / M = 5,1 / 85 = 0,06 \text{ моль.}$

Ответ: Чтобы приготовить 300 мл 0,2 М раствора нитрата натрия нужно взять 5,1 г  $\text{NaNO}_3$ .

**Задание 3.** а) На титрование 15 мл раствора гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  израсходовали 18,54 мл 0,1158 моль/л раствора азотной кислоты. Чему равна молярная концентрация эквивалента и титр раствора щелочи? Напишите уравнение реакции.

Решение.



По закону эквивалентов  $C_{\text{ЭКВ1}} \cdot V_1 = C_{\text{ЭКВ2}} \cdot V_2$ ;

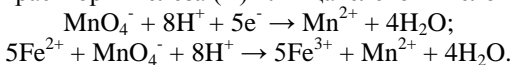
$$C_{\text{ЭКВ}}(1/2\text{Ba}(\text{OH})_2) = 18,54 \cdot 0,1158 / 15 = 0,1431 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Найдем титр. } T(\text{Ba}(\text{OH})_2) = M_{\text{ЭКВ}} C_{\text{ЭКВ}} / 1000 = 0,1431 \cdot 85,5 / 1000 = 0,01223 \text{ г/мл.}$$

б) В 20,00 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  железо восстановили до  $\text{Fe}^{+2}$  и оттитровали 19,20 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1045 моль/л. Какая масса Fe содержалась в 200,00 мл этого раствора?

Решение.

Основным титрантом служит раствор  $\text{KMnO}_4$ ; в паре с ним обычно используются растворы железа (II) или щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



Здесь происходит окисление  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Молярная масса эквивалента железа (II) равна 55,85 г/моль.

Расчет в данном методе анализа основан на законе эквивалентов: массы реагирующих веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

$$C_{\text{ЭКВ1}} \cdot V_1 = C_{\text{ЭКВ2}} \cdot V_2; \quad (C_{\text{ЭКВ}} = C (1 / z(x))).$$

Найдем молярную концентрацию эквивалента соли железа.

$$19,20 \cdot 0,1045 = 20 \cdot C; \quad C_{\text{ЭКВ}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Зная молярную концентрацию эквивалента соли железа, можно рассчитать массу железа в выданном растворе

$$m(\text{Fe}) = M_{\text{ЭКВ}} \cdot C_{\text{ЭКВ}} \cdot V \text{ л} = 0,1 \cdot 55,85 \cdot 0,2 = 1,12 \text{ г.}$$

Ответ:  $m(\text{Fe}) = 1,12 \text{ г.}$

**Задание 4.** а) Раствор серной кислоты с массовой долей 40 % имеет плотность, равную 1,303 г/см<sup>3</sup>. Определите молярную, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора.

Решение.

1. Найдем массу взятого 1 л 40%-ного раствора.

$$m = \rho \cdot V = 1,303 \cdot 1000 = 1303 \text{ г.}$$

2. Найдем массу и число моль кислоты.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega = 1303 \cdot 0,4 = 521,2 \text{ г;}$$

$$n = m / M = 521,2 / 98 = 5,32 \text{ моль.}$$

3. Найдем молярную концентрацию.

$$C(x) = n(x) / V(\text{р-ра}). \quad C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,32 / 1 \text{ л} = 5,32 \text{ моль/л.}$$

4. Найдем молярную концентрацию эквивалента.

$$C(1 / z(x)) = n(1 / z(x)) / V(\text{р-ра}).$$

$$C(1 / 2\text{H}_2\text{SO}_4) = 521,2 / 49 \cdot 1 \text{ л} = 10,64 \text{ моль/л.}$$

5. Найдем титр раствора:  $T \text{ м} / V = 521,2 / 1000 = 0,5212 \text{ г/мл.}$

б) Раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1,8 моль/л имеет плотность, равную 1,055 г/см<sup>3</sup>. Определите молярную концентрацию, титр раствора и массовую долю.

Решение.

1. Найдем массу взятого 1 л раствора.

$$m = \rho \cdot V = 1,055 \cdot 1000 = 1055 \text{ г.}$$

2. Найдем массу кислоты.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = c \cdot V \cdot M = 1,8 \cdot 1 \text{ л} \cdot 49 = 88,2 \text{ г.}$$

3. Найдем молярную концентрацию.

$$C(x) = n(x) / V(p\text{-ра}). C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 88,2 / (98 \cdot 1 \text{ л}) = 0,9 \text{ моль/л.}$$

4. Найдем титр  $T = m / V = 88,2 / 1000 = 0,0882 \text{ г/мл.}$

5. Найдем массовую долю.

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = m / m(p\text{-ра}) = 88,2 / 1055 = 0,0836, \text{ или } 8,36 \text{ \%.}$$

Ответ:  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 8,36 \text{ \%.}$

**Задание 5.** а) Водный раствор аммиака массой 2,12 г разбавлен в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора затрачено титранта с концентрацией  $c(\text{HCl}) = 0,107 \text{ моль/л}$  объемом 8,4 мл. Рассчитайте массовую долю аммиака в исходном растворе.

Решение.

1. Запишем уравнение протекающей реакции  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}.$

2. Расчет ведем по закону эквивалентов  $C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв2}} \cdot V_2.$

3. Найдем молярную концентрацию аммиака.

$$C_{\text{экв}}(\text{NH}_3) = 0,107 \cdot 8,4 / 10 = 0,08988 \text{ моль/л.}$$

4. Рассчитаем содержание  $\text{NH}_3$  в мерной колбе вместимостью 250 мл:

$$m(\text{NH}_3) = C_{\text{экв}}(\text{NH}_3) \cdot M_{\text{экв}}(\text{NH}_3) \cdot V = 0,08988 \cdot 17 \cdot 0,25 = 0,382 \text{ г.}$$

5. Массовая доля аммиака в исходном растворе равна:

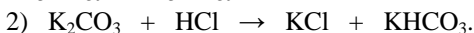
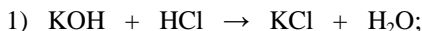
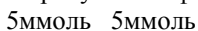
$$\omega(\text{NH}_3) = 0,382 \cdot 100 \text{ \%} / 2,12 = 18 \text{ \%.}$$

Ответ:  $\omega(\text{NH}_3) = 18 \text{ \%.}$

б) В растворе содержится по 5 ммоль гидроксида калия и карбоната калия. Вычислите, какой объем соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода, равной 0,105 моль/л, пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина?

Решение

1. В присутствии фенолфталеина идут реакции:



2. Такие же количества соляной кислоты вступают в реакции.

$$n(\text{HCl}) = 5 + 5 = 10 \text{ ммоль} = 10^{-2} \text{ моль.}$$

3. Найдем объем соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода, равной 0,105 моль/л, который пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина.

$$c = n / V; V = n / c = 10^{-2} / 0,105 = 0,095 \text{ л, или } 95 \text{ мл.}$$

Ответ: 95 мл соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода 0,105 моль/л.

### Вариант 1

1. Что такое точка эквивалентности? Как можно ее установить?
2. В каких объемных соотношениях нужно смешать растворы соляной кислоты с массовыми долями 36 ( $\rho = 1,178 \text{ г/см}^3$ ) и 6 % ( $\rho = 1,028 \text{ г/см}^3$ ), чтобы приготовить 250 мл раствора с массовой долей 12 % ( $\rho = 1,057 \text{ г/см}^3$ )?
3. Приготовить 250 мл раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л. Вычислить титр приготовленного раствора.
4. Раствор фосфорной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 4,5 моль/л имеет плотность, равную  $1,075 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную концентрацию, титр раствора и массовую долю.
5. Какой объем раствора щелочи  $\text{NaOH}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1115 моль/л пойдет на титрование 0,5015 г гидрофталата калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ? Написать уравнение реакции.

### Вариант 2

1. Что такое титрант? Что такое титрование?
2. Приготовить 100 мл раствора карбоната натрия с массовой долей 4 % ( $\rho = 1,040 \text{ г/см}^3$ ) из раствора с массовой долей 16 % ( $\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$ ).
3. Приготовить 2 л раствора бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  с титром, равным 0,01221 г/мл. Вычислить молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора.
4. Раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1,8 моль/л имеет плотность, равную  $1,055 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную концентрацию, титр раствора и массовую долю.
5. Какой объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1210 моль/л пойдет на титрование 15 мл 0,09875 моль/л раствора щелочи  $\text{KOH}$ ? Вычислить титр раствора кислоты и написать уравнение реакции.

### Вариант 3

1. Какая мерная посуда используется в титриметрическом анализе?

2. В каких объемных соотношениях нужно смешать растворы щелочи КОН с массовыми долями 9 % ( $\rho = 1,087 \text{ г/см}^3$ ) и 51 % ( $\rho = 1,521 \text{ г/см}^3$ ), чтобы приготовить 250 мл раствора с массовой долей 15 % ( $\rho = 1,137 \text{ г/см}^3$ ).

3. Приготовить 100 мл раствора гидрофталата калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Вычислить титр приготовленного раствора.

4. Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 5,5 моль/л имеет плотность, равную  $1,07 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную концентрацию эквивалента, титр раствора и массовую долю.

5. На титрование навески бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , растворенной в произвольном объеме, израсходовано 24,18 мл 0,1200 н. раствора щелочи КОН. Чему равна масса навески бензойной кислоты? Написать уравнение реакции.

#### Вариант 4

1. Как можно классифицировать методы титриметрического анализа?

2. Какой объем раствора хлорной кислоты с массовой долей 18 % ( $\rho = 1,114 \text{ г/см}^3$ ) надо добавить к 200 мл раствора хлорной кислоты с массовой долей 53 % ( $\rho = 1,446 \text{ г/см}^3$ ), чтобы получить раствор с массовой долей 28 %?

3. Приготовить 500 мл раствора гидротартрата калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/л. Вычислить титр приготовленного раствора.

4. Раствор фосфорной кислоты с молярной концентрацией 3,5 моль/л имеет плотность, равную  $1,175 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную концентрацию эквивалента, титр раствора и массовую долю.

5. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора щелочи NaOH, если на титрование 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л израсходовали 12,15 мл раствора щелочи. Написать уравнение реакции.

#### Вариант 5

1. Какой закон лежит в основе титриметрического анализа?

2. Приготовить 1000 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 16 % ( $\rho = 1,077 \text{ г/см}^3$ ) из раствора соляной кислоты с массовой долей 40 % ( $\rho = 1,198 \text{ г/см}^3$ ).

3. Приготовить 2 л раствора щелочи NaOH с титром, равным 0,00400 г/мл. Вычислить молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора.

4. Раствор серной кислоты с массовой долей 50 % имеет плотность, равную 1,395 г/см<sup>3</sup>. Определить молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр раствора.

5. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, если на титрование 0,4895 г буры Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O израсходовали 25,48 мл раствора серной кислоты. Написать уравнение реакции.

### Вариант 6

1. Каков принцип действия кислотно-основных индикаторов?

2. Приготовить 200 мл раствора аммиака с массовой долей 10 % ( $\rho = 0,957 \text{ г/см}^3$ ) из растворов аммиака с массовыми долями 34 % ( $\rho = 0,881 \text{ г/см}^3$ ) и 7 % ( $\rho = 0,969 \text{ г/см}^3$ ).

3. Приготовить 500 мл раствора щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л. Вычислить титр приготовленного раствора.

4. Раствор гидроксида калия с молярной концентрацией 3 моль/л имеет плотность, равную 1,14 г/см<sup>3</sup>. Определить молярную концентрацию эквивалента, титр раствора и массовую долю.

5. На титрование 20 мл раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с молярной концентрацией 0,11 моль/л израсходовали 19,54 мл раствора соляной кислоты. Чему равна молярная концентрация эквивалента и титр раствора кислоты? Написать уравнение реакции.

### Вариант 7

1. Что такое ацидометрия?

2. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 32 % ( $\rho = 1,235 \text{ г/см}^3$ ) надо добавить к 200 мл раствора серной кислоты с массовой долей 8 % ( $\rho = 1,053 \text{ г/см}^3$ ), чтобы получить раствор с массовой долей 18 %?

3. Приготовить 250 мл раствора сульфата алюминия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Вычислить титр раствора.

4. Раствор уксусной кислоты с массовой долей 40 % имеет плотность, равную  $1,05 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную, молярную концентрацию эквивалента, титр раствора.

5. На титрование навески гидротартрата калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , растворенной в произвольном объеме, израсходовано 27,18 мл 0,1012 моль/л раствора щелочи КОН. Чему равна масса навески гидротартрата?

### Вариант 8

1. В чем сущность ионно-хромовой теории индикаторов?

2. Какой объем раствора щелочи NaOH с массовой долей 10 % ( $\rho = 1,109 \text{ г/см}^3$ ) можно получить при разбавлении 500 мл раствора щелочи с массовой долей 45 % ( $\rho = 1,475 \text{ г/см}^3$ )?

3. Приготовить 100 мл раствора буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Вычислите титр раствора.

4. Раствор карбоната натрия с молярной концентрацией эквивалента 2,45 моль/л имеет плотность, равную  $1,12 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную концентрацию, титр раствора и массовую долю.

5. На титрование 20 мл 0,1 моль/л раствора щелочи КОН израсходовали 17,20 мл раствора азотной кислоты. Чему равна молярная концентрация эквивалента и титр раствора кислоты? Написать уравнение.

### Вариант 9

1. Что такое область перехода окраски индикатора?

2. Какой объем воды надо добавить к 300 мл раствора уксусной кислоты с массовой долей 40 % ( $\rho = 1,050 \text{ г/см}^3$ ), чтобы получить раствор с массовой долей 15 %?

3. Приготовить 1000 мл раствора гидрофталата калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Вычислить титр.

4. Раствор серной кислоты имеет титр, равный 0,3062 г/мл, и плотность, равную  $1,185 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную, молярную концентрацию эквивалента раствора и массовую долю.

5. Какой объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1915 моль/л пойдет на титрование навески 0,2150 г соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , растворенной в произвольном объеме? Написать уравнение реакции.

## Вариант 10

1. Что такое алкалиметрия?
2. Какой объем воды надо добавить к 250 мл раствора щелочи КОН с массовой долей 48 % ( $\rho = 1,488 \text{ г/см}^3$ ), чтобы получить раствор с массовой долей 20 %?
3. Приготовить 500 мл раствора гидротартрата калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Вычислить титр приготовленного раствора.
4. Раствор фосфорной кислоты с массовой долей 32 % имеет плотность, равную  $1,195 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр раствора.
5. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора азотной кислоты, если на титрование 20 мл раствора кислоты израсходовали 21,40 мл 0,13 н. раствора соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Написать уравнение реакции.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ И ТИПОВЫЕ ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ БЛОКОВ

### Блок №1

#### «Классы неорганических соединений. Строение вещества: атом, химическая связь и строение молекул»

#### Теоретические вопросы

1. Основные химические понятия и законы химии.
2. Молярная масса веществ и молярный объем газов. Газовые законы.
3. Эквивалент. Фактор эквивалентности. Закон эквивалентов.
4. Химия как раздел естествознания – наука о веществах и их превращениях.
5. Использование достижений химии в животноводстве, птицеводстве и рыбоводстве: биологически активные вещества, кормовые добавки, антиоксиданты, консерванты.
6. Химия и экология: вопросы охраны окружающей среды в зонах промышленного животноводства, птицеводства и рыбоводства.
7. Состав атомных ядер. Изотопы. Современное понятие о химическом элементе. Двойственная корпускулярно-волновая природа электрона.
8. Квантовые числа. Атомные орбитали.

9. Порядок заполнения атомных орбиталей. Принцип минимума энергии. Правило Клечковского. Принцип Паули, правило Хунда. Электронные формулы атомов и ионов.
10. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Структура периодической системы.
11. Периодическое изменение свойств химических элементов: радиусы атомов и ионов, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность.
12. Химическая связь. Механизм образования химической связи, ее основные типы и особенности.
13. Ковалентная связь. Механизмы образования ковалентной связи: обменный, донорно-акцепторный, дативный.
14. Варианты перекрывания атомных орбиталей (АО):  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи.
15. Количественные характеристики химической связи: энергия, длина, эффективный заряд атомов в молекуле, дипольный момент. Полярность связи и степень окисления. Ионность связи.
16. Свойства ковалентной связи: кратность, насыщаемость и направленность.
17. Гибридизация ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d^1$ ,  $sp^3d^2$ ) и форма (геометрия) молекул.
18. Ионная связь. Поляризация ионов. Механизм образования. Отсутствие насыщенности и направленности. Единство природы ковалентной и ионной связей.
19. Водородная связь: межмолекулярная и внутримолекулярная. Биологическое значение водородной связи.
20. Межмолекулярные взаимодействия и их природа: ориентационные, индукционные и дисперсионные.

### Типовая контрольная работа

#### Блок №1

#### «Классы неорганических соединений. Строение вещества: атом, химическая связь и строение молекул»

#### ТЕСТЫ

1. В каком ряду указаны формулы несолеобразующих оксидов:
 

1) $SO_3$ , $BaO$ , $CuO$	2) $Li_2O$ , $SiO_2$ , $CO_2$
3) $MgO$ , $SO_2$ , $NO_2$	4) $CO$ , $NO$ , $N_2O$

(0,5 балла)
2. Соли серной кислоты называются:



3. Первый закон термодинамики. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо- и эндотермические реакции.
4. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ. Закон Гесса и его следствие.
5. Направленность химических процессов. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики.
6. Свободная энергия Гиббса. Экзергонические и эндэргонические процессы. Сопряженные реакции. Понятие о гомеостазе.
7. Понятие о скорости химической реакции (средняя, мгновенная), факторы, от которых она зависит.
8. Зависимость скорости реакции от природы и концентрации реагирующих веществ (закон действующих масс).
9. Молекулярность и порядок реакции.
10. Влияние температуры на скорость реакции, правило Вант-Гоффа, температурный коэффициент. Энергия активации, уравнение Аррениуса, теория активированного комплекса.
11. Катализ и катализаторы. Гомогенный и гетерогенный катализ, механизм действия катализатора.
12. Ферменты – биологические катализаторы.
13. Реакции обратимые и необратимые. Состояние химического равновесия для обратимой реакции. Константа равновесия.
14. Принцип Ле-Шателье. Применение законов равновесия к живым системам. Автоколебательные биохимические процессы.
15. Растворы. Истинные растворы. Механизм растворения. Термодинамика процессов растворения.
16. Растворимость. Способы выражения состава растворов. Массовая доля. Молярная доля. Молярная концентрация. Молярная концентрация эквивалента, моляльность. Титр.
17. Растворы неэлектролитов и их свойства. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
18. Онкотическое давление. Изотонические, гипертонические, гипотонические растворы; тургор, плазмолиз, гемолиз. Роль осмоса в биологических системах.
19. Давление пара растворов. Температура кипения, кристаллизация растворов. Законы Рауля. Эбуллиоскопия и криоскопия. Отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
20. Растворы электролитов. Ионные реакции. Электролитическая диссоциация. Изотонический коэффициент.

21. Диссоциация электролитов с различным характером его химических связей. Гидратация ионов.
22. Степень диссоциации и факторы, влияющие на нее. Типы электролитов.
23. Слабые электролиты. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда.
24. Ионное равновесие. Образование осадка. Произведение растворимости.
25. Ионное произведение воды. Водородный показатель и способы его определения.
26. Сильные электролиты и их состояние в растворах. Кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов. Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора.
27. Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза, pH растворов гидролизующих солей.
28. Буферные растворы: классификация, механизм их действия, буферная емкость.
29. Понятие о кислотно-основном равновесии крови. Ацидоз, алкалоз.
30. Роль электролитов в жизнедеятельности организмов. Буферные системы организма животных, птиц и рыб.

### Типовая контрольная работа

#### Блок №2

*«Химическая термодинамика и кинетика. Растворы: коллигативные свойства. Гидролиз солей»*

1. Растворы. Истинные растворы. Классификация растворов. Привести примеры. (1 балла)
2. Реакции обратимые и необратимые. Примеры. Состояние химического равновесия. (1 балла)
3. На основании расчета изобарно-изотермического потенциала определить возможность самопроизвольного протекания реакции по схеме. (2 балла)  

$$2(\text{N}_2) + 4\{\text{H}_2\text{O}\} + (\text{O}_2) = 2[\text{NH}_4\text{NO}_3]$$

$$\Delta G_{f 298}^{\circ}(\text{N}_2)=0 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f 298}^{\circ}(\text{O}_2)=0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{f 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})=237,5 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f 298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{NO}_3)=-183,8 \text{ кДж/моль}.$$
4. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $2(\text{CO}) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{CO}_2)$ .

Как изменится скорость данной реакции, если давление в системе увеличить в 3 раза? (1 балл)

5. Определить температуру кипения раствора KCl, содержащего в 1 л воды 298 г KCl. Кажущаяся степень диссоциации KCl равна 75%. (1,5 балла)

6. Напишите в ионной форме следующее уравнение

$Pb(NO_3)_2 + CaI_2 \rightarrow$ : (1 балл)

7. Написать уравнение гидролиза соли: натрий карбоната. (1 балл)

8. Рассчитать, в каком соотношении необходимо смешать 0,1н. раствор  $NH_4OH$  с 0,1н раствором  $NH_4Cl$ , чтобы получить буферный раствор с  $pH=7,8$ . ( $K_{NH_4OH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) (1,5 балла)

**Сумма баллов - 10**

### **Блок № 3**

***«Окислительно-восстановительные реакции Комплексные соединения. Коллоидные растворы»***

#### **Теоретические вопросы**

1. Основные понятия: степень окисления и валентность атома элемента в соединениях, процессы окисления и восстановления. Важнейшие окислители и восстановители.
2. Типы окислительно-восстановительных реакций. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.
3. Факторы, влияющие на протекание ОВР: концентрация реагента, температура, катализатор, характер среды.
4. Понятие о гальваническом элементе. Электрические потенциалы: стандартный электродный потенциал и водородный электрод; стандартный окислительно-восстановительный потенциал; диффузионный потенциал; мембранный потенциал. Уравнение Нернста.
5. ЭДС окислительно-восстановительной реакции. Направление протекание окислительно-восстановительных реакций.
6. Особенности окислительно-восстановительных процессов в живом организме. Понятие о биохимических редокс-системах. Взаимосвязь ЭДС реакции со свободной энергией.
7. Понятие о комплексных соединениях. Природа химической связи в комплексных соединениях. Координационная теория Вернера.
8. Теория кристаллического поля.

9. Структура комплексного соединения: комплексообразователь, лиганды (адданды), внутренняя и внешняя сфера, координационное число комплексообразователя.
10. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Изомерия комплексных соединений. Магнитные свойства. Геометрия комплекса.
11. Вторичная диссоциация комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений: константа нестойкости, константа устойчивости.
12. Химия загрязнений биосферы. Методы анализа токсикантов и методы снижения их поступления в атмосферу.
13. Загрязнения гидросферы. Понятие об общих показателях, характеризующих природные и сточные воды.
14. Классификация дисперсных систем. Методы получения и очистки коллоидных растворов. Строение мицеллы лиофобных коллоидов.
15. Молекулярно-кинетические свойства лиофобных растворов: броуновское движение, диффузия, флуктуация, осмотическое давление, мембранное равновесие, седиментация.
16. Оптические свойства: окраска, опалесценция, явление Фарадея-Тиндаля, нефелометрия, ультрамикроскопия.
17. Электрокинетические свойства: электрофорез, электроосмос, изоэлектрическое состояние (ИЭС) и изоэлектрическая точка (ИЭТ).
18. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов. Причины коагуляции. Виды и кинетика коагуляции. Электролитическая коагуляция. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди, коллоидная защита, флокуляция, пептизация. Взаимная коагуляция и ее значение.
19. Растворы высокомолекулярных соединений, биополимеры.
20. Изоэлектрическая точка, набухание, устойчивость, высаливание, коацервация, осмотическое давление растворов биополимеров. Онкотическое давление плазмы крови.

### **Типовая контрольная работа**

#### **Блок № 3**

#### ***«Окислительно-восстановительные реакции Комплексные соединения. Коллоидные растворы»***

1. Основные понятия: степень окисления и валентность атома элемента в соединениях, процессы окисления и восстановления. Важнейшие окислители и восстановители. (1балл)

2. Координационная теория Вернера. (1 балл)
3. Методы получения и очистки коллоидных растворов. (1 балл)
4. Определить степени окисления элементов в соединениях:  
 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_2$ . Расставить коэффициенты в ОВР методом электронного баланса или электронно-ионным методом:  $\text{KClO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . (2 балла)
5. Дать полную характеристику комплексному соединению (первичная диссоциация, структура, название, вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости, геометрия):  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . (2 балла)
6. Написать формулу мицеллы барий сульфата, полученного при смешивании 1 л 0,005 н. раствора барий хлорида с таким же объемом 0,001 н. раствора серной кислоты. Указать название всех слоев мицеллы. (2 балла)
7. Альбумин яйца, ИЭТ которого находится при  $\text{pH}=4,8$ , помещен в раствор с  $\text{pH}=6,0$ . Как заряжен альбумин яйца в растворе? (1 балл)

*Сумма баллов – 10*

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. А х м е т о в, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743 с.
2. Б а р к о в с к и й, Е. В. Аналитическая химия: учеб. пособие / Е. В. Барковский. – Минск: Вышэйш. шк., 2004. – 351 с.
3. В а с и л е в с к а я, Е. А. Методы решения задач по общей химии: учеб. пособие / Е. А. Василевская, Т. В. Свиридова. – Минск: Вышэйш. шк., 2007. – 128 с.: ил.
4. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев [и др.]. – М.: Высш. шк., 1997. – 126 с.
5. Г о л ь б р а й х, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие для вузов / З. Е. Гольбрайх. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с.
6. К н я з е в, Д. А. Неорганическая химия / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
7. П л а т о н о в, Ф. П. Практикум по неорганической химии / Ф. П. Платонов, З. Е. Дейкова. – М.: Высш. шк., 1985. – 346 с.
8. Руководство к изучению курса «Общая и неорганическая химия»: пособие для студентов нехим. спец. / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И. Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. У г а й, Я. А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. – 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
10. Х о м ч е н к о, Г. П. Неорганическая химия / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1990. – 574 с.
11. Х ь ю и, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. – М.: Химия, 1987. – 482 с.

12. Цитович, И. К. Курс аналитической химии / И. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1985. – 400 с.

#### Дополнительная

13. Волков, А. И. Метод молекулярных орбиталей: учеб. пособие / А. И. Волков. – Минск: Новое знание, 2006. – 133 с.

14. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович [и др.]. – Минск: Вышэйш. шк., 2003. – 96 с.

15. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник для ун-тов и вузов / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. М.: Высш. шк., 1991. – 256 с.

16. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.

17. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков [и др.]. – 6-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.

18. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Университетское, 1996. –

19. Практикум по неорганической химии / А. А. Алешин [и др.]. – М.: Издат. центр «Академия», 2004. – 384 с.

20. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. –

#### СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
Тема 1. Классы неорганических соединений. Законы химии .....	5
Тема 2. Строение атомов и химическая связь .....	30
Тема 3. Основы химической термодинамики .....	41
Тема 4. Кинетика химических реакций и химическое равновесие .....	57
Тема 5. Координационные соединения .....	70
Тема 6. Окислительно-восстановительные реакции .....	81
Тема 7. Растворы: состав и коллигативные свойства растворов .....	102
Тема 8. Гидролиз солей и буферные растворы .....	120
Тема 9. Коллоидные растворы .....	140
Тема 10. Качественный анализ .....	158
Тема 11. Титриметрический анализ .....	170
Теоретические вопросы и типовые варианты контрольные блоков .....	196
Литература .....	203

Учебно-методическое пособие

ХИМИЯ

Общая химия с основами аналитической

Методические указания по выполнению блочно-модульных заданий

Составители:

**Цыганов** Александр Риммович  
**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна  
**Мохова** Елена Владимировна

Редактор-корректор *Н. А. Матасёва*  
Техн. редактор *Н. Л. Якубовская*

Подписано в печать 14.11.2011.  
Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага для множительных аппаратов.  
Печать ризографическая. Гарнитура «Таймс».  
Усл. печ. л. 4,88. Уч.-изд. л. 4,70.  
Тираж 100 экз. Заказ .

Редакционно-издательский отдел БГСХА.  
ЛИ № 02330/0548504 от 16.06.2009.  
213407, г. Горки Могилевской обл., ул. Студенческая, 2.  
Отпечатано в отделе издания учебно-методической литературы,  
ризографии и художественно-оформительской деятельности БГСХА.  
г. Горки, ул. Мичурина, 5.

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ**

**Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

**Кафедра химии**

# **ХИМИЯ**

## **Общая химия с основами аналитической**

*Рекомендовано учебно-методическим объединением  
по образованию в области сельского хозяйства в качестве  
учебно-методического пособия для студентов учреждений  
высшего образования, обучающихся по специальностям*

*1-74 03 01 Зоотехния*

*1-74 03 03 Промышленное рыбоводство*

**Горки  
БГСХА  
2012**

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

Кафедра химии

# **ХИМИЯ**

## **Общая химия с основами аналитической**

*Рекомендовано учебно-методическим объединением  
по образованию в области сельского хозяйства в качестве  
учебно-методического пособия для студентов учреждений  
высшего образования, обучающихся по специальностям*

*1-74 03 01 Зоотехния*

*1-74 03 03 Промышленное рыбоводство*

Горки  
БГСХА  
2012