# ФГБОУ ВО «УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНЗДРАВА РОССИИ

#### Е. Ю. ЕРМИШИНА, Н. А. БЕЛОКОНОВА

# ОБЩАЯ ХИМИЯ с элементами коллоидной химии

Учебное пособие

Рекомендовано Учебно-методическим объединением по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России в качестве оценочных средств для проведения промежуточной аттестации при реализации образовательных программ высшего образования — программ специалитета в области образования "Здравоохранение и медицинские науки"

Екатеринбург 2021 УДК 54 (075.8) ББК 24я 73 0-64

Ермишина Е. Ю., Белоконова Н.А.

Общая химия с элементами коллоидной химии // Учебное пособие. Екатеринбург: УГМУ, 2021, 338 с.

Предназначено для студентов лечебно-профилактического, медико-профилактического, педиатрического и стоматологического факультетов, обучающихся по программам специалитета ВПО Здравоохранение и медицинские науки. Электронный ресурс, свидетельство №23984 от 17.12.2018, выданное ФГБНУ ИУО РАО, отвечает требованиям новизны и приоритетности.

Настоящее пособие содержит основные разделы общей химии, изложенные в соответствии с требованиями федеральных государственных стандартов высшего образования по специальностям области образования Здравоохранение и медицинские науки. К каждой теме прилагаются примеры тестовых заданий, разбитые на разделы в соответствии с порядком изложения темы и решения с эталонами ответов, расположенные в конце учебного пособия. Тестовые задания для самоконтроля усвоения знаний студентами по всем темам помещены в отдельном разделе в конце пособия. В приложении представлен обширный справочный материал.

Пособие способствует усилению роли учащегося в собственном образовании, а также организации самостоятельной работы студентов по подготовке к занятиям с учетом компетентностного подхода.

УДК 54 (075.8) ББК 24я 73

Рецензент – профессор, д.х.н. Тхай В.Д.

#### Содержание

ТЕМА І. ВИДЫ КОНЦЕНТРАЦИЙ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ	7
1.1. Моль. Молярная масса. Моль эквивалент. Молярная масса эквивалента. Расчет молярной массы эквивалента для атома и вещества. Фактор эквивалентности	7
1.2. Растворы. Способы выражения концентрации растворов	
1.3. Закон эквивалентов	
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ I	14
ТЕМА II. ТЕРМОДИНАМИКА	17
2.1. Основные понятия и определения	17
2.2. Первое начало термодинамики	
2.3. Закон Гесса. Следствия из него	
2.4. Второе начало термодинамики. Энтропия	28
2.5. Энергия Гиббса и направление химических реакций	33
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ II	37
ТЕМА III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	42
3.1. Химическая кинетика. Скорость химической реакции и факторы, на нее влияющие	42
3.2. Химическое равновесие	
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ III	
ТЕМА IV. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ. ПОВЕДЕНИЕ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ	53
4.1. Понятие об электролитах и неэлектролитах.	
Электролитическая диссоциация. Степень диссоциации, константа ионизации. Закон разбавления Оствальда	53
4.2. Ионизация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели (рН и рОН)	58
4.3. Сильные электролиты. Активность ионов	61
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ IV	63

ТЕМА V. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ	67
5.1. Основные понятия и определения	67
5.2. Расчет рН буферных систем І типа	69
5.3. Расчет рН и рОН буферных систем II типа	69
5.4. Механизм буферного действия	69
5.5. Расчет буферной емкости	74
5.6. Оценка буферной емкости и буферное отношение. Факторы, определяющие емкость буфера	75
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ V	76
ТЕМА VI. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
PACTBOPOB	84
6.1. Осмотические свойства растворов	84
6.2. Закон Рауля и следствия из него. Криоскопия. Эбулиоскопия	89
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ VI	91
ТЕМА VII. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ (ПР)	96
7.1. Понятие о произведении растворимости	96
7.2. Насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные растворы с точки зрения теории произведения растворимости	
7.3. Практическое применение ПР. Растворимость веществ	99
7.4. Условия растворения осадков	100
7.5. Совмещенные равновесия и конкурирующие процессы разных типов	104
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ VII	110
ТЕМА VIII. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИ	Я 113
8.1. Поверхностное натяжение: физический смысл, факторы, от которых зависит о	113
8.2. Адсорбция на поверхности жидкости. Правило Дюкло-Траубе	115
8.3. Адсорбция на твердых сорбентах	119
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ VIII	125

ТЕМА ІХ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	129
9.1. Классификация дисперсных систем	129
9.2. Методы получения лиофобных коллоидов	136
9.3. Строение коллоидной мицеллы	138
9.4. Двойной электрический слой и электрокинетические явления	142
9.5. Коагуляция лиофобных коллоидов	143
9.6. Стабилизация золей. Коллоидная защита. Очистка золей. Гели	146
ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ К ТЕМЕ ІХ	152
Тема X. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	161
10.1. Понятие о комплексных соединениях. Строение комплексных соединений	161
10.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений	164
10.3. Поведение комплексных соединений в растворе	167
ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ К ТЕМЕ Х	169
<b>ТЕМА XI. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ</b>	150
ПРОЦЕССЫ	
11.1. Степень окисления	173
11.2. Основные положения теории окислительно- восстановительных реакций (OBP)	175
11.3. Типы окислительно-восстановительных реакций	176
11.4. Методы составления ОВР	177
11.5. Расчет молярной массы эквивалента окислителя и восстановителя	185
11.6. Стандартные электродные потенциалы. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций	186
ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ К ТЕМЕ XI	188
ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ	193
TEMA I	193

TEMA II	200
TEMA III	207
TEMA IV	210
TEMA V	224
TEMA VI	232
TEMA VII	238
TEMA VIII	253
TEMA IX	261
TEMA X	268
TEMA XI	274
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ	289
ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ДЛЯ	
САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ	313
ПРИЛОЖЕНИЯ	314
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	338

#### ТЕМА І. ВИДЫ КОНЦЕНТРАЦИЙ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

# 1.1. Моль. Молярная масса. Моль эквивалент. Молярная масса эквивалента. Расчет молярной массы эквивалента для атома и вещества. Фактор эквивалентности

Масса вещества т измеряется в г (кг)

**моль,** v (**ню**),— это единица количества вещества, которая содержит столько же структурных единиц (атомов, молекул, ионов), сколько атомов в 12 г изотопа углерода-12, т.е.  $6.02 \cdot 10^{23}$ .

Количество вещества можно вычислить по формуле:  $\mathbf{v} = \mathbf{m}/\mathbf{M}$ .

**Молярная масса (М, г/моль)** — это масса одного моля вещества.

Из закона постоянства состава следует, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Поэтому в химию были введены понятия моль эквивалент и молярная масса эквивалента: *моль эквиваленти*,  $v^3$  (ню с индексом э) - это такое количество элемента или вещества, которое взаимодействует без остатка с 1 моль атомов водорода или замещает такое же количество атомов водорода в химических реакциях.

**Молярная масса эквивалента вещества** (X) ( $M^9$ , г/моль экв) - это масса одного моль эквивалента вещества. Число моль эквивалентов можно вычислить по формуле:  $\mathbf{v}^9 = \mathbf{m}/\mathbf{M}^9$ 

Молярная масса эквивалента вещества Х:

$$M^{9}=M(\frac{1}{z}X)=\frac{1}{z}M(X)$$

 $\frac{1}{z}$  - фактор эквивалентности, величина, показывающая какая доля реальной частицы вещества, соответствует одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

*Молярная масса эквивалента кислоты* рассчитывается как молярная масса кислоты, деленная на основность - число

атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на

металл или ион 
$$NH_4^+$$
с образованием соли:  $M_{\text{кислоты}}^9 = \frac{1}{z} M_{\text{(кислоты)}}$ 

Например, для одноосновных кислот, соляной HCl, азотной HNO<sub>3</sub>, уксусной CH<sub>3</sub>COOH и т.д. молярная масса эквивалента будет равна их молярной массе (т.к. z=1):

$$M_{HCI}^9 = 36,5/1 = 36,5$$
 г/моль экв;   
 $M_{CH_3COOH}^9 = 60/1 = 60$  г/моль экв ;   
 $M_{HNO_3}^9 = 63/1 = 63$  г/моль экв.

Для двухосновных кислот, сернистой  $H_2SO_3$ , серной  $H_2SO_4$ , угольной  $H_2CO_3$ , сероводородной  $H_2S$  и т.д. молярная масса эквивалента равна их молярной массе, деленной на 2 (z=2):

$$M_{\mathrm{H_2SO_3}}^9 = 82/2 = 41$$
 г/моль экв; 
$$M_{\mathrm{H_2SO_4}}^9 = 98/2 = 49$$
 г/моль экв; 
$$M_{\mathrm{H_2CO_3}}^9 = 62/2 = 31$$
 г/моль экв; 
$$M_{\mathrm{H_2S}}^9 = 34/2 = 16$$
 г/моль экв

Для трехосновной фосфорной кислоты  $H_3PO_4$  молярная масса эквивалента равна молярной массе, деленной на 3 (т.к z=3):

$$M_{H_3PO_4}^9 = 98/3 = 32,7_{\Gamma}/\text{моль экв.}$$

Молярная масса эквивалента основания рассчитывается как молярная масса основания, деленная на кислотность число групп ОН в основании, способных замещаться на кислотный остаток:

$$M_{\text{основания}}^{\ni} = \frac{1}{z} M_{\text{(основания)}}$$

Например, для однокислотных оснований гидроксида натрия NaOH, гидроксида калия KOH и т.д. молярная масса эквивалента равна его молярной массе (т.к. z=1):

$$M^{9}_{NaOH} = 40/1 = 40 \ \Gamma/MOЛЬ ЭКВ;$$

$$M^{9}_{KOH} = 56/1 = 56$$
 г/моль экв.

Для двухкислотных оснований гидроксида кальция  $Ca(OH)_2$ , гидроксида бария  $Ba(OH)_2$  и т.д. молярная масса эквивалента равна его молярной массе, деленной на 2 (z=2):

$${
m M}_{{
m Ca(OH)}_2}^{9} = 74/2 = 37$$
 г/моль экв;

$$M_{\text{Ba(OH)}_2}^{\mathfrak{I}} = 171/2 = 85,5$$
 г/моль экв.

*Молярная масса эквивалента соли* рассчитывается как молярная масса соли, деленная на число катионов, умноженное

на заряд катиона: 
$$M_{\text{соли}}^{3} = \frac{1}{z} M_{(\text{соли})}$$

Например, молярная масса эквивалента карбоната калия равна его молярной массе, деленной на 2 (число катионов), умноженное на 1 (заряд катиона) (т.к. z = 2.1 = 2):

$$M_{K_2CO_3}^9 = 138/2 \cdot 1 = 69$$
 г/моль экв.

**Молярная масса эквивалента оксида** рассчитывается как молярная масса оксида, деленная на число атомов кислорода, умноженное на 2 (валентность атома кислорода):

$$M^{\circ}_{\text{оксида}} = \frac{1}{z} M_{\text{оксида}}$$

Например, молярные массы эквивалента оксидов фосфора  $P_2O_3$  и  $P_2O_5$  соответственно равны:

$$M^{9}_{P2O3} = 110/(3 \cdot 2) = 18,3$$
 г/моль экв

$$M^{\circ}_{P2O5} = 142/(5 \cdot 2) = 14,2$$
 г/моль экв

Молярные массы эквивалента химических соединений могут иметь переменные значения в зависимости от характера превращения в реакциях. Тот факт, что одно и то же вещество может иметь различный фактор эквивалентности в различных реакциях, особенно наглядно можно видеть на примере взаимодействия многоосновных кислот с основаниями. Например, возьмем взаимодействие фосфорной кислоты с гидроксидом калия. При этом может образовываться либо средняя соль, либо кислые соли. При этом фактор эквивалентности фосфорной кислоты имеет различные значения.

$$H_3PO_4 + 3KOH \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$$

 $\frac{1}{z}$  (H3PO4) =  $\frac{1}{3}$ , т.к. одной молекуле кислоты в данной кислотно-основной реакции соответствует 3 иона водорода.  $H_3PO_4 + 2KOH \rightarrow K_2HPO_4 + 2H_2O$   $\frac{1}{z}$  (H3PO4) =  $\frac{1}{2}$ , т.к. одной молекуле кислоты в данной кислотно-основной реакции соответствует 2 иона водорода.  $H_3PO_4 + KOH \rightarrow KH_2PO_4 + H_2O$   $\frac{1}{z}$  (H3PO4) =  $\frac{1}{1}$  = 1, т.к. одной молекуле кислоты в данной кислотно-основной реакции соответствует 1 ион водорода.

## 1.2. Растворы. Способы выражения концентрации растворов

**Раствор** — это гомогенная система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов. Обязательными компонентами раствора (p-pa) являются растворитель (p-ль) и растворенное вещество (p.в.)

Важнейшей характеристикой раствора является концентрация, т.е. относительное содержание каждого из компонентов раствора. Существуют следующие наиболее часто употребляемые способы выражения концентрации раствора: массовая доля, молярная (молярность), молярная концентрация эквивалента (нормальность), моляльная (моляльность), титр и мольная доля. Каждый способ выражения концентрации имеет свои преимущества для определенных целей. Все способы выражения растворов представлены в таблице.

#### Виды концентраций

Вид концентрации	Обозначение	Опреде- ление	Формула	Ед. измерения	Приме- чания
Массовая доля	Ø	Это масса р.в. в 100 г р-ра	$\omega = \frac{m_{\text{p.в.}}}{m_{\text{p-pa}}} \cdot 100\%$ $m_{\text{p-pa}} = m_{\text{p.в.}} + m_{\text{p-ля}}$	масс. %	ω % - показывает сколько г р.в. содер- жится в 100 г р-ра
Молярная концентрация (молярность)	С	Это число моль р.в. в 1 л р-ра	$C = \frac{v}{V_{p-pa}(\pi)}$ $C = \frac{m}{M \cdot V_{p-pa}(\pi)}$	п/апом	Обозначает- ся М: 0,1М HCl, т.е. С = 0,1 моль/л
Молярная концентрация эквивалента (нормальность)	C <sup>3</sup>	Это число моль эквивалентов р.в. в 1л р-ра	$C^{9} = \frac{v^{9}}{V_{p-pa}(\pi)}$ $C^{9} = \frac{m}{M^{9} \cdot V_{p-pa}(\pi)}$	моль экв/л	Обозначает- ся н: 1н HCl, т.е. С <sup>Э</sup> = 1 моль экв/л
Титр	Т	Это масса р.в. в 1мл р-ра	$T = \frac{m}{V_{p-pa}(M\pi)}$	IfW/I	Титр - это очень маленькая величина. Т порядка 0,01-0,001 г/мл

Моляльная концентрация (моляльность)	b	Это число моль р.в. в 1кг растворителя	$b = \frac{V}{m_{p-JJR}(\kappa z)}$ $b = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{p-JJR}(\Gamma)}$	MOJIB/KF	
Мольная доля		Это отношение числа моль і-го компонента к общему числу моль всех компонентов в растворе	$X_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} \cdot 100\%$	мольные %	

#### 1.3. Закон эквивалентов

Этот закон используют при решении задач на взаимодействие веществ в растворах. Если представить протекающую в растворе реакцию в общем виде как вещество 1+ вещество  $2\rightarrow$  продукты, то закон эквивалентов запишется следующим образом:

$$v^{\mathfrak{I}}_{B-Ba1} = v^{\mathfrak{I}}_{B-Ba2,}$$

где  $v^{9}_{\ \ B-Ba1}$  и  $v^{9}_{\ \ B-Ba2}$  — число моль эквивалентов вещества 1 и вещества 2 соответственно.

Формулировка закона эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом равным числом моль эквивалентов.

Алгоритм решения задач на закон эквивалентов (взаимодействие веществ) следующий:

- 1) записать уравнение реакции: вещество 1 + вещество 2  $\rightarrow$  продукты,
  - 2) записать закон эквивалентов  $v_{B-Bal}^{9} = v_{B-Bal}^{9}$
- 3) выразить число моль эквивалентов взаимодействующих веществ по одной из трех формул в зависимости от условий задачи.

Если в задаче дана масса вещества или ее надо найти, то число моль эквивалентов выражают формулой:

$$v^{3} = \frac{m_{p.B.}}{M_{p.B.}^{3}},$$
(1)

 $m_{p.в.}$  — масса вещества, г;  $M^{^{9}} - \text{молярная масса эквивалента данного веще-}$ ства, г/моль экв.

Если в задаче дана молярная концентрация эквивалента С какого-либо вещества, или ее надо найти, то число моль эквивалентов выражают формулой:

$$v^{9} = C^{9} \cdot V_{p-pa}(\pi), \tag{2}$$

где С<sup>э</sup>– молярная концентрация эквивалента в моль экв/л,

 $V_{p-pa}$  — объем раствора в литрах.

Если в задаче дан титр какого-либо раствора Т, или его надо найти, то число моль эквивалентов выражают формулой:

$$v^{9} = \frac{TV_{p-pa}(M\Pi)}{M^{9}}, \qquad (3)$$

где T- титр раствора, г/мл,  $V_{p-pa}-$  объем раствора, мл.  $M^{3}-$  молярная масса эквивалента данного вещества, г/моль экв.

4) с использованием указанных формул составить выражение состояния эквивалентности при взаимодействии растворов. Возможные состояния эквивалентности в зависимости от условий задачи приведены в таблице.

Дано/	найти	Выражение состояния
Вещество 1	Вещество 2	эквивалентности
$m_1$	$m_2$	$\frac{m_1}{M_1^{9}} = \frac{m_2}{M_2^{9}}$

m <sub>1</sub>	$C_2^9$	$\frac{\mathbf{m}_1}{\mathbf{M}_1^{\mathfrak{I}}} = \mathbf{C}_2^{\mathfrak{I}} \cdot \mathbf{V}(\mathbf{I})$
$C_{1}^{9}$	$C_2^{9}$	$C_1^{\mathfrak{I}} \cdot V_1 = C_2^{\mathfrak{I}} \cdot V_2$
$C_{1}^{9}$	$T_2$	$C_1^9 \cdot V_1(\pi) = \frac{T_2 \cdot V_2(M\pi)}{M_2^9}$
$T_1$	$T_2$	$\frac{T_1 \cdot V_1(M\pi)}{M_1^{\Im}} = \frac{T_2 \cdot V_2(M\pi)}{M_2^{\Im}}$
$T_1$	$m_2$	$\frac{T_1 \cdot V_1 \text{(MЛ)}}{M_1^{\Im}} = \frac{m_2}{M_2^{\Im}}$

5) найти из выражения состояния эквивалентности неизвестную величину в зависимости от условий задачи. Задачи подобного типа (на состояние эквивалентности) решаются при выполнении объемного (титриметрического) метода анализа раствора с неизвестной концентрацией.

#### ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ I. ВИДЫ КОНЦЕНТРАЦИЙ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Выберите один правильный ответ

1. ФАКТОР	ЭК	ВИВАЛЕНТЬ	ЮСТИ	КОН	I В	КИС	СЛОТНО-
OCHOBHI	ЫХ	РЕАКЦИЯХ	ИОННО	ОГО	ОБМ	EHA	МОЖЕТ
ПРИНИМ	АТЬ	значение					

2. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ НСІ В КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЯХ ИОННОГО ОБМЕНА МОЖЕТ ПРИНИМАТЬ ЗНАЧЕНИЕ

3. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НЕ РАВЕН ЕДИНИЦЕ В РЕАКЦИИ

1) 
$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

2) 
$$HNO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaOHNO_3 + H_2O$$

3) 
$$HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$$

4)	$HNO_3$	$+ Mg \rightarrow$	$Mg(NO_3)_2 +$	$N_2O +$	$H_2O$
----	---------	--------------------	----------------	----------	--------

,	<i>5 C</i>	O( 3/2 2	-	
PABEH ½ 1) 2) 3)	ЭКВИВАЛЕНТН 2 В РЕАКЦИИ 1 Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> + 3NaOH 1 Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> + 2NH <sub>3</sub> – 1 Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> + 3NH <sub>3</sub> – 1 Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> + NaOH	$I \rightarrow Na_3PO_4 + 3$ $\rightarrow (NH_4)_2HPO_4$ $\rightarrow (NH_4)_3PO_4$	BH <sub>2</sub> O	ПОТЫ
5. ВЕЛИЧИН	А МОЛЯРНОЙ	МАССЫ ЭКЕ	вивалента е	выше
для кис				
1) HCl	2) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$3) H_2SO_3$	$4) \text{HNO}_3$	
6. ВЕЛИЧИН ДЛЯ ОКО	А МОЛЯРНОЙ СИДА	МАССЫ ЭКВ	ИВАЛЕНТА В	ЫШЕ
1) CuO	2) Al <sub>2</sub> C	$O_3$ 3) Co	O 4) $P_2O_5$	
7. МОЛЯРНА В ЕДИНИ 1) моль ки 3) мольн.	Γ	АЦИЯ РАСТЕ 2) моль·л <sup>-</sup> 4) безразмерн		ЕТСЯ
МОЛЯРН РАСТВО	· ·	ГРАЦИЕЙ ЭК	СВИВАЛЕНТА	
	ХЛОРИДА КАЛ СТВОРА С ω <sub>CaC</sub> 2) 2 г	$_{12} = 10 \%, PAH$	, ,	ИТСЯ
	АЯ КОНЦЕНТ ГО СОДЕРЖИТ 2) 1			

11.	МОЛЯРНАЯ КО ЭКВ/Л РАСТВО 20 МЛ НСІ ИД РАВНА 1) 14	РА НСІ, Е ІЕТ 8 МЛ	СЛИ НА ВЗД	АИМОДЕЙ ИТРОМ 0,0	СТВИЕ С
12.	МОЛЯРНАЯ КО КИСЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙС КИСЛОТЫ ПОІ НАТРИЯ С $C^3 = 10,0025$ 2)	В МОЛ ГВИЕ С ШЛО 16,25 0,1 МОЛЬ	IЬ ЭКВ/. 65 МЛ РА МЛ РАСТВ ЭКВ/Л, РАВ	Л, ЕСЛ АСТВОРА ОРА ГИДР ВНА	И НА СЕРНОЙ ОКСИДА
13.	ДЛЯ НЕЙТРАЛ КИСЛОТЫ ПО ГИДРОКСИДА ТИТР КИСЛОТИ 1) 4,74	ТРЕБОВА НАТРИЯ Ы РАВЕН	ЛОСЬ $4,78$ С $C_9 = 0,3$	8 МЛ Р <i>А</i> 1012 МОЛ	АСТВОРА Ь ЭКВ/Л.
14.	ОБЪЕМ В МЛ РЫЙ ТРЕБУЕТО КАЛИЯ ИЗ ЕГО РАВЕН	ся для о	САЖДЕНИ	Я 7,45 Г Х	КЛОРИДА
15.	1) 0,03 2) ОБЪЕМ КОНІ р=1,25г/мл), НЕО 100 мл РАСТВО 1)0,0166 2)1,60	ЦЕНТРИРО ОБХОДИМ РА С Сэ=0,	ЭВАННОЙ ЫЙ ДЛЯ ПР 1 моль экв/л	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ω=: РИГОТОВЛ г, РАВЕН	36,8%,
	0		1	102	

#### Ответы к тесту на стр. 193

Тестовые задания для самоконтроля по теме I на стр. 289 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме I на стр. 313

#### ТЕМА II. ТЕРМОДИНАМИКА

#### 2.1. Основные понятия и определения

**Термодинамика** – наука о взаимных превращениях одних форм энергии в другие в равновесных системах. Термодинамика базируется на трех основных законах, называемых началами термодинамики.

Предметом изучения в термодинамике является система. Термодинамическая система — это тело или группа тел, мысленно или физически выделяемая из окружающей среды. Это может быть, например, газ в цилиндре с поршнем, раствор соли, кристаллы сахара и т.д. Особенность систем, рассматриваемых в термодинамике, заключается в том, что они состоят из большого числа частиц — молекул или атомов. Термодинамика рассматривает явления, обусловленные совокупным действием огромного числа непрерывно движущихся молекул или других частиц, из которых состоят окружающие нас тела.

В термодинамических системах возможен теплообмен и диффузия между ее составными частями. Так термодинамическая система взаимодействует со средой, внешней по отношению к системе; она может получать или отдавать теплоту и совершать работу над системой. Изолированными называют такие системы, которые не обмениваются массой и энергией с окружающей средой. Открытыми называются системы, которые обмениваются массой и энергией с внешней средой. К закрытым относятся системы, обменивающиеся с окружающей средой лишь энергией, но не веществом.

Величины, определяющие состояние системы, называются ее *параметрами*. Термодинамические параметры являются макроскопическими признаками, знание которых необходимо для того, чтобы считать описание системы достаточно полным. Например, для газов, находящихся в разреженном состоянии, такими *параметрами будут давление, объем, температура и концентрация*. В более сложных системах для характеристики приходится указывать, например, поверхностное натяжение, поляризацию, намагниченность.

Макроскопические параметры, которые определяются внешними телами, называют *внешними* параметрами; те же,

которые зависят от состояния частиц внутри системы, называют *внутренними* параметрами. Пример внешнего параметра — объем системы; пример внутреннего — давление, т.к. оно зависит от поведения частиц, входящих в систему. В термодинамике принимают, что внутренние параметры зависят от внешних.

Изменение термодинамических параметров состояния системы приводит к возникновению термодинамического процесса.

Процесс, протекающий при постоянной температуре, называется **изотермическим**, при постоянном давлении — **изобарным**, при постоянном объеме — **изохорным**.

Все множество термодинамических систем распределяют на два класса - гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные — это такие системы, внутри которых свойства меняются непрерывно при переходе от одного места к другому, другими словами, свойства которых одинаковы в любой точке. Это физически однородные системы, имеющие одинаковые физические свойства в любых произвольно выбранных частях, равных по объему. Например, смеси различных газов и растворы как жидкие, так и твердые.

**Гетерогенными** называются системы, которые состоят из нескольких физически однородных или гомогенных частей, отделенных поверхностью раздела, при переходе через которую скачком изменяются какие-либо свойства. Другими словами, которые имеют границу раздела фаз. Примеры гетерогенных систем: вода — лед, вода — пар, смесь аллотропных модификаций одного и того же вещества (серое и белое олово), водный раствор соли — осадок.

Всякая термодинамическая система состоит из огромного числа частиц. Энергия этих непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц называется энергией системы.

Полная энергия системы разделяется на внешнюю и внутреннюю. Часть энергии, состоящая из энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил, называется внешней энергией. Остальная часть энергии системы называется внутренней энергией.

В термодинамике не рассматриваются движение системы как целого и изменение ее потенциальной энергии при таком

движении. Поэтому энергией системы является ее внутренняя энергия, которая состоит из энергии разных видов движения и взаимодействия входящих в систему частиц: энергия поступательного и вращательного движений молекул и колебательного движения атомов, энергия молекулярного взаимодействия, внутриатомная энергия заполненных электронных уровней, внутриядерная энергия и др. (физический смысл внутренней энергии)

Внутренняя энергия (U) зависит от внешних параметров и температуры. С увеличением температуры внутренняя энергия тоже увеличивается. Это происходит потому, что каждая молекула или какой-либо другой элемент термодинамической системы может иметь сколь угодно большое значение энергии.

При взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой происходит обмен энергией. При этом возможны два различных способа передачи энергии от системы к внешним телам.

Первый способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров, называется *работой*, второй способ – без изменения внешних параметров, но с изменением нового термодинамического параметра (энтропии) – *теплотой*, а сам процесс передачи энергии – *теплообменом*. *Теплота* — форма передачи энергии от одного тела к другому путем непосредственного молекулярного взаимодействия, т.е. посредством обмена энергией между хаотически движущимися частицами обоих тел. Энергия, переданная системой с изменением ее внешних параметров, также называется *работой* (А) (а не количеством работы), а энергия, переданная системе без изменения ее внешних параметров, – *количеством теплоты* Q.

Работа А и количество теплоты Q имеют размерность энергии (Дж). И работа, и теплота не являются видами энергии: они представляют собой два различных способа передачи энергии и характеризуют процесс энергообмена между системами. Работа А и количество теплоты Q отличны от нуля только при процессе, который испытывает система; состоянию же системы не соответствует какое-либо значение А или Q, поэтому бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы в теле.

Состояние системы — совокупность независимых макроскопических параметров. Величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент (т.е. совокупностью независимых параметров), называются функциями состояния. Функции состояния не зависят от того, каким путем система пришла в данное состояние, т.е. не зависят от пути. Изменение такой функции определяется только начальным и конечным состояниями системы. Общая особенность таких функций в том, что их изменение в круговом процессе равно нулю. K функциям состояния относятся внутренняя энергия  $\Delta U$ , энтальпия  $\Delta H$ , энтропия S, энергия  $\Gamma$ иббса или изобарно-изотермический потенциал  $\Delta G$ .

#### 2.2. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики является математическим выражением количественной стороны закона сохранения и превращения энергии.

Открытие эквивалентности теплоты и работы, т.е. обнаружение того, что превращение теплоты в работу и работы в теплоту осуществляется всегда в одном и том же строго постоянном количественном соотношении, позволило заключить, что система обладает особым свойством, которое позднее было названо внутренней энергией.

Если система переходит из состояния I в состояние II, поглощая количество теплоты Q и производя работу A, то каковы бы ни были значения A и Q, т.е. по какому бы пути ни происходило изменение состояния, разность Q-A остается постоянной и от пути не зависит. Если же система в результате кругового процесса вернулась в исходное состояние, то между поглощенной теплотой и совершенной работой (или соответственно между отданной теплотой и произведенной над системой работой) обнаруживается постоянное соотношение 1 кал = 4,18 Дж.

Разность Q-A есть изменение внутренней энергии системы  $U_2-U_1=Q-A$ :

$$\Delta U = Q - A$$

Независимость ее от пути указывает на то, что  $\phi$ ункция U представляет собой  $\phi$ ункцию состояния.

Внутренняя энергия считается положительной ( $\Delta U>0$ ) когда система получает энергию и отрицательной ( $\Delta U<0$ ) — когда теряет. Если теплота поступает в систему или работа совершается над системой, то они положительны, если наоборот — отрицательны.

В отличие от внутренней энергии теплота и работа в общем случае зависят от пути; А и Q функциями состояния не являются: теплота и работа представляют собой формы передачи энергии. Перепишем уравнение и получим математическое выражение первого начала термодинамики:

$$Q = \Delta U + A$$

Формулировка первого начала термодинамики: *тепло*, подводимое к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил.

По конечному состоянию системы нельзя определить, что повлияло на изменение внутренней энергии: теплота или работа — эти «вклады» обезличиваются. Внутренняя энергия «хранится» в виде кинетической энергии движения атомов, ионов и молекул; потенциальной энергии химических связей; внутриядерных сил и т.д. Таким образом, первый закон термодинамики является по существу законом сохранения энергии применительно к процессам, связанным со взаимными превращениями теплоты и работы. Другая формулировка первого закона термодинамики: внутренняя энергия изолированной системы постоянна.

Внутренняя энергия является свойством системы и зависит только от ее состояния (иными словами, это функция состояния системы). Хотя невозможно определить абсолютное значение внутренней энергии, для термодинамики важно знать ее изменение  $\Delta U$  в конкретном процессе.

Величина A обозначает любой вид работы; в химической термодинамике чаще всего рассматривается работа расширения, направленная против внешнего атмосферного давления P. И если изменение объема системы при расширении  $\Delta V = V_2 - V_1$ , то работа расширения:

$$A = p \Delta V$$

или

$$A = \Delta vRT$$

Тогда математическое выражение первого закона термодинамики можно записать так

$$Q = \Delta U + p \Delta V$$

Теплота и работа, в отличие от внутренней энергии, не являются свойствами системы. Они характеризуют только процесс передачи энергии. Передача теплоты или совершение работы осуществляется при взаимодействии системы с окружающей средой. При этом работа является количественной мерой передачи упорядоченного движения, а теплота – неупорядоченного, хаотического движения молекул. До начала процесса или после его завершения нельзя говорить о том, что в системе содержится теплота или работа.

Особенно наглядно это видно на примере химических процессов. Теплота, выделяющаяся в ходе реакции, не содержится в исходных веществах (теплоты, возникающей при горении топлива, в самом топливе нет). Откуда же она берется? В процессе химической реакции происходит перегруппировка атомов, разрыв одних химических связей и образование других, в результате чего внутренняя энергия системы изменяется, и это изменение ΔU выделяется в окружающую среду в виде теплоты.

#### Тепловые эффекты химических реакций. Термодинамические и термохимические уравнения реакций



Теплота, которая выделяется (или поглощается) при протекании химической реакции, называется ее *тепловым эффектом*. Однако, для точного определения теплового эффекта необходимо соблюдение некоторых условий. Прежде всего, нужно, чтобы система не совершала никакой работы кроме расширения. Для наглядности используем следующую модель. Возьмем цилиндр с поршнем, заполненный идеальным

газом (т.е. таким газом, в котором нет взаимодействия между молекулами). Поршень может подниматься при расширении газа и его можно зафиксировать, чтобы сохранить постоянным объем. Из уравнения (2.3) первого начала следует, что теплота может приобрести свойства функции состояния, если объем или давление будут оставаться постоянными. Если реакция протекает при постоянном объеме (в нашей модели мы ставим «заглушку» на поршень), то  $\Delta V = V_2 - V_1 = 0$  и работа расширения тоже будет равна нулю:  $A = p \ \Delta V = 0$ . Тогда, обозначив теплоту, подводимую к системе при постоянном объеме через  $Q_V$  (читается «ку вэ»), получим:

$$Q_{V} = \Delta U + p \Delta V = \Delta U$$

$$Q_{V} = \Delta U$$
(3.1)

Т.е. теплота, подводимая к системе при постоянном объеме равна изменению внутренней энергии.

 $Q_V = \Delta U$  –это математическое выражение первого закона термодинамики в изохорном процессе.

Однако чаще химические реакции проводят в открытых сосудах, т.е. при практически постоянном атмосферном давлении. В нашем примере мы можем ставить на поршень гирьки, чтобы сохранить постоянное давление, тогда тепло, подводимое к системе при постоянном давлении  $Q_p$  (читается «ку пэ») расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение работы расширения:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p \; \Delta V \\ \text{Учтем, что} \quad \Delta U &= U_2 - U_1 \; \text{и} \; \Delta V = V_2 - V_1 \text{:} \\ Q_p &= U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1). \end{aligned}$$

Соберем члены уравнения с одинаковым индексом в скобки:  $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$ 

Полученное выражение можно упростить, если воспользоваться термодинамической функцией, которая называется энтальпией. Ее обозначают Н (читается «аш») и определяют, как:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \tag{3.2}$$

Таким образом, теплота, подводимая к системе при постоянном давлении равна изменению энтальпии:  $Q_p = \Delta H$ 

 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$  или  $Q_p = \Delta H$  - это математическое выражение первого закона термодинамики в изобарном процессе.

Рассматривая нашу систему, состоящую из газа, находящегося в цилиндре с поршнем, легко заметить, что энтальния равна общей энергии расширенной системы (физический смысл энтальнии), т.е. сумме внутренней энергии и потенциальной энергии поднятого поршня.

Абсолютное значение энтальпии той или иной системы, так же как и абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно. Однако практически важно знать не столько величину энтальпии, сколько разность значения этой функции в исходном и конечном состоянии.

Тепловой эффект химической реакции измеряется при стандартных условиях. Стандартными значениями энтальпии (и вообще термодинамических величин) считают значения, соответствующие температуре 298,15 К и давлению 101,3 кПа (1 атм). Вещество в этих условиях находится в стандартном состоянии, которое отмечается верхним индексом «0» и нижним «298» ( $\Delta H^{0}_{298}$ ).

Различают стандартные энтальпии образования и стандартные энтальпии сгорания вещества.  $\Delta H^o_{\ f\ 298}-\textbf{\textit{стандартная}} \ \textbf{\textit{энтальпия}} \ \textbf{\textit{образования}}-\textbf{\textit{это}}$ 

 $\Delta H^{o}_{f\ 298}$  — стандартная энтальпия образования — это энтальпия образования <u>1 моля данного соединения из простых веществ</u>, отвечающих наиболее устойчивому состоянию элементов при стандартных условиях. f — первая буква от английского слова «formation» — образование. Стандартные энтальпии образования простых веществ обычно равны нулю.

образования простых веществ обычно равны нулю.  $\Delta H^{o}_{crop. 298} - \textbf{стандартная энтальпия сгорания} - это энтальпия окисления <math>\underline{I}$  моля данного вещества кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов при стандартных условиях. Стандартные энтальпии сгорания высших оксидов равны нулю.

Внутреннюю энергию и энтальпию, как правило, выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) исходного или полученного вещества.

Тепловые эффекты химических реакций измеряются с помощью специальных приборов — *калориметров*. Простейший калориметр — теплоизолированный сосуд с водой, снабженный мешалкой и особо точным термометром. Контейнер, в котором протекает исследуемый процесс (например, химическая реакция), помещают в калориметр и регистрируют изменение температуры. Зная теплоемкость калориметра, рассчитывают количество выделившейся теплоты. Для определения теплоты сгорания обычно используют толстостенный стальной сосуд — *калориметрическую колбу*. Стандартные энтальпии сгорания и образования табулированы (см. приложение таблица 2).

Исторически сложились две системы отсчета: термохимическая (обычно используемая в школе) и термодинамическая. Уравнения реакций, в которых указаны тепловые эффекты (Q), называются термохимическими. Уравнения реакций, в которых указано изменение энтальпии  $(\Delta H)$ , называются термодинамическими.

Отличия этих уравнений от обычных уравнений. В этих уравнениях коэффициенты перед соединениями читаются как числа моль (а не молекулы), в них могут ставиться дробные коэффициенты и указывается агрегатное состояние вещества (если оно может находиться в разных формах). Например,  $H_{2(r)} + \frac{1}{2} O_{2(r)} = H_2 O_{(r)}, \Delta H = -241,8 \ кДж/моль – это термодинамическое уравнение; <math>C_r + \frac{1}{2} O_{2(r)} = CO_{(r)} + Q$  – это термохимическое уравнение. С термодинамическими и термохимическими уравнениями можно производить алгебраические действия: сложение, вычитание, умножение на число.

Объект исследования в термодинамике — термодинамическая система, а термохимии — окружающая среда. Отсюда разная система знаков.

Термодинамическая система отделяется от окружающей среды поверхностью раздела. Если реакция экзотермическая, мы говорим, что тепло выделяется в окружающую среду (Q > 0), тогда теплосодержание термодинамической системы, определяемое как  $\Delta H$ , уменьшается ( $\Delta H < 0$ ). Если реакция эндотермическая — тепло поглощается из окружающей среды (Q < 0), то теплосодержание  $\Delta H$  термодинамической системы увеличивается ( $\Delta H > 0$ ).

и	KT'	СТ	$\Delta M$	o r	ш	2 L	$\Omega$ D

	Объект исследования	Экзотермическая реакция	Эндотерми- ческая реак- ция
Термохимия	Окружающая среда	Q > 0	Q < 0
Термодинамика	Термодинами- ческая система	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$

Физический смысл первого закона термодинамики. Первый закон термодинамики дает нам один из критериев самопроизвольности: самопроизвольному протеканию реакции способствует уменьшение энергии. Если реакция экзотермическая, то говорят, что энтальпийный фактор способствует протеканию прямой реакции ( $\Delta H < 0$ ). Если реакция эндотермическая, то говорят, что энтальпийный фактор вызывает обратную реакцию ( $\Delta H > 0$ ).

#### 2.3. Закон Гесса. Следствия из него

Важнейшим постулатом термохимии является закон Гесса, установленный в 1840 г. русским химиком Германом Ивановичем Гессом.

 $\Delta H^{o}$ реакции или тепловой эффект химических реакций, протекающих при постоянном объеме или давлении, не зависит от числа промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Закон Гесса хотя и был сформулирован раньше первого закона термодинамики, по сути является его следствием и отражает тот факт, что тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии в изохорном процессе или энтальпии в изобарном процессе, которые есть функции состояния, не зависящие от пути перехода из одного состояния в другое.

Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, если по какой-либо причине это невозможно сделать экспериментально. Для этого реакцию с неизвестным  $\Delta H$  нужно скомбинировать из реакций с известным  $\Delta H$ .

**Первое следствие** из закона Гесса — закон Лавуазье-Лапласа: энтальпия образования какого-либо химического соединения равна по абсолютной величине и противоположна по знаку энтальпии его разложения:

$$\Delta H^{o}_{o \delta p.} = -\Delta H^{o}_{pasjl.}$$

Стандартная энтальпия образования простого вещества равна нулю.

**Второе** следствие –  $\Delta H^{o}$  реакции или стандартная энтальпия реакции равна сумме стандартных энтальпий образова-

ния продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^o_{\ p$$
-и  $}=\Sigma 
u_i \ \Delta H^o_{\ f\, 298\ \text{прод.}}$  -  $\Sigma 
u_i \ \Delta H^o_{\ f\, 298\ \text{исх.в-в.}}$ 

 $\nu_i$  – коэффициенты в уравнении реакции.

**Третье** следствие —  $\Delta H^o$  реакции или стандартная энтальпия реакции равна сумме стандартных энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^o_{~p\text{--}\text{M}} = \Sigma \nu_i ~\Delta H^o_{~crop.~\text{MCX. B--B}}$$
 -  $\Sigma \nu_i ~\Delta H^o_{~crop.~\pi pog.}$ 

#### Человек как тепловая машина

Первый закон термодинамики соблюдается для любых систем, в том числе и живых организмов.

Протекание жизненных процессов требует затрат энергии. Единственным источником энергии для живого организма служит пища. Хорошо знакомая всем калорийность пищевых продуктов не что иное, как теплота их сгорания, которую можно измерить в калориметрической бомбе. Поскольку пища - разнородная смесь, ее калорийность, как правило, приводят в виде средних значений в расчете на 100 г.

Начало таким измерениям положили Антуан Лавуазье и Пьер Симон Лаплас в 1780 г. Определяя с помощью калориметра количество теплоты, выделенное морской свинкой, они установили, что окисление пищи в организме и вне ее дает близкие тепловые эффекты. На основании этих опытов был сделан важный вывод: живой организм выделяет теплоту за счет окисления в нем пищи кислородом воздуха.

Конечно, окисление питательных веществ в организме протекает совсем не так как в калориметре. Это сложные многостадийные процессы с участием биологических катализаторов (ферментов). Однако согласно закону Гесса, теплотворная способность пищи не зависит от того, окисляется ли она в организме или в калориметре, если продукты окисления одинаковы.

#### Примеры решения задач на закон Гесса

**Пример 1.** Вычислить тепловой эффект реакции образования фосфата кальция из соответствующих оксидов, пользуясь справочными данными (см. приложение таблица 2).

**Решение:** запишем уравнение реакции:  $3\text{CaO}_{(\text{тв})} + P_2\text{O}_{5 \text{ (тв})} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2 \text{ (тв})}$ . Для решения задачи используем второе следствие из закона Гесса. Учтем, что в реакцию вступило 3 моль CaO, для этого  $\Delta\text{H}^o_{1298 \text{ CaO}}$  умножим на 3.

$$\Delta H_{\text{p-и}}^{\text{o}} = \Delta H_{\text{f298}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}^{\text{o}} - (3\Delta H_{\text{f298}\text{CaO}}^{\text{o}} + \Delta H_{\text{f298P}_2\text{O}_5}^{\text{o}}) = \\ -4125 - (3(-635,1) + (-1492)) = -3711,7 \text{ кДж} \\ \Delta H < 0 - \text{реакция экзотермическая.}$$

**Пример 2.** Рассчитать  $\Delta H$  реакции спиртового брожения глюкозы, если  $\Delta H^{o}_{\text{сгор.}(C_6H_{12}O_6)} = -2810$  кДж/моль

и 
$$\Delta H^{o}_{crop.(C_2H_5OH)} = -1368$$
 кДж/моль.

**Решение:** запишем уравнение реакции:  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$ . Запишем третье следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^o_{p-u} = \Delta H^o_{ccop,(C_6H_{12}O_6)} - 2\Delta H^o_{ccop,(C_2H_3OH)} = (-2802) - 2(-1371) = -60$$
 кДж  $\Delta H < 0$  — реакция экзотермическая.

#### 2.4. Второе начало термодинамики. Энтропия

При изучении теплообмена было впервые обнаружено такое фундаментальное свойство природных процессов, как необратимость: самопроизвольно они протекают только в одном направлении.

Чайник с горячей водой постепенно остывает до комнатной температуры, а вот самопроизвольный разогрев воды за счет охлаждения окружающего воздуха никогда не происходит. Капля красителя расплывается в стакане с водой. Но растворенный краситель сам собой никогда снова не соберется в каплю. Наконец, необратимость — это свойство и человеческой жизни, которая также всегда течет лишь в одном направлении. Конечно, многие процессы можно заставить идти вспять, но для этого необходимо затратить энергию.

Первый закон термодинамики дает нам один из критериев самопроизвольности – если реакция экзотермическая, то говорят, что энтальпийный фактор способствует протеканию этой реакции ( $\Delta H < 0$ ). Этот принцип выдвинули Марселен Бертло и Юлиус Томсон. Большинство экзотермических реакций действительно идут самопроизвольно, но есть и эндотермические реакции, самопроизвольно протекающие при высоких температурах. Поэтому критерий Бертло-Томсона оказался неверным. Таким образом, должен существовать еще один критерий, определяющий направление самопроизвольных процессов.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать, будет ли процесс протекать самопроизвольно, он требует только, чтобы общее количество энергии сохранялось. Например, чайник с кипятком остывает, а воздух в комнате нагревается. Однако, обратный процесс невозможен, хотя он и не противоречил бы первому закону.

Еще один критерий самопроизвольности процессов может быть получен из следующего правила: самопроизвольные процессы всегда сопровождаются преобразованием энергии в более неупорядоченную форму. Проще говоря, природа предпочитает беспорядок!

Для описания степени беспорядка используется особая термодинамическая функция, называемая энтропией и обозначаемая S(«эс»)(физический смысл энтропии - мера беспорядка).Это понятие ввел немецкий физик Рудольф Клаузиус в 1865 г.

Молекулярную природу энтропии раскрыл австрийский физик Людвиг Больцман (1844-1906). Связь энтропии с молекулярным хаосом он описал формулой:

 $S = k \cdot lnW$ ,

к – постоянная величина, называемая константой Больцмана, которая связана с газовой постоянной соотношением  $k=R/N_A$  ( $N_A$  — постоянная Авогадро) и равна 1,38· $10^{-23}$  Дж/К; W — термодинамическая вероятность. Это число микро-

состояний, отвечающих данному макросостоянию.

характеризует хаотичность, неупорядоченность W системы.

Понятие энтропии применимо лишь к системам, состоящим из большого числа частиц – атомов и молекул. Даже в состоянии термодинамического равновесия частицы не прекращают своего беспорядочного движения. Их скорости и положения в пространстве постоянно меняются. Если бы можно было в данный момент точно зафиксировать положения и скорости всех молекул, то можно было бы установить микроскопическое состояние. Сделать это практически невозможно, и остается только констатировать, что одному макроскопическому состоянию соответствует великое множество микросостояний, отличающихся друг от друга положением и скоростями отдельных молекул.

Чем больше число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию, тем оно легче возникает. Так, если, например, открыть баллон со сжатым газом и выпустить газ в комна-

мер, открыть баллон со сжатым газом и выпустить газ в комнату, то равномерное распределение молекул по всему объему будет более вероятно, чем случай, когда весь газ сам собой снова соберется в баллон. Последнее макросостояние реализуется меньшим числом способов, чем равномерное распределение, и самопроизвольное его возникновение практически совершенно невероятно.

Энтропия выражается в Дж/моль·К, измеряется при стандартных условиях T=298 К и P=101,3 кПа. Энтропия, как

стандартных условиях T = 298 К и P = 101,3 кПа. Энтропия, как мера неупорядоченности системы, зависит от температуры, давления и объема. С увеличением температуры и объема энтропия увеличивается, а с увеличением давления — уменьшается. Зависит энтропия и от количества частиц.

Энтропия скачкообразно изменяется при фазовых переходах вещества. Она повышается при плавлении, т.к. разрушается упорядоченная кристаллическая решетка и, особенно при испарении, поскольку резко возрастает объем, доступный для хаотичного движения молекул. Процессы же кристаллизации и конденсации вещества наоборот приводят к уменьшению его энтропии. Снижается она, хотя и не так резко, и при охлаждении газов, жидкостей и твердых тел.

В идеально правильном кристалле при температуре абсолютного нуля (-273°C) энтропия равна нулю. Это утверждение — суть *температориментально* определять, а также *рассчитывать теоретически* абсолютное значение энтропии различных веществ ( $S^{\circ}_{298}$ ). Прибора, который показывал бы величину энтропии, не существует.

В то же время энтропию или ее изменение можно рассчитать. Например, увеличение энтропии вещества  $\Delta S$ , вызванное добавлением количества теплоты Q при температуре T, определяется

по формуле: 
$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Так как энтропия — это функция состояния системы, то изменение энтропии в ходе химической реакции рассчитывается по закону  $\Gamma$ есса и следствиям из него:

$$\Delta S^{o}_{\ p$$
-и  $= \Sigma \nu_{i} \ S^{o}_{\ 298 \ прод.}$  -  $\Sigma \nu_{i} \ S^{o}_{\ 298 \ исх.в$ -в.

 $\nu_i$  – коэффициенты в уравнении реакции.

Критерий самопроизвольности процесса устанавливается вторым законом термодинамики. Он имеет несколько формулировок, равнозначность которых не всегда очевидна на первый взгляд.

В 1850 г. Клаузиус на основе анализа работы тепловых машин Сади Карно впервые сформулировал второй закон термодинамики: невозможен самопроизвольный переход от холодного тела к горячему.

По-своему сформулировал этот закон в 1851 г. английский физик Уильямс Томсон (лорд Кельвин): вечный двигатель второго рода невозможен. С вечным двигателем первого рода мы уже познакомились при изучении первого закона термодинамики — это предполагаемая машина, которая могла бы производить работу из ничего. Вечный двигатель второго рода — это гипотетическая машина, которая путем охлаждения окружающей среды производила бы механическую работу в любом количестве.

Для химиков более удобна следующая формулировка второго закона термодинамики: энтропия изолированной системы в самопроизвольном процессе возрастает, т.е. изменение энтропии  $\Delta S$  больше нуля ( $\Delta S > 0$  - математическое выражение второго начала термодинамики для изолированной системы).

Таким образом, изменение энтропии является однозначным критерием самопроизвольности реакции, протекающей в изолированной системе (т.е. системы, для которой  $\Delta H=0$ ).

Физический смысл второго закона термодинамики: самопроизвольно система стремится к увеличению беспорядка.

 $\Delta S > 0$  — реакция протекает самопроизвольно; энтропийный фактор вызывает прямую реакцию.

 $\Delta S < 0$  — реакция самопроизвольно не протекает; энтропийный фактор вызывает обратную реакцию.

Итак, энтропия — мера хаотичности, беспорядка. А наиболее хаотичной формой существования вещества является газ. Поэтому, если химическая реакция протекает с увеличением числа моль газов в системе, то энтропия системы возрастает, и наоборот. Таким образом, в химических реакциях об изменении энтропии можно качественно судить по изменению числа моль газов  $\Delta v_{\text{газов}} = v_{\text{газообр.прод}} - v_{\text{газообр.исх.в-в}}$ .

Например:

$$\begin{array}{l} CaCO_{3 \; (r)} = CaO_{(r)} + CO_{2} & \Delta \nu_{\text{газов}} > 0 \Longrightarrow \Delta S > 0 \\ 2H_{2 \; (r)} + O_{2 \; (r)} = 2H_{2}O_{(\text{ix})} \\ \Delta \nu_{\text{газов}} < 0 \Longrightarrow \Delta S < 0 \end{array}$$

 $Fe_2O_{3 \; ({\scriptscriptstyle T})} + 2A1_{({\scriptscriptstyle T})} = A1_2O_{3 \; ({\scriptscriptstyle T})} + 2Fe_{({\scriptscriptstyle T})}$  реакция протекает в конденсированной фазе  $\Delta \nu = 0 \Longrightarrow \Delta S \approx 0$ .

#### Примеры решения задач на вычисление энтропии

**Пример 1.** Рассчитать  $\Delta S^{o}_{p-H}$  хлорирования метана до трихлорметана, если

$$S_{\text{Cl}_2}^{\text{o}} = 223 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}; \quad S_{\text{CH}_4}^{\text{o}} = 186, 2\text{Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$S_{\text{CHCl}_3}^{\text{o}} = -67Дж/\text{моль} \cdot \text{K}; \ S_{\text{HCl}_{(r)}}^{\text{o}} = 186,7Дж/\text{моль} \cdot \text{K}.$$

Решение: составим уравнение реакции:

$$CH_{4(r)} + 3C1_{2(r)} \rightarrow CHC1_{3(r)} + 3HC1_{(r)}$$

Изменение энтропии реакции можно вычислить, пользуясь вторым следствием из закона Гесса:  $\Delta S^{o}_{p-u} = \Sigma \nu_{i} S^{o}_{прод.} - \Sigma \nu_{i} S^{o}_{исх.в-в};$   $\nu_{i}$  — коэффициенты в уравнении реакции. Продукты — вещества, образующиеся в результате реакции (стоят в правой части уравнения). Исходные вещества — реагенты, вступающие в химическую реакцию (стоят в левой части уравнения).

$$\Delta S_{p-H}^{o} = 3S_{HC1}^{o} + S_{CHC1_{3}}^{o} - (S_{CH_{4}}^{o} + 3S_{C1_{2}}^{o}) =$$

$$= 3 \cdot 186, 7 + (-67) - (186, 2 + 3 \cdot 223) = -362, 1 \text{Дж/K}$$

#### 2.5. Энергия Гиббса и направление химических реакций

Самопроизвольному протеканию процесса способствует, во-первых, уменьшение энтальпии ( $\Delta H < 0$ ) (принцип Бертло-Томсона), согласно которому химические процессы стремятся протекать в направлении минимума энергии) и, во-вторых, увеличение энтропии ( $\Delta S > 0$ ). Полученные критерии самопроизвольного протекания реакции можно преобразовать в более удобную форму, если воспользоваться еще одной термодинамической функцией — энергией Гиббса, которая обозначается буквой G (читается «же») и определяется как:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Она названа в честь одного из основателей химической термодинамики американского ученого Джозайи Уилларда Гиббса (1839-1903).

G — функция состояния, определяемая данным равенством, называется изобарно-изотермическим потенциалом (т.к. Т и Р являются постоянными) или свободной энергией при постоянном давлении. Физический смысл энергии Гиббса — это функция состояния, отражающая влияние двух тенденций: энергетической (энтальпийный фактор) и статистической (энтропийный фактор.)

Теперь критерий самопроизвольности реакции и возможности равновесия можно выразить через изменение энергии Гиббса системы:

 $\Delta~G \leq 0$  — самопроизвольная реакция;

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

 $\Delta \ G \ge 0$  – в данных условиях реакция невозможна (самопроизвольна обратная реакция).

Рассчитав  $\Delta$  G химической реакции, можно, не проводя экспериментов, дать ответ о принципиальной возможности или невозможности реакции. Расчет  $\Delta$  G при данной температуре можно произвести по уравнению  $\Delta$ G =  $\Delta$ H - T  $\Delta$ S, предварительно рассчитав по закону Гесса и следствиям из него величины  $\Delta$ H и  $\Delta$ S реакции. Или же с учетом того, что  $\Delta$  G есть функция состояния системы можно рассчитать значение изобарноизотермического потенциала по второму следствию из закона Гесса:

$$\Delta~{\rm G^o}_{\rm p-u} = \Sigma \nu_{\rm i}~\Delta~{\rm G^o}_{\rm прод.}$$
 -  $\Sigma \nu_{\rm i}~\Delta~{\rm G^o}_{\rm исх.в-в.}$   $\nu_{\rm i}$  — коэффициенты в уравнении реакции.

Рассмотрим реакцию:  $2H_2$  (г) +  $O_2$  (г)  $\rightarrow$   $2H_2O_{(ж)}$ .

Оценим возможность ее протекания при 298 К:

$$\begin{split} &\Delta H_{\text{p-H}}\!=\!\!2\Delta H_{\text{f298H}_2\text{O(ж)}}^{\text{o}}\!=\!\!2(\text{-}285,\!8)\!\!=\!\!-571,\!6\ \text{кДж} \\ &\Delta S_{\text{p-H}}\!=\!\!2S_{\text{H}_2\text{O}_{(\texttt{x})}}^{\text{o}}\!-\!\!(2S_{\text{H}_2}^{\text{o}}\!+\!S_{\text{O}_2}^{\text{o}})\!=\!2\!\cdot\!70\!-\!(2\!\cdot\!130,\!6\!+\!205)\!=\!\end{split}$$

=-326,2 Дж/К=-0,3262 кДж/К

 $\Delta H < 0$  — энтальпийный фактор способствует данной реакции;

 $\Delta S < 0$  — энтропийный фактор не способствует данной реакции.

$$\Delta$$
  $G_{\text{p-и}}=\Delta H_{\text{p-и}}$  - T  $\Delta S_{\text{p-и}}=$  -571,6  $-$  298(-0,3262) = -571,6  $+$  97,2076 = -474,39 кДж.

Поскольку  $\Delta$  G << 0 при 298 К реакция должна протекать самопроизвольно. Известно, однако, что она в этих условиях практически не идет. Но стоит внести в смесь подходящий катализатор (мелкодисперсную платину) или просто поднести горящую спичку, реакция пройдет со взрывом: это гремучий газ! Получается, что термодинамика «не знает», пойдет ли реакция в действительности, а говорит только, что она термодинамически разрешена, т.е. в принципе возможна. А, если реакция разрешена, то можно попытаться подобрать условия (подходящий катализатор или температуру) и осуществить ее. Это было сделано для многих важных технологических процессов. А в том случае, когда реакция термодинамически запрещена, нет смысла даже искать катализатор.

Возможность протекания химической реакции в зависимости от знака  $\Delta S$  и  $\Delta H$  и температуры

N		Знак		Самопроизвольность	Примор	
7.47	ΔΗ	$\Delta S$	$\Delta G$	реакции	Пример	
1	_	+	всегда –	Самопроизвольна при любых Т. Энтальпийный и энтропийный факторы действуют в прямом направлении, следовательно, равновесие невозможно	2O <sub>3(r)</sub> →3O <sub>2(r)</sub> , ΔH<0	

2	+	_	всегда +	Реакция не идет при любых Т. Энтальпийный и энтропийный факторы действуют в обратном направлении, равновесие невозможно	$3O_{2(r)} \rightarrow 2O_{3(r)},$ $\Delta H > 0$
3	ı		<ul> <li>при низких Т;</li> <li>нри высоких Т;</li> <li>при опред.</li> <li>T,</li> <li>ΔG = 0</li> </ul>	Самопроизвольна при низких Т, несамопроизвольна при высоких Т. Равновесие возможно, т.к. энтальпийный и энтропийный факторы действуют в разных направлениях. Равновесие сдвинуто в сторону продуктов реакции при низких Т	$2H_{2(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2H_2O_{(\pi)}, \Delta H < 0$
4	+	+	<ul><li>при вы- соких Т;</li></ul>	Несамопроизвольна при низких Т, самопроизвольна при высо- ких Т. Равновесие возможно, т.к. энтальпийный и энтропий- ный факторы действуют в раз- ных направлениях	

### Примеры решения задач на вычисление энергии Гиббса

**Пример 1.** Вычислить  $\Delta G^{o}_{p-H}$  гидратации β-лактоглобулина при 25°C.  $\Delta H^{o}_{p-H} = -6,75$  кДж/моль;  $\Delta S^{o}_{p-H} = -9,74$  Дж/моль·К. Оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

**Решение:**  $\Delta H < 0$  — реакция экзотермическая, энтальпийный фактор способствует протеканию прямой реакции.  $\Delta S < 0$  — реакция протекает с уменьшением энтропии, энтропийный фактор вызывает обратную реакцию. Энтальпийный и энтропийный факторы действуют в разных направлениях, следовательно, в системе возможно равновесие.

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}.$$

Посчитаем  $\Delta G^{o}_{p-\mu} = \Delta H$  -  $T\Delta S = -6.75 + 298(-9.74) \cdot 10^{-3} = -9.65$  кДж.

Посчитаем температуру равновесия, исходя из условия, что  $\Delta G=0$ 

 $\Delta H - T\Delta S = 0$ ;  $\Delta H = T\Delta S$ ;

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S};$$
  $T = \frac{-6.75 \cdot 10^3}{-9.74} = 693 K$ 

**Пример 2.** Пользуясь справочными данными рассчитать  $\Delta H^{o}_{p-u}$ ;  $\Delta S^{o}_{p-u}$ ;  $\Delta G^{o}_{p-u}$  при 298 К. Оценить возможность протекания реакции при данной температуре и возможность состояния равновесия. Если равновесие, возможно, посчитать, при какой температуре.  $CH_4 + H_2O_{(n)} \leftrightarrow CO + 3H_2$ .

**Решение:** посчитаем  $\Delta H^{o}_{p-u}$ , используя второе следствие из закона Гесса.

$$\Delta H_{p-u}^{o} = \Delta H_{f(CO)}^{o} - \Delta H_{f(CH_4)}^{o} - \Delta H_{f(H_2O)}^{o} =$$

$$= -110,5 - (-74,9) - (241,8) = 206,2$$
кДж

 $\Delta H>0,$  следовательно, энтальпийный фактор не способствует протеканию прямой реакции. Пользуясь вторым следствием из закона Гесса, также посчитаем  $\Delta S^{o}_{\ p-\mu}$  .

$$\Delta S_{p-H}^{o} = S_{CO}^{o} + 3S_{H_{2}}^{o} - S_{CH_{4}}^{o} - S_{H_{2}O}^{o} =$$

$$= 197, 4 + 3 \cdot 130, 6 - 186, 2 - 188, 7 = 214, 3 \text{ Джс / K}$$

 $\Delta S>0,$  следовательно, энтропийный фактор способствует протеканию прямой реакции. Посчитаем  $\Delta G$  :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Подставим численные значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , переведя Дж в кДж.

$$\Delta G = 206,2 - 298.214,3.10^{-3} = 142,34$$
кДж

 $\Delta G > 0$ , значит, реакция при 298 К протекать не может. Значения энтальпийного и энтропийного факторов говорят о том, что они действуют в разных направлениях. Прямую реакцию вызывает энтропийный фактор, обратную - энтальпийный. Следовательно, при определенной температуре возможно состояние равновесия, когда  $\Delta G = 0$ ,  $\Delta H = T\Delta S$ , откуда рассчитываем температуру:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{206, 2 \cdot 10^3}{214, 3} = 962K.$$

#### ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ II. ТЕРМОДИНАМИКА

#### Установите соответствие

#### 1. ПРОЦЕСС

#### ПОСТОЯННЫЙ ТЕРМОДИНАМИ-ЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР

- 1) изотермический
- а) концентрация
- 2) изобарный
- б) объем
- изохорный
- в) давление
- г) температура

#### Установите соответствие

#### 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМЫ

#### СИСТЕМА

- 1) не обменивается с окружающей средой ни массой, ни энергией
- а) открытаяб) закрытая
- 2) обменивается с окружающей средой и массой, и энергией
- в) изолированная
- 3) не обменивается с окружающей средой массой, обменивается энергией

#### Выберите один правильный ответ

#### 3. Р, V, T, С – ЭТО ГРУППА СВОЙСТВ ОТНОСИТСЯ К:

- 1) термодинамическим функциям состояния
- 2) термодинамическим параметрам
- 3) способам передачи энергии

#### 4. $\Delta U$ , $\Delta H$ , S, $\Delta G$ – ЭТО ГРУППА СВОЙСТВ ОТНОСИТСЯ К:

- 1) термодинамическим функциям состояния
- 2) термодинамическим параметрам
- 3) способам передачи энергии

#### Установите соответствие

#### 5. ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМЫ

#### СИСТЕМА

- 1) тело или группа тел, отделенных от окружающей среды физической или воображаемой границей
- а) гомогенная
- 2) система, свойства которой одинаковы в любой точке
- б) гетерогенная в) термодинамическая
- 3) система, которая имеет границу раздела фаз

#### Выберите один правильный ответ

- 6. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С ВЫДЕЛЕНИЕМ И ПОГЛО-ШЕНИЕМ ТЕПЛА. СООТВЕТСТВЕННО
  - 1) экзергонические и экзотермические
  - 2) эндергонические и эндотермические
  - 3) эндотермические и экзотермические
  - 4) экзотермические и эндотермические
- 7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ НАЗЫВАЮТ УРАВНЕНИЯ, В КОТОРЫХ
  - 1) указан тепловой эффект химической реакции
  - 2) указано изменение энтальпии реакции
  - 3) расставлены целые коэффициенты
  - 4) расставлены дробные коэффициенты
- 8. «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ PABEH СУММЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ ИЗМЕНЕНИЯ COBEP-ШЕННОЙ РАБОТЕ». ЭТО ФОРМУЛИРОВКА
  - 1) закона Гесса

- 2) 1 закона термодинамики
- 3) 2 закона термодинамики 4) закона действующих масс
- 9. САМОПРОИЗВОЛЬНОМУ ПРОТЕКАНИЮ РЕАКЦИИ СПОСОБСТВУЕТ УМЕНЬШЕНИЕ ЭНЕРГИИ. ЭТО ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ
  - 1) закона Гесса
  - 2) 1 закона термодинамики
  - 3) 2 закона термодинамики
  - 4) закона действующих масс
- 10. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ВИД 1 ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИ-КИ ДЛЯ ИЗОБАРНОГО ПРОЦЕССА
  - 1.  $\Delta H^{o}_{o \delta p} = -\Delta H^{o}_{pasjl}$
- $2. \Delta S > 0$
- 3.  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
- 4.  $O_V = \Delta U$
- 11. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ВИД 1 ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИ-КИ ДЛЯ ИЗОХОРНОГО ПРОЦЕССА
  - 1.  $\Delta U = \Delta H + p\Delta V$
- $2. \Delta S > 0$
- 3.  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
- 4.  $O_V = \Delta U$

#### Установите соответствие

### 12. ХАРАКТЕРИСТИКА ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ

- 1) отражение меры беспорядка или вероятности системы
- 2) отражение влияния двух тенденций: энергетической и статистической
- 3) суммарный запас потенциальной кинетической энергии электронов, ядер и других частиц
- 4) общая энергия расширенной системы

#### ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ

- а) энтальпия
- б) энтропия
- в) энергия Гиббса
- г) внутренняя энергия

- 13. УРАВНЕНИЕ  $\Delta H^{o}_{\ p-H} = \Sigma \nu_{i} \ \Delta H^{o}_{\ f\ 298\ прод.}$   $\Sigma \nu_{i} \ \Delta H^{o}_{\ f\ 298\ исх.в-в.}$  ВЫРАЖАЕТ
  - 1) 1-е следствие из закона Гесса
  - 2) 2-е следствие из закона Гесса
  - 3) 3-е следствие из закона Гесса
  - 4) 1-й закон термодинамики

## 14. ВЕЛИЧИНА $\Delta H^{O}_{crop}$ ПОЗВОЛЯЕТ РЕШИТЬ ЗАДАЧУ ИСПОЛЬЗУЯ

- 1) 1-е следствие из закона Гесса
- 2) 2-е следствие из закона Гесса
- 3) 3-е следствие из закона Гесса
- 4) 1-й закон термодинамики

#### 15. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ – ЭТО

- 1) энтальпия реакции окисления 1 моля данного вещества кислородом с образованием высших оксидов
- 2) энтальпия реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ, отвечающих наиболее устойчивому состоянию элементов при стандартных условиях
- 3) энтальпия реакции, равная сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ
- 4) энтальпия реакции, равная сумме стандартных энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции

- 16. «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ ИЛИ ДАВЛЕНИИ, НЕ ЗАВИТ ОТ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СТАДИЙ, А ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ЛИШЬ НАЧАЛЬНЫМ И КОНЕЧНЫМ СОСТОЯНИЕМ СИСТЕМЫ». ЭТО ФОРМУЛИРОВКА
  - 1) 1 закона термодинамики
  - 2) 2 закона термодинамики
  - 3) закона Гесса
  - 4) 3 закона термодинамики
- 17. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ  $Al_2O_3$  СООТВЕТСТВУЕТ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ
  - 1)  $2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3$
  - 2)  $4A1 + 3O_2 = 2Al_2O_3$
  - 3) A1 +  $3/4O_2 = \frac{1}{2} Al_2O_3$
  - 4)  $Al_2O_3 = 2Al + 3/2O_2$
- 18. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ СГОРАНИЯ НСНО СООТВЕТСТВУЕТ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ
  - 1)  $2HCHO + O_2 = 2HCOOH$
  - 2)  $2HCHO + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$
  - 3)  $HCHO + O_2 = CO_2 + H_2O$
  - 4)  $C + H_2 + \frac{1}{2} O_2 = HCHO$
- 19. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ ( $\Delta$ H°) 3H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> = 2NH<sub>3</sub>, ЕСЛИ  $\Delta$ H $^o_{NH3_{(2)}}$  = -46, 2 кДж/моль , РАВНО
  - 1) -46,2 кДж/моль
- 2) +46,2 кДж/моль
- 3) -92,4 кДж/моль
- 4) +92,4 кДж/моль
- 20. САМОПРОИЗВОЛЬНОМУ ПРОТЕКАНИЮ РЕАКЦИИ СПОСОБСТВУЕТ УВЕЛИЧЕНИЕ БЕСПОРЯДКА. ЭТО ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ
  - 1) второго закона термодинамики
  - 2) закона Гесса
  - 3) первого закона термодинамики
  - 4) закона действующих масс

21. ДЛЯ	ИЗОЛИРОВАННОЙ	СИСТЕМЫ	$\Delta S$	>	0.	ЭТО
MAT]	ЕМАТИЧЕСКОЕ ВЫРА	АЖЕНИЕ				

- 1) 1 закона термодинамики
- 2) закона Гесса
- 3) 2 закона термодинамики
- 4) закона действующих масс

22. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ХОДЕ РЕАКЦИИ

$$4NH_{3(r)} + 5O_{2(r)} = 4NO_{(r)} + 6H_2O_{(xc)}$$

- 1)  $\Delta S > 0$
- 2)  $\Delta S < 0$  3)  $\Delta S = 0$

23. ОЦЕНИТЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ХОДЕ РЕАКЦИИ  $2H_2O_{2(K)} = 2H_2O_{(K)} + O_{2(\Gamma)}$ 

- 1)  $\Delta S > 0$ 
  - 2)  $\Delta S < 0$  3)  $\Delta S = 0$

24. ∆ G < 0. ЭТО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ УСЛОВИЕ

- 1) состояния равновесия
- 2) самопроизвольного протекания прямой реакции
- 3) самопроизвольного протекания обратной реакции

ПРОТЕКАНИЯ 25. УСЛОВИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО РЕАКЦИИ ПРИ ЛЮБОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

- 1)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$  2)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$
- 3)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$
- 4)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$

26. УСЛОВИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

- 1)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$  2)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$
- 3)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ 
  - 4)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$

27. УСЛОВИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

- 1)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$  2)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$
- 3)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$
- 4)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$

Установите соответствие

#### 28. СИСТЕМА

- 1)  $N_2O_{4(\Gamma)}=2NO_{2(\Gamma)}$ ,  $\Delta H^O_{P-H}>0$ 2)  $O_{3(\Gamma)}=3O_{2(\Gamma)}$ ,  $\Delta H^O_{P-H}<0$
- 3)  $N_{2(\Gamma)} + 2O_{2(\Gamma)} = 2NO_{2(\Gamma)}$ ,  $\Delta H^{O}_{P-H} > 0$

#### **ВОЗМОЖНОСТЬ** ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

- а) возможно, т.к. энтальпийный и энтропийный фактор действуют в разных направлениях
- б) невозможно, т.к. энтальпийный и энтропийный фактор вызывают прямую реакшию
- в) невозможно, т.к. энтальпийный и энтропийный фактор вызывают обратную реакцию

#### Ответы к тесту на стр. 200

Тестовые задания для самоконтроля по теме II на стр. 290 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме ІІ на стр. 313

#### ТЕМА III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

#### 3.1. Химическая кинетика. Скорость химической реакции и факторы, на нее влияющие

Химическая кинетика – это раздел химии, изучающий вопрос о скорости химических реакций и о факторах на нее влияющих. Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни и даже годы. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например при повышенной температуре, протекать быстро, а в других,- например при охлаждении медленно. При практическом использовании химических реакций, при рассмотрении биохимических реакций в живом организме важно знать, с какой скоростью будет протекать данная реакция в тех или иных условиях, и как нужно изменить эти условия для того, чтобы реакция протекала с требуемой скоростью.

**Скоростью реакции** в гомогенной системе называется изменение концентрации одного из реагирующих или образующихся веществ в единицу времени в единице объема.

$$\overline{V} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

где  $C_2$  и  $C_1$  — концентрации веществ (моль/л), соответствующие времени  $\tau_2$  и  $\tau_1$  (в сек или мин).

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени на единице поверхности фазы.

## Факторы, влияющие на скорость химической реакции

К важнейшим факторам, влияющим на скорость реакции, относятся следующие: природа реагирующих веществ, их концентрации или давления для газов, температура, присутствие в системе катализатора и растворителя.

**Влияние природы реагирующих веществ.** При рассмотрении вопроса о скорости химической реакции необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе, и реакции, протекающие в гетерогенной системе. С наибольшей скоростью протекают гомогенные реакции. Например, реакции в газовой фазе или реакции в растворах электролитов.

Гетерогенные реакции более медленные и их скорость зависит от площади поверхности раздела. Поэтому основной фактор, влияющий на скорость гетерогенных реакций — это степень измельчения реагентов.

Влияние концентрации реагирующих веществ или давления для газов. Необходимым условием того, чтобы между

частицами исходных веществ, произошла химическая реакция, является их столкновение друг с другом. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы исходных веществ. Число соударений тем больше, чем больше концентрация каждого из исходных веществ.

Это находит свое подтверждение в законе действующих масс, открытом опытным путем К.М. Гульдбергом и П.Вааге в 1867 г:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их коэффициентов в уравнении реакции (стехиометрических коэффициентов).

Для реакции  $aA + \epsilon B \rightarrow C$ 

$$\vec{V} = \vec{K} C_A^{\ a} C_B^{\ b},$$

где  $C_A$  и  $C_B$  – молярные концентрации реагентов A и B; а и b – стехиометрические коэффициенты при A и B;

K — константа скорости данной реакции, которая численно равна скорости химической реакции при концентрациях веществ A и B равных единице. Константа скорости химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, и не зависит от концентрации.

Т.к. концентрация газов пропорциональна их давлению, то в математическое выражение закона действующих масс для газовых систем вместо концентраций можно подставлять величины парциальных давлений:  $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{K} P_{\!\scriptscriptstyle A}^{\phantom{A}a} P_{\!\scriptscriptstyle B}^{\phantom{B}b}$ .

Закон действующих масс применим как для гомогенных, так и для гетерогенных систем. Но, в случае гетерогенных систем в математическое выражение закона действующих масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собою постоянную величину и поэтому входит в константу скорости и в закон действующих масс не пишется.

Запишем математическое выражение закона действующих масс для скорости следующих реакций:

1) Для гомогенной реакции в газовой фазе:  $3H_{2r} + N_{2r} = 2NH_{3r}$ 

$$ec{V} = ec{K} C_{H_2}{}^3 C_{N_2}$$
 или  $ec{V} = ec{K} P_{H_2}{}^3 P_{N_2}$ 

2) Для гетерогенной реакции:  $MgO_{\kappa p} + CO_{2r} = MgCO_{3\kappa p}$ 

$$\vec{V} = \vec{K}C_{CO_2}$$
 или  $\vec{V} = \vec{K}P_{CO_2}$ 

3) Для гомогенной реакции в растворе:

$$\mathrm{HCl}_{\mathrm{p-p}} + \mathrm{KOH}_{\mathrm{p-p}} = \mathrm{KCl}_{\mathrm{p-p}} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \qquad \overrightarrow{V} = \overrightarrow{K}C_{\mathit{HCl}}C_{\mathit{KOH}}$$

4) Для гетерогенной реакции разложения твердого вещества скорость реакции равна константе:

$$2 \text{ KClO}_{3 \text{ kp}} \xrightarrow{\quad t^o \quad} 2 \text{ KCl}_{\text{ kp}} + 3O_{2 \text{ r}} \qquad \qquad \overrightarrow{V} = K$$

**Влияние температуры.** Зависимость скорости реакции от температуры обычно описывают уравнением Аррениуса, которое устанавливает зависимость константы скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса в простейшем виде мож-

но записать как 
$$k = A \cdot e^{\frac{E_{akT}}{RT}}$$

Здесь A характеризует частоту столкновений реагирующих молекул, R — универсальная газовая постоянная.  $E_a$ - энергия активации - минимальный запас энергии частиц в момент столкновения, необходимый для протекания химической реакции.

Число столкновений между молекулами веществ при обычных условиях столь велико, что все реакции должны протекать практически мгновенно. Однако в действительности далеко не все реакции заканчиваются быстро. Это значит, что не всякое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к образованию продуктов реакции. Для того чтобы произошла реакция, т.е. чтобы образовались новые молекулы, необходимо сначала разорвать или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ. На это надо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся молекулы не обладают такой энергией, то столкновение будет неэффективным — не приведет к образованию новой молекулы. Если же кинетическая энергия

сталкивающихся молекул достаточна для ослабления или разрыва связей, то столкновение может привести к образованию нового вещества.

Избыточная по сравнению со средней энергия, которой должны обладать молекулы необходимая для химического взаимодействия между ними, называется энергия активации. Энергию активации выражают в кДж/моль. Молекулы, обладающие такой энергией, называются активными молекулами.

Для приблизительной оценки влияния температуры на скорость реакции иногда используют так называемое «правило Вант-Гоффа».

Правило Вант-Гоффа. При повышении температуры на  $10^{\circ}$  скорость или константа скорости реакции возрастает в 2-4 раза, для ферментативных реакций — в 7-8 раз.

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $V_{t1}$  и  $V_{t2}$  — скорости реакции при температурах  $t_1$  и  $t_2$ ;  $K_{t1},\,K_{t2}$  — константы скорости;

 $\gamma$  — температурный коэффициент скорости реакции — число, показывающее, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10 градусов.

Влияние катализатора. Катализаторы - это вещества, изменяющие скорость химической реакции и сохраняющие свой состав после окончания реакции. Катализ- это изменение скорости реакции под влиянием катализатора. Различают положительный, или собственно катализ — увеличение скорости реакции под влиянием катализатора, и отрицательный катализ или ингибирование — замедление скорости реакции под влиянием ингибитора. Увеличение скорости реакции при использовании катализатора происходит в результате снижения энергии активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии энергетически доступнее.

Очень большую роль играет катализ в биологических системах. Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительной системе, в крови и в клетках животных и человека, являются каталитическими реакциями. Катализаторы, называемые в этом случае ферментами, представляют собою простые или сложные белки. Так слюна содержит фермент птиалин, котрый катализирует превращение крахмала в глюкозу. Фермент, имеющийся в желудке, - пепсин — катализирует расщепление белков. В организме человека находится около 30000 различных ферментов; каждый из них служит эффективным катализатором соответствующей реакции.

#### 3.2. Химическое равновесие

Химическим равновесием называют такое состояние обратимой системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Кинетическое условие состояния равновесия:  $\overrightarrow{V} = \overleftarrow{V}$ 

Термодинамическое условие состояния равновесия: изменение энергии Гиббса равно нулю  $\Delta G^{o} = O; \Delta H^{o} = T\Delta S^{o}$  Химическое равновесие называют динамическим равно-

Химическое равновесие называют *динамическим равновесием*. Этим подчеркивается, что при равновесии протекают и прямая, и обратная реакции, но их скорости одинаковы, вследствие чего изменений в системе не заметно.

Химическое равновесие является подвижным. Это значит, что его можно смещать под влиянием различных факторов. Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением или сдвигом равновесия. Если при этом происходит увеличение концентраций продуктов (веществ, стоящих в правой части уравнения) и, одновременное уменьшение концентраций исходных веществ (веществ, стоящих слева), то говорят, что равновесие смещается вправо, те, увеличивается выход продуктов реакции. При обратном изменении концентраций говорят о смещении равновесия влево — в сторону исходных веществ.

Направление смещения равновесия определяется *принципом Ле Шателье*:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия оказать воздействие: изменить T,P или концентрацию веществ, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая противодействует произведенному изменению.

**Влияние температуры на смещение равновесия.** При увеличении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, протекающей с поглощением тепла. При уменьшении температуры равновесие смещается в сторону экзотермической реакции, идущей с выделением тепла.

Влияние давления на смещение равновесия. При увеличении давления (сжатии или уменьшении) объема в газовой системе равновесие смещается в сторону меньшего числа моль газов, т.е. меньшего объема. При уменьшении давления (расширении или увеличении объема) в газовой системе равновесие смещается в сторону большего числа моль газов, т.е. большего объема. Если число моль газообразных веществ в левой и правой частях уравнения одинаково, то давление не оказывает влияния на смещение равновесия в такой системе.

Влияние концентрации на смещение равновесия. Чтобы сместить равновесие вправо надо увеличить концентрацию исходных веществ, или уменьшить концентрацию продуктов реакции. Чтобы сместить равновесие влево надо увеличить концентрацию продуктов реакции или уменьшить концентрацию исходных веществ.

Катализатор не влияет на смещение химического равновесия, т.к. он ускоряет как прямую, так и обратную реакцию и способствует более быстрому установлению равновесия

Количественной характеристикой состояния равновесия служит величина, называемая *константа химического равновесия*, которая является выражением закона действующих масс для обратимых систем.

Для процесса  $aA+bB\leftrightarrow cC+dD$  константа равновесия, записанная через концентрации имеет вид:

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$
, где [A], [B], [C], [D] — равновесные кон-

центрации в моль/л; a, b, c, d- стехиометрические коэффициенты.

Для газовых систем записывают константу равновесия через давления

$$K_p = \frac{{P_C}^c \cdot {P_D}^d}{{P_A}^a \cdot {P_B}^b}$$
 , где  $P$  — парциальные давления газов в

смеси.

Для концентрированных растворов и неидеальных газов пользуются константой равновесия, записанной через активные

концентрации: 
$$K_a = \frac{a_C{}^c \cdot a_D{}^d}{a_A{}^a \cdot a_B{}^b}$$

Константа равновесия связана с энергией Гиббса соотношением, называемым *изотермой химической реакции:* 

$$\Delta G^o = -RTlnK.$$

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентраций веществ. Таким образом, при постоянной температуре константа равновесия обратимой реакции - величина постоянная, показывающая отношение произведения равновесных концентраций (давлений, активностей) продуктов реакции к произведению равновесных концентраций (активностей, давлений) исходных веществ, при этом все концентрации возведены в степень стехиометрических коэффициентов.

Уравнение константы равновесия показывает, что в условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции связаны между собою. Изменение концентрации любого из этих веществ влечет за собою изменения концентрации всех остальных веществ; в итоге устанавливаются новые концентрации, но соотношение между ними вновь отвечает константе равновесия. Численное значение константы равновесия характеризует выход данной реакции. Например, при К>>1 выход реакции велик, потому что при этом равновесии концентрации продуктов реакции много больше концентраций исходных веществ. При К<<1, выход реакции мал, т.к. при этом равновесии концентрации продуктов реакции много меньше концентраций исходных веществ.

В гетерогенных системах в выражение константы равновесия, так же как и в выражение закона действующих масс, вхо-

дят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе. Содержание веществ твердой фазы учитывается в значении константы равновесия, т.к. является величиной постоянной и в выражение константы равновесия не пишется.

Запишем константы равновесия процессов:

1) Для гомогенной реакции:  $4HC1_r + O_{2r} \leftrightarrow 2H_2O_r + 2C1_{2r}$ 

$$K_{c} = \frac{[H_{2}O]^{2} \cdot [Cl_{2}]^{2}}{[HCl]^{4} \cdot [O_{2}]}; \qquad K_{P} = \frac{P_{H_{2}O}^{2} \cdot P_{Cl_{2}}^{2}}{P_{HCl}^{4} \cdot P_{O_{2}}}$$

3) Для гетерогенной реакции:  $MgO_{\kappa p} + CO_{2\Gamma} = MgCO_{3\kappa p}$ 

$$K_c = \frac{1}{[CO_2]} \quad Kp = \frac{1}{PCO_2}$$

#### ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Выберите один правильный ответ

1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕВЫРАЖЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУ-ЮЩИХ МАСС ДЛЯ РЕАКЦИИ:  $2NO_{\Gamma} + O_{2\Gamma} = 2NO_{2\Gamma}$ 

1) 
$$\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k} \cdot C_{NO}$$
 2)  $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k} \cdot C_{NO_2}$   
3)  $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k} \cdot C_{NO_2}^2$  4)  $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k} \cdot C_{O_2}$ 

2. КОНСТАНТА СКОРОСТИ РАВНА 4 Л²/МОЛЬ², КОНЦЕНТРАЦИЯ ВЕЩЕСТВА А – 0,05 МОЛЬ/Л, ВЕЩЕСТВА В – 0,2 МОЛЬ/Л. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ А  $_{\Gamma}$  + 2B  $_{\Gamma}$   $\to$  AB $_{2}$   $_{\Gamma}$  PABHA

3. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ  $2SO_{2\Gamma} + O_{2\Gamma} = 2SO_{3Ж}$  ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ В 2 РАЗА

- 1) увеличится в 8 раза
- 2) уменьшится в 16 раз

	4) не изменит	КЭТ			
4. СКОРОСТЬ Р УВЕЛИЧЕНИ	ЕАКЦИИ 3Н И КОНЦЕНТИ 1) увеличится 2) увеличится 3) увеличится 4) увеличится	РАЦИИ H <sub>2</sub> В я в 3 раза я в 9 раз я в 18 раз		ПРИ	
5. ЕСЛИ ПРИ УІ 60°С СКОРО ТО ТЕМПЕІ РАВЕН	ВЕЛИЧЕНИИ СТЬ РЕАКЦИ РАТУРНЫЙ	ІИ УВЕЛИЧ	ИЛАСЬ В 27	PA3,	
1) 3	2) 2	3) 4	4) 2.73	;	
СЛЕДОВАТЕ	ЕНТ РАВЕН ЛЬНО, ДЛЯ С РУ ГАЗОО	4) ПРОТЕК КОНЧАНИ	АЕТ ЗА 16 Я РЕАКЦИИ З	МИН, ВА15С	
7. РАВНОВЕСИЕ БУДЕТ СМЕГ ПРИ	<ol> <li>ЦАТЬСЯ В СТ</li> <li>увеличения</li> <li>увеличения</li> <li>уменьшения</li> </ol>	ОРОНУ ПРО и концентрац и давления и давления	ОДУКТА PEAI		
	4) понижении	и температур	Ы		
8. В СИСТЕМЕ Feg СМЕЩЕНИЕ <u>НЕ ВЛИЯЕТ</u>			СО <sub>2 (Г)</sub> ДН < ОВЕСИЯ ВП		
	1) увеличение				
	2) уменьшение температуры				
	3) увеличение 4) уменьшени		mm CO.		
	- 4 г уменьшени	е конпентраг	IND CAD		

3) уменьшится в 8 раз

- 9. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ  $3O_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2O_{3(\Gamma)} \Delta H > 0$ , СМЕСТИТСЯ ВПРАВО ПРИ УМЕНЬШЕНИИ:
  - 1) температуры
  - 2) давления
  - 3) концентрации О2
  - 4) концентрации О<sub>3</sub>
- 10. ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ПРОДУКТА РЕАКЦИИ:

 $N_{2\ \Gamma} + 3H_{2\ \Gamma} \leftrightarrow 2NH_{3\ \Gamma} \Delta H < 0,$  НЕОБХОДИМО

- 1) повысить температуру
- 2) повысить давление
- 3) повысить концентрацию NH<sub>3</sub>
- 4) уменьшить концентрацию  $N_2$
- 11. СМЕЩЕНИЮ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ВПРАВО В СИСТЕМЕ  $C0_{2(\Gamma)}+C_{(TB)}\leftrightarrow 2CO_{(\Gamma)}$   $\Delta H>0$ , БУДЕТ СПОСОБСТВОВАТЬ
  - 1) уменьшение температуры
  - 2) уменьшение давления
  - 3) увеличение концентрации СО
  - 4) уменьшение концентрации СО2
- 12. РЕАКЦИЯ ПРОТЕКАЕТ ПО УРАВНЕНИЮ: NO +  $C1_2$  ↔ NOC1 $_2$  ИЗВЕСТНЫ РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ (МОЛЬ/Л): [NO] = 0,1; [ $Cl_2$ ] = 0,4; [NOCl $_2$ ] = 4. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ДАННОЙ РЕАКЦИИ РАВНА
  - 1) 0.01
- 2) 100
- 3) 0,16
- 4) 16

Ответы к тесту на стр. 207

Тестовые задания для самоконтроля по теме III на стр. 293 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме III на стр. 313

# ТЕМА IV. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ. ПОВЕДЕНИЕ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ

# 4.1. Понятие об электролитах и неэлектролитах. Электролитическая диссоциация. Степень диссоциации, константа ионизации. Закон разбавления Оствальда

Электролиты — это вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам также относится большинство неорганических веществ: соли, кислоты, основания, а также некоторые органические вещества: карбоновые кислоты и их соли, соли аминов.

 ${\it Heэлектролиты}$  — вещества, растворы которых не проводят электрический ток. Это большинство органических веществ.

Электролитическая диссоциация — это процесс распада на ионы электролита при растворении в воде или расплавлении.

Для количественной характеристики силы электролита - глубины распада электролита на ионы в результате взаимодействия вещества и растворителя используются две величины:

- степень диссоциации (ионизации) α;
- константа ионизации Кион.

*Степень электролитической диссоциации* - это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита.

$$\alpha = \frac{\text{число распавшихся на ионы молекул}}{\text{общее число молекул электролита}}$$

Степень диссоциации принято выражать в долях от единицы:  $0 \le \alpha \le 1$ , или в %:  $0 \le \alpha \le 100$  %. Например,  $\alpha = 3$  % - значит, из 100 молекул только 3 молекулы распадаются на ионы.

 $\alpha$  характеризует силу электролита: чем больше  $\alpha$  тем сильнее электролит.

 $\alpha = 0$  – это неэлектролит, диссоциация отсутствует;

 $\alpha = 1$  — это сильный электролит (HC1O<sub>4</sub>) — полностью распадается на ионы.

По величине степени диссоциации все электролиты делятся на три группы:

- слабые электролиты ( $\alpha$  < 3 %);
- средней силы (3 % < α < 33 %);</li>
- сильные электролиты ( $\alpha > 33$  %).

Процесс распада на ионы молекул слабого электролита и электролита средней силы называется ионизацией и это процесс обратимый. Например, уравнение процесса ионизации слабой азотистой кислоты:  $HNO_2 \leftrightarrow H^+ + NO_2^-$ .

Процесс распада на ионы молекул сильного электролита – процесс необратимый. Например, уравнения диссоциации сильных электролитов:

```
соляной кислоты HC1 \to H^+ + C1^-; азотной кислоты HNO_3 \to H^+ + NO_3^-; гидроксида калия KOH \to K^+ + OH^-;
```

средней соли сульфата железа (III) (диссоциация средних солей происходит в одну ступень)  $\mathrm{Fe_2(SO_4)_3} \to 2\mathrm{Fe}^{3+} + 3\mathrm{SO_4}^{2-}$ .

#### Факторы, влияющие на величину степени диссоциации

- 1. Концентрация раствора электролита. С увеличением концентрации раствора степень диссоциации уменьшается. Чем меньше концентрация электролита в растворе, тем больше степень диссоциации (см. далее закон разбавления Оствальда). При бесконечном разбавлении раствора степень диссоциации приближается к 1 (100 %).
- 2. *Температура*. С повышением температуры степень диссоциации увеличивается.
- 3. Добавление электролита, содержащего одноименные ионы. При добавлении к раствору слабого электролита одноименных ионов степень диссоциации данного электролита уменьшается. Например, добавим к раствору уксусной кислоты раствор сильного электролита ацетата натрия:

```
CH<sub>3</sub>COOH \rightleftharpoons CH<sub>3</sub>COO + H<sup>+</sup>;
CH<sub>3</sub>COONa \rightarrow CH<sub>3</sub>COO + Na<sup>+</sup>.
```

В результате увеличилась концентрация ацетат-ионов, равновесие ионизации уксусной кислоты сместилось влево, уменьшилась концентрация ионов  $\mathrm{H}^+$  и, соответственно, уменьшилась степень диссоциации.

- 4. *Природа растворителя*. Чем полярнее растворитель, тем выше в нем степень диссоциации. Самый полярный растворитель вода, поэтому в водных растворах степень диссоциации самая высокая.
- 5. *Природа растворенного вещества*. Как уже было сказано выше, по степени диссоциации все электролиты делят на три группы: слабые, средней силы и сильные.

#### Сильные и слабые электролиты

Сильные электролиты	Слабые электролиты $(\alpha \to 0)$	
$(\alpha \rightarrow 1)$		
Кисл	лоты	
HCl, HBr, HI, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	$H_2CO_3$ , $H_2S$ , $H_3PO_4$ , $H_2SiO_3$ ,	
HMnO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	HCN, HNO <sub>2</sub> , HCOOH,	
	CH <sub>3</sub> COOH, H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	
Осно	вания	
Щелочи: LiOH, NaOH, KOH,	Все нерастворимые в воде	
$Ca(OH)_2$ , $Sr(OH)_2$ , $Ba(OH)_2$	основания: $Cu(OH)_2$ , $Fe(OH)_2$	
	и др., а также гидрат аммиака	
	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	
Co	оли	
Большинство солей: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	Практически таких нет	
NaCl, KCl, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,	_	
CH₃COONa, HCOONa		
	Вода $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	

#### Константа ионизации

В растворе слабых электролитов наблюдается равновесие между молекулами и ионами, к которому можно применить законы химического равновесия и записать константу равновесия (константу ионизации):

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$$

$$K_{\text{ион.}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

[ ] – равновесная концентрация.

 $K_{\text{нон.}}$  — это отношение произведения равновесных концентраций ионов в растворе к равновесной концентрации молекул электролита в растворе.

 $K_{\mbox{\tiny HOH.}}$  зависит от природы растворителя, природы растворенного вещества, температуры и не зависит от концентрации раствора.

 $K_{\mbox{\tiny ион.}}$  используется для характеристики только слабых электролитов.

Ионизация слабых кислот характеризутся величиной константы ионизации  $K_a$  (acid - кислота).

Основность кислоты — это число ионов  $H^+$ , которое может отщепляться при диссоциации одной молекулы кислоты.

HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>2</sub> − одноосновные кислоты;

 $H_2SO_3$ ,  $H_2CO_3$  – двухосновные кислоты;

 $H_3PO_4$  — трехосновная кислота.

Ионизация слабых одноосновных кислот протекает в одну стадию и характеризуется одной константой ионизации  $K_a$ 

Например, муравьиной кислоты:

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]}$$

Или уксусной кислоты:

$$K_{a} = \frac{[CH_{3}COO^{-}][H^{+}]}{[CH_{3}COOH]}$$

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

Двух и более основные кислоты ионизируют ступенчато и характеризуются константами ионизации по каждой ступени:

I ступень 
$$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^ K_I = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

II ступень 
$$HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-}$$
  $K_{II} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$ .

Ионизация слабых оснований характеризуется величиной  $K_b$  (base – основание). Например, ионизация гидрата аммиака:

$$NH_{3} \cdot H_{2}O \leftrightarrow NH_{4}OH \leftrightarrow NH_{4}^{+} + OH^{-}$$

$$K_{B} = \frac{[NH_{4}^{+}][OH^{-}]}{[NH_{2} \cdot H_{2}O]}$$

#### Закон разбавления Оствальда

Рассмотрим поведение слабого электролита в растворе:  $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$ 

Запишем константу равновесия (ионизации):  $K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$ 

Введем обозначение:

С - исходная молярная концентрация электролита;

[KA] - равновесная концентрация после распада части молекул электролита на ионы;

α - степень диссоциации.

$$[K^+] = \alpha C;$$
  $[A^-] = \alpha C;$   $[KA] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$ 

Подставим в константу ионизации:

$$K_{\text{ион.}} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}; \qquad K_{\text{ион.}} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha},$$

или, если учесть, что  $\alpha \to 0$ , то  $K_{\text{нон.}} = \alpha^2 C$ , откуда

$$\alpha^2 = K_{\text{hoh.}}/C; \qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{hoh.}}}{C}}.$$

Полученное выражение называют законом разведения Оствальда. Он связывает константу ионизации и степень диссоциации. Физический смысл закона: с разбавлением раствора (уменьшением его концентрации) степень диссоциации увеличивается. Чем сильнее разбавляют слабый электролит, тем больше его степень диссоциации (α).

# 4.2. Ионизация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели (рН и рОН)

Вода — очень слабый электролит. Запишем уравнение ионизации воды:  $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ 

Или упрощенно:  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ 

$$K_{\text{ион.}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

Известно, что при температуре 22-25°C в 1 л на ионы распадается  $10^{-7}$  моль молекул  $H_2O$ . Следовательно,  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л. Концентрацию молекул воды можно считать величиной постоянной, равной:  $[H_2O] = 1000/18 = 55,56$ моль/л. Следовательно, константа ионизации воды при 22-25°C будет равна  $K_n = 1,82 \cdot 10^{-16}$ .

Произведение равновесных концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  называется *ионным произведением воды:* 

$$K_W = [H^+][OH^-]$$
  $K_W = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$  .  $K_W = 10^{-14}$  при  $T = 22\text{-}25^{\circ}C.$ 

Характер среды в водном растворе любого вещества определяется тем ионом  $H^+$  или  $OH^-$ , концентрация которого преобладает.

 $[\mathrm{H^+}] = [\mathrm{OH^-}],$  т.е.  $[\mathrm{H^+}] = 10^{-7}$  моль/л - среда нейтральная;

$$[H^+] > [OH^-]$$
, т.е.  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л — среда кислая;  $[H^+] < [OH^-]$ , т.е  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л — среда щелочная.

Важно отметить, что в любом водном растворе — нейтральном, кислотном, щелочном имеются водородные и гидроксильные ионы. При этом произведение концентрации этих ионов величина постоянная, равная ионному произведению воды.

Зная ионное произведение воды и концентрацию одного из ионов, можно вычислить концентрацию другого:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]};$$
  $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}.$ 

#### Водородный показатель

На практике принято оценивать ионное равновесие в водных растворах значением водородного показателя рН.

Водородным показателем рН называют отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в водном растворе.  $pH = -lgC_H^+$ .

Гидроксильным показателем рОН называют отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов ОН в водном растворе.  $pOH = -lg C_{OH}$ .

Ранее было показано, что в любом водном растворе при  $22-25^{\circ}\text{C: C}_{\text{H}}^{+}\cdot\text{C}_{\text{OH}}^{-}=10^{-14}.$ 

Логарифмируя это выражение, получаем:

$$-\lg (C_{H}^{+} \cdot C_{OH}^{-}) = -\lg 10^{-14}.$$

Десятичный логарифм – это показатель степени, в которую нужно возвести 10:

$$1g10^{x} = x$$
,  $lg10^{-x} = -x$ .

Логарифм произведения равен сумме логарифмов:

$$-lgC_{H}^{+}$$
  $-lgC_{OH}^{-}$  = 14  
pH + pOH = 14  
pH + pOH = 13,6 при 37°С

$$pH + pOH = 14$$

$$T = 22-25^{\circ}C$$

$$pH + pOH = 13,6$$

$$pOH = 14 - pH$$
 или  $pH = 14 - pOH$  при 22-25°C

Выразим рН слабого электролита, если даны Кион, а,  $C_{\text{к-ты}}$  или  $C_{\text{осн.}}$  или отрицательные логарифмы этих величин.

Для слабой кислоты:

$$C_{\rm H}{}^{^+}\!=\;\alpha C_{\kappa}$$

$$-lgC_{\rm H}^{\phantom{H}^+} = -lg\alpha - lgC_{\kappa}$$

$$pH=p\alpha+pC_{\mbox{\tiny K-TbI}},\;\;\mbox{где}\;p=\;\mbox{-lg},\;\mbox{следовательно}$$

$$p\alpha = -lg\alpha$$
;  $pC_{\kappa} = -lgC_{\kappa}$ 

или через константу ионизации:

$$C_H^+ = \alpha C_{\kappa-TM}$$
.

По закону разведения Оствальда:  $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$ .

Подставим 
$$\alpha$$
:  $C_{H^+} = \sqrt{\frac{K}{C_{\kappa-\text{ты}}}} \cdot C_{\kappa-\text{ты}}$ .

Внесем  $C_{K-TIM}$  под корень:

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K \cdot C^2_{_{K-TbI}}}{C_{_{K-TbI}}}} = \sqrt{K \cdot C_{_{K-TbI}}}.$$

Возьмем отрицательный логарифм этого выражения. Получим для слабой кислоты:

#### Для сильной кислоты:

 $\alpha = 1$  и уравнение  $pH = p\alpha + pC_{\kappa-ты}$ , т.к.  $p\alpha = -lg\alpha =$ lg1 = 0 преобразуется к виду:

$$pH = pC_{\kappa-TbI}$$

#### Для слабого основания

$$C_{OH} = \alpha C_{och}$$

$$-lgC_{OH} = -lg\alpha - lgC_{och}$$

 $pOH = p\alpha + pC_{och.}$ , где  $p\alpha = -lg\alpha$ ;  $pC_{och.} = -lgC_{och.}$ или через константу ионизации:

 $C_{OH} = \alpha C_{och}$ 

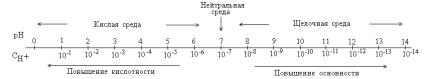
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_{\text{och}}}},$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_{\text{och.}}}}, \qquad \qquad C_{\text{OH}^-} = \sqrt{\frac{K}{C_{\text{och.}}}} \cdot C_{\text{och.}} = \sqrt{K \cdot C_{\text{och.}}}$$

#### Для сильного основания

$$\alpha = 1$$
, значит  $lg\alpha = 0$ ,  $pOH = pC_o$ .

Для наглядности приведем шкалу значений рН и C<sub>H</sub><sup>+</sup> при 22°C.



Водородный показатель широко используется для характеристики кислотно-основных свойств различных биологических жидкостей. Значение рН среды оказывает влияние на физико-химические свойства и биологическую активность белков, ферментов, нуклеиновых кислот.

Значение pH некоторых биологических жидкостей организма при 37°C

Биологическая жидкость	Кровь	Желудоч- ный сок	Кишечный сок	Слюна	Желчь
Значение рН	$7,36 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,4$	$6,6 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,4$

Как видно из таблицы pH различных жидкостей изменяется в довольно широких пределах в зависимости от их природы.

При патологических процессах наблюдается нарушение кислотно-щелочного равновесия: смещение рН биологической жидкости в кислую область, получило название auudo3, а в щелочную область – ankano3.

#### 4.3. Сильные электролиты. Активность ионов

В водных растворах сильные электролиты обычно полностью диссоциированы на ионы. В концентрированных растворах расстояние между ионами сравнительно мало. При этом силы межионного притяжения и отталкивания достаточно велики. В таких растворах ионы не вполне свободны, движение их стеснено притяжением друг к другу. Для оценки межионного взаимодействия ввели формальное представление об эффективной концентрации — активности (а). Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением:

a = fC.

где a -активность, моль/л;

C — молярная концентрация, моль/л;

f — коэффициент активности. Это безразмерная величина, меньше единицы. Он характеризует степень отклонения свойств данного раствора от свойств идеального раствора.

Для бесконечно разбавленных растворов электролитов, где практически отсутствует взаимодействие ионов, активность становится равной концентрации a=C, и коэффициент активности равен единице f=1.

Коэффициенты активности различных ионов различны. В разбавленных растворах природа ионов мало влияет на значения их коэффициентов активности. Приближенно можно считать, что коэффициент активности данного иона зависит только от его заряда и от ионной силы раствора (I), под которой понимают полусумму произведений всех концентраций, находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда.

$$I = \frac{1}{2}(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + ... + C_nZ_n^2)$$

Коэффициент активности иона в разбавленном растворе можно вычислить по формуле или воспользоваться таблицей.

$$\lg f = \frac{-0.5Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Пользуясь таблицей 8 (см. приложения) нетрудно установить, что в растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности ионов с одинаковым по модулю зарядом одинаковы. Например, при I=0,001:

$$f_{Na^{+}} = f_{Cl^{-}} = 0.96;$$
  $f_{Mg^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0.87.$ 

При одинаковой ионной силе коэффициент активности однозарядного иона больше, чем двухзарядного или трехзарядного:  $f_{K^+} > f_{Ba^{2+}} > f_{Fe^{3+}} \,.$ 

# ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ IV. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ. ПОВЕДЕНИЕ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ

#### Выберите один правильный ответ

#### 1. СИЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) муравьиная кислота
- 2) карбонат калия
- 3) сероводородная кислота
- 4) гидрат аммиака

#### 2. К СЛАБЫМ ЭЛЕКТРОЛИТАМ ОТНОСИТСЯ:

- 1) ацетат натрия
- 2) сульфат натрия
- 3) уксусная кислота
- 4) сульфат калия

#### 3. СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА ЗАВИСИТ ОТ

- 1) массы раствора
- 2) объема раствора
- 3) объема колбы
- 4) концентрации раствора

#### 4. ЗАКОН РАЗВЕДЕНИЯ ОСТВАЛЬДА СВЯЗЫВАЕТ

- 1) константу и степень ионизации электролита
- 2) число молекул, распавшихся на ионы, и общее число молекул электролита
- 3) произведение молярных концентраций ионов и концентрацию недиссоциированных молекул
- 4) концентрацию ионов Н<sup>+</sup>и ОН<sup>-</sup> в растворе

#### 5. КОНСТАНТА ИОНИЗАЦИИ ЗАВИСИТ ОТ

- 1) массы раствора
- 2) объема раствора

3)	концентрации	раствог	oa
~,	попистрации	Pacific	,

- 4) температуры раствора
- 6. В РЕЗУЛЬТАТЕ ДОБАВЛЕНИЯ К ВОДНОМУ РАСТВОРУ КИСЛОТЫ НЕКОТОРОЙ МАССЫ МУРАВЬИНОЙ ФОРМИАТА НАТРИЯ
  - 1) увеличится концентрация ионов водорода
  - 2) уменьшится концентрация гидроксид-ионов
  - 3) константа ионизации муравьиной кислоты уменьшится
  - 4) степень диссоциации муравьиной кислоты уменьшится
- 7. ДОБАВЕНИЕ НЕКОТОРОЙ МАССЫ НИТРАТА АММО-НИЯ В ВОДНЫЙ РАСТВОР АММИАКА ПРИВЕДЕТ К
  - 1) уменьшению концентрации гидроксид-ионов
  - 2) увеличению концентрации гидроксид-ионов
  - 3) увеличению степени диссоциации гидрата аммиака
  - 4) уменьшению константы ионизации
- 8. КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ 0,1 МОЛЬ/Л, РАВНА (В МОЛЬ-ИОН/Л)  $K_a = 5.1 \cdot 10^{-4}$ 

  - 1)  $5.1 \cdot 10^{-5}$  2)  $7.14 \cdot 10^{-3}$  3)  $2.26 \cdot 10^{-2}$  4)  $5.1 \cdot 10^{-3}$
- 9. БОЛЕЕ КИСЛОЙ ЯВЛЯЕТСЯ СРЕДА
  - 1) pH = 3
- 2) pH = 6 3) pOH = 2 4) pH = 5
- 10. НАИБОЛЕЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЯВЛЯЕТСЯ СРЕДА
  - 1) pH = 7
- 2)  $C_{OH^{-}} = 10^{-3} \text{ моль ион/л}$
- 3) pOH = 2
- 4)  $C_{H^+} = 10^{-7}$  моль ион/л.
- 11. ДЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ  $37^{\circ}$ С РН = 6,9 ЯВЛЯЕТСЯ ПОКАЗА-ТЕЛЕМ
  - 1) слабо кислой среды
  - 2) кислой среды
  - 3) нейтральной среды
  - 4) слабо щелочной среды

- 12. КОНЦЕНТРАЦИЯ С $_{\rm OH^-}$  В 0,01 М РАСТВОРЕ ГИДРАТА АММИАКА (A = 1,3 %) СОСТАВЛЯЕТ, МОЛЬ-ИОН/Л
  - 1)  $1.3 \cdot 10^{-2}$  2)  $1.3 \cdot 10^{-4}$  3)  $7.1 \cdot 10^{-3}$  4) 0.77

- 13. КОНЦЕНТРАЦИЯ  $C_{H^+}$  В 0,01 М РАСТВОРЕ  $CH_3COOH$ (A = 1,5 %) В МОЛЬ-ИОН/Л СОСТАВЛЯЕТ

  - 1)  $1.5 \cdot 10^{-4}$  2)  $1.5 \cdot 10^{-2}$  3)  $6.7 \cdot 10^{-3}$
- 4) 0,67
- 14. ДЛЯ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТ ОДИНАКОВОЙ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СПРА-ВЕДЛИВО СООТНОШЕНИЕ
  - 1)  $pH(HCOOH) = pH(HNO_3)$
  - 2)  $pH(HCOOH) > pH(HNO_3)$
  - 3)  $pH(HCOOH) < pH(HNO_3)$
  - 4)  $pOH(HCOOH) > pOH(HNO_3)$
- ГИДРАТА 15. ДЛЯ PACTBOPOB АММИАКА И ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ОДИНАКОВОЙ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СПРАВЕДЛИВО СООТНОШЕНИЕ
  - 1)  $pH_{KOH} > pH_{NH_3 \cdot H_2O}$
  - 2)  $pH_{NH_3 \cdot H_2O} = pH_{KOH}$
  - 3)  $pOH_{KOH} > pOH_{NH_3 \cdot H_2O}$
  - 4)  $pH_{KOH} < pH_{NH_3 \cdot H_2O}$
- 16. ЕСЛИ рН КРОВИ = 7,3, ТО:
  - 1)  $C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}$
- 2)  $C_{OH^-} = 10^{-6.7}$

3) pOH = 6.7

4)  $C_{OH^-} = 5.01 \cdot 10^{-7}$ 

17. ДЛЯ РАСТВОРА, ПРИГОТОВЛЕННОГО РАСТВОРЕНИ-
ЕМ 1 МОЛЬ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ В 10 Л ВОДЫ
1) $pH = 13$ 2) $pOH = 13$ 3) $pOH = 2$ 4) $pH = 1$
18. ДЛЯ РАСТВОРА, ПРИГОТОВЛЕННОГО РАСТВОРЕНИ-
ЕМ 0,02 МОЛЬ НСІ В 2 Л ВОДЫ
1) $pH = 12$ 2) $pOH = 2$ 3) $pH = 2$ 4) $pH = 2,5$
19. ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ 0,5 Л РАСТВОРА С рН = 12
НЕОБХОДИМА $m_{KOH}$ (г):
1) $2.8 \cdot 10^{-11}$ 2) $0.28$ 3) $0.2$ 4) $3.6 \cdot 10^{-4}$
20. ПРИ РАЗВЕДЕНИИ РАСТВОРА НС1 В 1000 РАЗ ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ
1) не изменится
2) уменьшится на 3 единицы
3) увеличится на 3 единицы
4) уменьшится на 2 единицы
21. ПРИ РАЗВЕДЕНИИ РАСТВОРА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В
100 РАЗ ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ
1) увеличится на 1 единицу
2) уменьшится на 1 единицу
3) увеличится на 2 единицы
4) уменьшится на 2 единицы
22. ПРИ РАЗВЕДЕНИИ РАСТВОРА СЛАБОГО ОСНОВАНИЯ В 10 РАЗ ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ
, ,
<ol> <li>увеличится на 1 единицу</li> <li>уменьшится на 1 единицу</li> </ol>
<ol> <li>уменьшится на 1 единицу</li> <li>увеличится на 0,5 единицы</li> </ol>
4) уменьшится на 0,5 единицы
т) уменьшител на 0,5 единицы
23. ПРИ РАЗВЕДЕНИИ РАСТВОРА СИЛЬНОГО ОСНОВА-
НИЯ В 100 РАЗ ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

1) уменьшится на 1 единицу

- 2) увеличится на 1 единицу
- 3) уменьшится на 2 единицы;
- 4) увеличится на 2 единицы
- 24. ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО МОЛЬ/Л ХЛОРИДА БАРИЯ И 0,1 МОЛЬ/Л ХЛОРИДА НАТРИЯ РАВНА
  - 1) 0.8
- 2) 0.4 3) 0.25 4) 0.5
- 25. ИОННАЯ СИЛА 0,3 М РАСТВОРА КАКОГО ЭЛЕКТРО-ЛИТА ВЫШЕ
- 1) NaBr 2)  $(NH_4)_2SO_4$  3) MgSO<sub>4</sub> 4) KI
- 26. В PACTBOPAX Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> И Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ОДИНАКОВОЙ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
  - 1)  $f_{Cu^{2+}} \approx f_{Na^{+}}$  2)  $f_{Cu^{2+}} \approx f_{SO_{4}^{2-}}$
  - 3)  $f_{SO_4^{2-}} > f_{Cu^{2+}}$  4)  $f_{NO_3^-} < f_{Na^+}$

Ответы к тесту на стр. 210

Тестовые задания для самоконтроля по теме IV на стр. 297 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме IV на стр. 313

#### ТЕМА V. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

#### 5.1. Основные понятия и определения

Постоянство рН различных биологических жидкостей в организме достигаетсмя за счет действия особых буферных систем.

Буферные системы – это системы, которые обладают определенным значением рН и сохраняют это значение постоянным при разбавлении раствора или при добавлении небольшого количества сильных кислот или щелочей. Любая буферная система состоит из двух компонентов: протолитической кислоты, которая служит для нейтрализации посторонних ОН ионов и протолитического основания, которое нейтрализует посторонние  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) ионы в растворе. Пара протолитическая кислота — протолитическое основание в составе буферных систем отличаются на один протон  $H^+$ .

Различают два основных типа буферных систем.

Буферные системы I типа состоят из слабых кислот и солей этих кислот и сильных оснований. К ним относятся:

Буферная система I типа	Состав (кислота – соль)	Биологическая роль
Гидрокарбо- натная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – NaHCO <sub>3</sub>	Действует в крови, дыхательном цикле
Фосфатная	$NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4$	Действует в крови, ЖКТ
Белковая	$Pt_{\backslash NH_2}^{/COOH} - Pt_{\backslash NH_2}^{/COONa}$	Действует в крови, коже, слюне
Гемоглобино- вая	ННЬ-КНЬ	Действует в крови
Оксигемогло- биновая	$\text{HHbO}_2 - \text{KHbO}_2$	Действует в крови
Ацетатная	CH <sub>3</sub> COOH – CH <sub>3</sub> COONa	Этой БС нет в организме. Она используется для анализов

Буферные системы II типа состоят из слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты. К ним относятся:

Буферная система II типа	Состав (основание – соль)
Аммиачная	$NH_3 \cdot H_2O - NH_4Cl$
Анилиновая	$C_6H_5NH_2 \cdot H_2O - C_6H_5NH_3Cl$
Пиридиновая	$C_5H_5N\cdot H_2O-C_5H_5NHCl$

Среди этих буферных систем биологическую роль играет только аммиачная БС, которая действует в выделительной системе.

#### 5.2. Расчет рН буферных систем І типа

Для расчета pH буферных систем I типа используется следующая формула:

I тип 
$$pH = pK_a + lg \frac{V_{\text{соли}}}{V_{K-TM}};$$

где:  $pK_a = -lgK_a$ 

 $K_{a}$  — константа ионизации слабой кислоты буферной системы.

 $\nu = CV \ \ \text{ или } \ \ \nu^{\scriptscriptstyle 3} = C^{\scriptscriptstyle 9}V \,, \ \text{ т.е. число моль или моль эквивалентов.}$ 

#### 5.3. Расчет рН и рОН буферных систем II типа

Для расчета рОН буферных систем II типа используется  $\phi opmyna: \ pOH = pK_{och} + lg \frac{C_{conu}V_{conu}}{C_{och}V_{och}}.$ 

Для расчета рН буферных систем II типа используется формула:

II тип 
$$pH = 14 - (pK_{\text{осн}} + lg \frac{\nu_{\text{соли}}}{\nu_{\text{осн}}}) ,$$

где:  $pK_b = -lgK_b$ 

К – константа ионизации слабого основания буферной системы.

 $\nu = CV$   $\;\;$  или  $\;\;\; \nu^{\circ} = C^{\circ}V \;, \;\; \text{т.е.}$  число моль или моль эквивалентов.

#### 5.4. Механизм буферного действия

Буферным действием называют способность данной системы сохранять постоянство рН при добавлении сильных кислот или оснований. Сущность механизма буферного действия заключается в том, что компоненты буфера вступают в химическое взаимодействие с ионами  $H^+$  и  $OH^-$  посторонних кислот и оснований и переводят их в связанное состояние, т.е в состав малодиссоциированных электролитов. Реакции носят характер протолитических. В буферных системах I типа, состоящих из слабой кислоты и соли этой кислоты и сильного основания,

роль протолитической кислоты выполняет кислота буфера, а роль протолитического основания выполняет анион соли.

Буферная система I типа	Состав (кислота – соль)	Протоли- тическая кислота	Протолитическое основание
Гидрокар- бонатная	$H_2CO_3 - NaHCO_3$	$H_2CO_3$	HCO <sub>3</sub>
Фосфатная	$NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4$	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$
Белковая	$Pt_{\backslash NH_2}^{/COOH} - Pt_{\backslash NH_2}^{/COONa}$	$Pt_{\backslash NH_2}^{/COOH}$	$Pt_{\backslash NH_2}^{/COO-}$
Гемоглоби- новая	ННЬ-КНЬ	HHb	Hb⁻
Оксигемог- лобиновая	$\mathrm{HHbO}_2 - \mathrm{KHbO}_2$	$\mathrm{HHbO}_2$	HbO <sub>2</sub> -
Ацетатная	CH <sub>3</sub> COOH – CH <sub>3</sub> COONa	CH₃COOH	CH <sub>3</sub> COO

В буферных системах II типа,состоящих из слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты, роль протолитической кислоты выполняет катион соли, а роль протолитического основания — основание буфера

Буферная система II типа	Состав (основание – соль)	Протоли- тическая кислота	Протоли- тическое основание
Аммиачная	$NH_3 \cdot H_2O - NH_4Cl$	$NH_4$ +	$NH_3 \cdot H_2O$
Анилиновая	$C_6H_5NH_2 \cdot H_2O - C_6H_5NH_3Cl$	$C_6H_5NH_3+$	$C_6H_5NH_2\cdot H_2O$
Пиридиновая	$C_5H_5N\cdot H_2O-C_5H_5NHCl$	$C_5H_5NH+$	$C_5H_5N\cdot H_2O$

Рассмотрим алгоритм записи механизма буферного действия.

# Пример 1. Механизм буферного действия гидрокарбонатной буферной системы

Описание механизма буферного действия производится по следующему алгоритму:

• записывается состав буферной системы

• состояние компонентов буферной системы в водной среде отражают уравнения ионизации или диссоциации компо-

нентов БС.  $H_2CO_3$ — слабая кислота, процесс ее распада на ионы обратим — ионизация (ставим знак  $\leftrightarrow$ ).  $NaHCO_3$ — сильный электролит, диссоциирует нацело (ставим знак  $\rightarrow$ ). Ионизация двухосновной угольной кислоты идет по первой ступени:

$$H_2CO_3 \stackrel{\frown}{\rightleftharpoons} H^+ + HCO_3^-$$
  
 $NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$ 

• при добавлении посторонней сильной кислоты, например, HCl в действие вступит соль буфера, т.к. она содержит анион, выполняющий роль протолитического основания.

NaHCO<sub>3</sub> + HCl 
$$\leftrightarrow$$
 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaCl  
Na<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>  $\leftrightarrow$  H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>  
H<sup>+</sup>

$$\begin{array}{c|c} & H^+ \\ \hline \downarrow & & \\ H\mathrm{CO}_3^- & + & H^+ & \Longrightarrow H_2\mathrm{CO}_3 \\ och. & & \kappa\text{-}\tau a & comp. \ \kappa\text{-}\tau a \end{array}$$

Таким образом, посторонняя сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой протолитической кислоты, входящей в состав буфера, и рН раствора незначительно уменьшается;

 $\bullet$  при добавлении постороннего сильного основания, например NaOH в действие вступит кислота буфера, т.к. с точки зрения протолитической теории кислота, как донор протонов, служит для связывания  $OH^-$  посторонней щелочи; при этом образуется анион соли, входящей в состав буфера, выполняющий роль слабого протолитического основания.

$$\mathbf{H}_2\mathbf{CO}_3 + \mathbf{NaOH} \leftrightarrow \mathbf{NaHCO}_3 + \mathbf{H}_2\mathbf{O}$$
 $\mathbf{H}_2\mathbf{CO}_3 + \mathbf{Na}^+ + \mathbf{OH}^- \leftrightarrow \mathbf{Na}^+ + \mathbf{HCO}_3^- + \mathbf{H}_2\mathbf{O}$ 
 $\mathbf{H}_2^+\mathbf{H}_2^+\mathbf{OO}_3 + \mathbf{OH}^- \rightarrow \mathbf{HCO}_3^- + \mathbf{H}_2^+\mathbf{O}_3$ 
 $\mathbf{H}_2^+\mathbf{H}_2^+\mathbf{OO}_3 + \mathbf{OH}^- \rightarrow \mathbf{HCO}_3^- + \mathbf{H}_2^+\mathbf{O}_3$ 
 $\mathbf{H}_2^+\mathbf{H}_2^+\mathbf{OO}_3 + \mathbf{OH}^- \rightarrow \mathbf{HCO}_3^- + \mathbf{H}_2^+\mathbf{O}_3$ 
 $\mathbf{H}_2^+\mathbf{OO}_3 + \mathbf{OH}^- \rightarrow \mathbf{HCO}_3^- + \mathbf{H}_2^+\mathbf{O}_3$ 
 $\mathbf{H}_2^+\mathbf{OO}_3 + \mathbf{OH}^- \rightarrow \mathbf{HCO}_3^- + \mathbf{H}_2^+\mathbf{OO}_3$ 
 $\mathbf{H}_2^+\mathbf{OO}_3 + \mathbf{OH}^- \rightarrow \mathbf{HCO}_3^- + \mathbf{H}_2^+\mathbf{OO}_3$ 

Таким образом, постороннее сильное основание заменяется эквивалентным количеством соли (слабого протолитического основания), входящей в состав буфера, и рН раствора незначительно увеличивается.

# Пример 2. Механизм буферного действия фосфатной буферной системы:

• состав фосфатной буферной системы:

$$NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4$$
;

• уравнения ионизации или диссоциации компонентов буферной системы:

$$NaH_2PO_4 \rightarrow Na^+ + H_2PO_4^-$$
  
 $Na_2HPO_4 \rightarrow 2Na^+ + HPO_4^{2^-}$   
 $H_2PO^- \longrightarrow HPO_4^{2^-} + H^+$ 

• при добавлении посторонней сильной кислоты, например, HCl в действие вступит та соль буфера, анион которой содержит меньше ионов водорода. Анион  ${
m HPO_4^{2-}}$  выполняет роль протолитического основания.

$$\begin{aligned} \mathbf{Na_2HPO_4} + \mathbf{HCl} &\longleftrightarrow \mathbf{NaH_2PO_4} + \mathbf{NaCl} \\ 2\mathrm{Na^+} + \mathrm{HPO_4^{2-}} + \mathrm{H^+} + \mathrm{Cl^-} &\longleftrightarrow \mathrm{Na^+} + \mathrm{H_2PO_4^{2-}} + \mathrm{Na^+} + \mathrm{Cl^-} \\ \hline \\ \mathbf{HPO_4^{2-}} + \mathbf{H^+} & \Longrightarrow \mathbf{H_2PO_4^{-}} \\ \mathbf{och.} & \mathbf{k-Ta} & \mathbf{comp. \ k-Ta} \end{aligned}$$

**Вывод:** посторонняя сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой протолитической кислоты (соли  $NaH_2PO_4$ ), входящей в состав буфера, и pH раствора незначительно уменьшается.

 $\bullet$  при добавлении постороннего сильного основания, например NaOH в действие вступит та соль буфера (  $\mathrm{NaH_2PO_4}$ ), анион которой выполняет роль протолитической кислоты. Эта соль содержит больше ионов водорода.

$$NaH_2PO_4 + NaOH \leftrightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$$

(Обязательно один компонент буфера превращается в другой, ставится знак  $\leftrightarrow$  ).

**Вывод:** постороннее сильное основание заменяется эквивалентным количеством соли  $Na_2HPO_4$  (слабого протолитического основания), и pH раствора незначительно увеличивается.

Пример 3. Механизм буферного действия аммиачной буферной системы:

• состав: это буферная система II типа, состоит из слабого основания и его соли

$$NH_3 \cdot H_2O - NH_4Cl$$

• уравнения ионизации или диссоциации компонентов буферной системы:

$$NH_3 \cdot H_2O$$
  $\longrightarrow$   $NH_4^+ + OH^-$   
 $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ 

• при добавлении посторонней сильной кислоты, например, HCl в действие вступит основание буфера:

**Вывод:** посторонняя сильная кислота заменяется эквивалентным количеством соли  $NH_4Cl$  (слабой протолитической

кислоты), входящей в состав буфера, и рН раствора незначительно уменьшается.

• при добавлении постороннего сильного основания, например NaOH в действие вступит соль буфера, содержащая катион  $\mathrm{NH}_4^+$ , выполняющий роль протолитической кислоты:

**Вывод:** постороннее сильное основание заменяется эквивалентным количеством слабого протолитического основания  $NH_3 \cdot H_2O$ , входящего в состав буфера, и pH раствора незначительно увеличивается.

## 5.5. Расчет буферной емкости

Для оценки способности буферной системы поддерживать постоянство рН при добавлении посторонних кислот и щелочей используются величины буферной емкости. Буферная емкость является количественным выражением буферного действия.

Буферная емкость по кислоте  $B_{\kappa}$  измеряется числом моль эквивалентов посторонней сильной кислоты, добавленных к 1 л раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

$$\mathbf{B}_{_{\mathrm{K}}} = rac{\mathbf{v}_{_{\mathrm{Cильн.K-Tbl}}}^{_{\mathrm{9}}}}{\Delta \mathrm{pH} \cdot \mathbf{V}_{\mathrm{6vdepa}}(\pi)},$$
 моль экв/л

Буферная емкость по основанию измеряется числом моль эквивалентов постороннего сильного основания, которые нужно добавить к буферу объемом 1 л чтобы изменить его рН на единицу.

$$B_o = \frac{v_{chilh.och.}^3}{\Delta p H \cdot V_{6ydepa}(\pi)}$$
, моль экв/л

Чем выше емкость, тем больше кислоты или основания можно добавить к буферу, не вызывая сдвига рН.

### 5.6. Оценка буферной емкости и буферное отношение. Факторы, определяющие емкость буфера

Буферным отношением для БС I типа называют соотношение, стоящее под логарифмом в формуле для вычисления рН:

$$pH = pK_{_{K-TM}} + lg \, rac{
u_{_c}}{
u_{_K}} \, .$$
 Выражение  $\, \nu_{_c} \, / \, \nu_{_k} \,$  называют буферным

отношением для буферных систем I типа.

Формула расчета рН для БС II типа 
$$pH = 14 - (pK_o + \lg \frac{v_c}{v_o}) \; . \; \;$$
Выражение  $\frac{v_c}{v_o} v_o$  называют буфер-

ным отношением для буферных систем II типа.

Если буфер содержит больше протолитического основания, то его емкость по кислоте выше. При избытке протолитической кислоты в буфере он будет иметь более высокую емкость по основанию.

На величину буферной емкости влияет ряд факторов:

- концентрация компонентов буфера;
- буферное соотношение;
- разведение буферного раствора.

С ростом концентрации компонентов буфера величина емкости так же возрастает. Большей емкостью обладает раствор, в котором концентрация компонентов буфера выше.

Величина буферного соотношения значительно влияет на емкость буфера. При буферном соотношении, равном 1, буферная емкость по кислоте равна емкости по основанию и значения их при этом максимальные:  $B_{\kappa} = B_{o}$ , если  $v_{\kappa} = v_{c}$ .

При разведении буферного раствора буферная емкость уменьшается.

Интервал pH=pKa±1 называется зоной буферного действия.

#### ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ V. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Выберите один правильный ответ

- 1. БУФЕРНОЙ СИСТЕМОЙ І ТИПА ЯВЛЯЕТСЯ
  - 1) пиридиновая
  - 2) ацетатная
  - 3) аммиачная
- 2. БУФЕРНОЙ СИСТЕМОЙ ІІ ТИПА ЯВЛЯЕТСЯ:
  - 1) фосфатная
  - 2) ацетатная
  - 3) аммиачная
  - 4) гемоглобиновая
- 3. БУФЕРНОЙ СИСТЕМОЙ ІІ ТИПА ЯВЛЯЕТСЯ
  - 1) фосфатная
  - 2) гидрокарбонатная
  - 3)гемоглобиновая
  - 4) анилиновая
- 4. БУФЕРНЫЕ СВОЙСТВА МОЖЕТ ПРОЯВЛЯТЬ СМЕСЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
  - 1) NaHCO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O
  - 2) NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, NaCl
  - 3) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
  - 4) CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>
- 5. К БУФЕРНЫМ СИСТЕМАМ ПЕРВОГО ТИПА ОТНОСИТ-СЯ КАЖДАЯ ИЗ ДВУХ БУФЕРНЫХ СИСТЕМ
  - 1) аммиачная и гемоглобиновая
  - 2) белковая и фосфатная
  - 3) оксигемоглобиновая и пиридиновая
  - 4) фосфатная и анилиновая

#### 6. БУФЕРНЫЕ СВОЙСТВА МОЖЕТ ПРОЯВЛЯТЬ СМЕСЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

- 1) KCl, CH<sub>3</sub>COOK
- 2) CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COONa
- 3) KCl, HCl
- 4) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH

#### 7. К БУФЕРНЫМ СИСТЕМАМ ВТОРОГО ТИПА ОТНОСИТ-СЯ КАЖЛАЯ ИЗ ЛВУХ БУФЕРНЫХ СИСТЕМ

- 1) аммиачная и пиридиновая;
- 2) гемоглобиновая и оксигемоглобиновая
- 3) фосфатная и аммиачная
- 4) белковая и анилиновая

#### 8. БУФЕРНАЯ СИСТЕМА ВТОРОГО ТИПА СОСТОИТ ИЗ

- 1) слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты
- 2) сильного основания и соли этого основания и сильной кислоты
- 3) сильного основания и соли этого основания и слабой кислоты
- 4) слабой кислоты и соли этой кислоты и сильного основания

#### 9. К БУФЕРНЫМ СИСТЕМАМ 1 ТИПА НЕ ОТНОСИТСЯ

- 1) аммиачная
- 2) гемоглобиновая

3) белковая

4) фосфатная

#### 10. БУФЕРНАЯ СИСТЕМА ПЕРВОГО ТИПА СОСТОИТ ИЗ

- 1) сильного основания и соли этого основания и сильной кислоты
- 2) слабой кислоты и соли этой кислоты и сильного основания
- 3) слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты
- 4) сильной кислоты и соли этой кислоты и сильного основания

11. BC	ДОРОДН	ый покл	A3ATE.	ПЬ ГИДР	ОКА	РБОН	ATHO	ГΟ
БУ	ФЕРА, С	ОСТОЯЩЕ	ЕГО ИЗ	50 МЛ С 1	КОН	ЦЕНТ:	РАЦИ	ЕЙ
0,2	2 МОЛЬ	/Л РАСТ	BOPA	$H_2CO_3$	И	100	ΜЛ	C
КС	ЭНЦЕНТР	АЦИЕЙ	0,1	МОЛЬ	/Л	PA	СТВО	PA
N	aHCO₃ · p	$K_{H_2CO_3}^1 = 5,$	8 PABE	Ή				
1)	8,2	2) 5,	8	3) 6,4		4) 6	5,8	

12. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ФОСФАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ  $pK_{H_2PO_4^-} = 6,8.$ , СОСТОЯЩЕЙ ИЗ 100 МЛ РАСТВОРА ГИДРОФОСФАТА НАТРИЯ С КОНЦЕНТ-РАЦИЕЙ 0,03 МОЛЬ/Л И 100 МЛ РАСТВОРА ДИГИДРО-ФОСФАТА НАТРИЯ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 0,3 МОЛЬ/Л PABEH

1) 7.8

2) 6.9 3) 5.8

4) 6,8

13. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ОКСИГЕМОГЛОБИНО-ВОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ  $pK_{HHbO_3} = 7,2.,$  СОСТОЯ-ЩЕЙ ИЗ 50 МЛ РАСТВОРА КНЬО, С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 1 МОЛЬ/Л И 5 МЛ РАСТВОРА  $\mathrm{HHbO}_2$  С КОНЦЕНТРА-ЦИЕЙ 1 МОЛЬ/Л.

1) 8,12

2) 7,2 3) 6,2

4) 8.2

14. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ФОСФАТНОЙ БУФЕРНОЙ РАССЧИТЫВАЕТСЯ ПО ФОРМУЛЕ СИСТЕМЫ

1) pH = pK + lg 
$$\frac{v_{\text{соли}}^3}{v_{\text{к-ты}}^3}$$

2) pH = 14 - (pK + 
$$\lg \frac{v_{\text{соли}}^3}{v_{\text{K-ты}}^3}$$
)

3)  $pH = \frac{1}{2} (pK_{K-TbJ} + pC)$ 

4)  $pH = p\alpha + pC$ 

15. ФОРМУЛОЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ВОДОРОДНОГО ПОКАЗА-ТЕЛЯ БУФЕРНОГО РАСТВОРА ІІ ТИПА ЯВЛЯЕТСЯ

1) 
$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC)$$

2) 
$$pH = pK_a + lg \frac{v_c}{v_k}$$

3) 
$$pH = p\alpha + pC$$

4) 
$$pH = 14 - \left(pK_b + \lg \frac{v_c}{v_o}\right)$$

- 16. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ АММИАЧНОЙ БУФЕР-СИСТЕМЫ  $pK_{NH_1 \cdot H_2O} = 4,74.$ , СОСТОЯЩЕЙ 100 МЛ РАСТВОРА NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 0,2 МОЛЬ/Л (0,2M) И 10 МЛ РАСТВОРА NH<sub>4</sub>Cl C КОН-ЦЕНТРАЦИЕЙ 0,2 МОЛЬ/Л (0,2М) РАВЕН
  - 1) 10,26
- 2)3,74
- 3) 8,26
- 4) 5,74
- 17. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ АНИЛИНОВОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ  $pK_{C_6H_5NH_2\cdot H_2O} = 9,38.$ , СОСТОЯ-ЩЕЙ ИЗ 50 МЛ РАСТВОРА  $C_6H_5NH_2 \cdot H_2O$  С КОН-ЦЕНТРАЦИЕЙ 0,2 МОЛЬ/Л (0,2М) И 50 МЛ РАСТВОРА  $C_6H_5NH_3ClC$  КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 0,02 МОЛЬ/Л (0,02М) **PABEH** 
  - 1) 10,38
- 2) 8,38 3) 4,62
- 4) 5,62
- 18. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ АММИАЧНОЙ БУФЕР-НОЙ СИСТЕМЫ  $pK_{NH_3,H_3O} = 4,76.$ , СОСТОЯЩЕЙ ИЗ 20 МЛ 0,1M NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O И 100 МЛ 0,2 М NH<sub>4</sub>Cl.
  - 1) 10,24
- 2) 8.24
- 3) 5.76
- 4) 3.76
- 19. ФОРМУЛОЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ВОДОРОДНОГО ПОКА-АММИАЧНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ ЗАТЕЛЯ ЯВЛЯЕТСЯ

1) 
$$pH = pK + lg \frac{v_{\text{соли}}^9}{v_{K-Tbi}^9}$$

1) 
$$pH = pK + lg \frac{v_{conu}^3}{v_{K-Tbl}^3}$$
  
2)  $pH=14-\left(pK + lg \frac{v_{conu}^3}{v_{ocn}^3}\right)$ 

3) 
$$pH = \frac{1}{2} (pK_{och} + pC)$$

4) 
$$pH = p\alpha + pC$$

20. РОЛЬ ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ В ГИДРОКАРБО-НАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ВЫПОЛНЯЕТ

- 1)  $HCO_2^-$
- 2)  $CO_3^{2-}$  3)  $H_2CO_3$

21. РОЛЬ ПРОТОЛИТИЧЕСКОГО ОСНОВАНИЯ В ФОСФАТ-НОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ВЫПОЛНЯЕТ

- 1) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>
- 2)  $H_{2}PO_{4}^{-}$  3)  $HPO_{4}^{2}$
- 4)  $PO_4^{3-}$

ДОБАВЛЕНИИ ПОСТОРОННЕГО СИЛЬНОГО 22. ПРИ ОСНОВАНИЯ К АММИАЧНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ПРОТЕКАЕТ ПРОЦЕСС

1) 
$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H^+$$

- 2)  $NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$
- 3)  $H_3O^+ + NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + 2H_2O$
- 4)  $NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O$

23. РОЛЬ ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ В ФОСФАТНОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ВЫПОЛНЯЕТ:

- 1)  $H_3PO_4$
- 2) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 3) NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>
- 4) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

24. ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ПОСТОРОННЕГО СИЛЬНОГО К ГЕМОГЛОБИНОВОЙ БУФЕРНОЙ ОСНОВАНИЯ СИСТЕМЕ ПРОТЕКАЕТ ПРОЦЕСС

1) 
$$H_3O^+ + Hb^- \leftrightarrow H_2O + HHb$$

2) 
$$HHb + OH^{-} \leftrightarrow Hb^{-} + H_2O$$

- 3)  $HHb + H_2O \leftrightarrow Hb^- + H_3O^+$
- 4)  $Hb^{-} + H_2O \leftrightarrow HHb + OH^{-}$
- 25. РОЛЬ ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ В АММИАЧНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ВЫПОЛНЯЕТ
  - 1) NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O
- 2) NH<sub>4</sub>Cl
- 3) NH<sub>3</sub>
- 4) H<sub>2</sub>O
- 26. ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ПОСТОРОННЕЙ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ К АММИАЧНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ПРОТЕКАЕТ ПРОЦЕСС
  - 1)  $NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O$
  - 2)  $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H^+$
  - 3)  $H_3O^+ + NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + 2H_2O$
  - 4)  $NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$
- 27. РОЛЬ ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ В ОКСИГЕМО-ГЛОБИНОВОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ВЫПОЛНЯЕТ
  - 1) KHb
- 2) HHbO<sub>2</sub>
- 3) HHb
- 4) KHbO<sub>2</sub>
- 28. ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ПОСТОРОННЕЙ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ К ФОСФАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ПРОТЕКАЕТ ПРОЦЕСС:
  - 1)  $OH^- + H_2PO_4^- \leftrightarrow H_2O + HPO_4^{2-}$
  - 2)  $H_3O^+ + H_2PO_4^- \leftrightarrow H_3PO_4 + H_2O$
  - 3)  $H_3O^+ + HPO_4^{2-} \leftrightarrow H_2O + H_2PO_4^{-1}$
  - 4)  $OH^- + HPO_4^{2-} \leftrightarrow H_2O + PO_4^{3-}$
  - 29. РОЛЬ ПРОТОЛИТИЧЕСКОГО ОСНОВАНИЯ В ГИДРО-КАРБОНАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ВЫПОЛНЯЕТ:
    - 1)  $H_2CO_3$
- 2) NaHCO<sub>3</sub>
- 3) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 4) H<sub>2</sub>O
- 30. ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ПОСТОРОННЕГО СИЛЬНОГО ОСНОВАНИЯ К ГИДРОКАРБОНАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ПРОТЕКАЕТ ПРОЦЕСС
  - 1)  $H_2CO_3 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^- + H_2O$
  - 2)  $HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$
  - 3)  $H_3O^- + OH^- \leftrightarrow 2H_2O$

#### 4) $HCO_3^- + H_3O^+ \leftrightarrow H_2CO_3 + H_2O$

- 31. К АММИАЧНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ОБЪЕМОМ 30 МЛ ДОБАВИЛИ 3 МЛ 0,1 М НСІ. ПРИ ЭТОМ рН ИЗМЕНИЛСЯ НА 0,1. БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ ПО КИСЛОТЕ (В МОЛЬ ЭКВ/Л) РАВНА 1) 0,01 2) 0,1 3) 0,09 4) 10
- 32. К ГИДРОКАРБОНАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ОБЪЕМОМ 50 МЛ ДОБАВИЛИ 5 МЛ 1 М NaOH. ПРИ ЭТОМ РН ИЗМЕНИЛСЯ НА 0,1. БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ ПО ОСНОВАНИЮ (В МОЛЬ ЭКВ/Л) РАВНА
  - 1) 0,01
- 2) 0,1
- 3) 1
- 4) 10
- 33. ДЛЯ АЦЕТАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ, СОСТОЯ-ЩЕЙ ИЗ 100 МЛ 0,1 М  ${\rm CH_3COOH}$  И 100 МЛ 0,2 М  ${\rm CH_3COONa}$ 
  - 1)  $B_k > B_0$
  - 2)  $B_{k} < B_{0}$
  - 3)  $B_k = B_0$
- 34. БУФЕРНОЕ ОТНОШЕНИЕ ДЛЯ ОКСИГЕМОГЛОБИ-НОВОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ, ЕСЛИ ОНА ОБЛАДАЕТ БОЛЬШЕЙ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТЬЮ ПО КИСЛОТЕ
  - 1)  $v_c > v_k$

- 2)  $v_c < v_k$
- 3)  $v_c = v_k$
- 35. БУФЕРНОЕ ОТНОШЕНИЕ ДЛЯ АММИАЧНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ, ЕСЛИ ОНА ОБЛАДАЕТ БОЛЬШЕЙ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТЬЮ ПО КИСЛОТЕ
  - 1)  $v_c / v_0 > 1$
  - $v_{c}/v_{o} < 1$
  - 3)  $v_c / v_o = 1$

- 36. ДЛЯ АЦЕТАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ БУФЕРНЫМ ОТНОШЕНИЕМ  $v_c/v_k < 1$
- 1)  $B_k > B_0$  2)  $B_k < B_0$  3)  $B_k = B_0$
- 37. ДЛЯ ГИДРОКАРБОНАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ, ОБЛАДАЮЩЕЙ БОЛЬШЕЙ ЕМКОСТЬЮ ОСНОВАНИЮ, ЧЕМ ПО КИСЛОТЕ СПРАВЕДЛИВО СООТНОШЕНИЕ:

  - 1)  $v_c/v_r > 1$  2)  $v_c/v_o > 1$  3)  $v_c/v_r < 1$  4)  $v_c/v_r = 1$
- 38. ПРИ РАВНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ КОМПОНЕНТОВ БУФЕРА БОЛЬШЕЙ ЕМКОСТЬЮ ПО ОСНОВАНИЮ ОБЛАДАЕТ АЦЕТАТНАЯ БУФЕРНАЯ СИСТЕМА
  - 1) 200 мл CH<sub>3</sub>COOH; 100 мл CH<sub>3</sub>COONa
  - 2) 100 мл CH<sub>3</sub>COOH; 200 мл CH<sub>3</sub>COONa
  - 3) 150 мл CH<sub>3</sub>COOH; 150 мл CH<sub>3</sub>COONa
  - 4) 200 мл CH<sub>3</sub>COOH; 300 мл CH<sub>3</sub>COONa
- ФОСФАТНОЙ БУФЕРНОЙ 39. ДЛЯ СИСТЕМЫ, ОБЛАДАЮЩЕЙ БОЛЬШЕЙ ЕМКОСТЬЮ ПО КИСЛОТЕ, ЧЕМ ПО ОСНОВАНИЮ СПРАВЕДЛИВО СООТНО-ШЕНИЕ
  - 1)  $v_c/v_k < 1$  2)  $v_c/v_0 < 1$  3)  $v_c/v_0 = 0$  4)  $v_c/v_k > 1$

- 40. ПРИ РАВНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ КОМПОНЕНТОВ БУФЕРА БОЛЬШЕЙ ЕМКОСТЬЮ ПО КИСЛОТЕ ОБЛАЛАЕТ АЦЕТАТНАЯ БУФЕРНАЯ СИСТЕМА
  - 1) 200 мл CH<sub>3</sub>COOH; 100 мл CH<sub>3</sub>COONa
  - 2) 100 мл CH<sub>3</sub>COOH; 200 мл CH<sub>3</sub>COONa
  - 3) 150 мл CH<sub>3</sub>COOH; 150 мл CH<sub>3</sub>COONa
  - 4) 300 мл CH<sub>3</sub>COOH; 200 мл CH<sub>3</sub>COONa
- 41. БОЛЬШЕЙ ЕМКОСТЬЮ ПО КИСЛОТЕ ОБЛАДАЕТ СИСТЕМА
  - 1) 100 мл  $H_2CO_3$  C = 0,1 M; 200 мл  $NaHCO_3$  C = 0,1 M
  - 2) 200 мл H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> C = 0,2 M; 200 мл NaHCO<sub>3</sub> C = 0,1 M

- 3) 100 мл  $H_2CO_3$  C = 0.1 M; 50 мл  $NaHCO_3$  C = 0.1 M
- 4) 100 мл  $H_2CO_3$  C = 0,1 M; 50 мл  $Na_2HPO_4$  C = 0,2 M
- 42. ДЛЯ АММИАЧНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ РАВНЫХ ОБЪЕМОВ 0,1 М РАСТВОРА  $NH_3 \cdot H_2O$  И 0,2 М РАСТВОРА  $NH_4CI$ 
  - 1)  $B_0 < B_K$
- 2)  $B_{\kappa} = B_{o}$
- 3)  $B_{K} < B_{o}$ .
- 43. ВОЗМОЖНОЕ ЗНАЧЕНИЕ рН ДЛЯ АЦЕТАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ (рКа=4,76)
  - 1) 3
- 2) 5
- 3) 6
- 4) 8

#### Ответы к тесту на стр. 224

Тестовые задания для самоконтроля по теме V на стр. 299 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме V на стр. 313

### ТЕМА VI. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

### 6.1. Осмотические свойства растворов

#### 1.1. Единицы измерения

При решении задач по теме «Осмос» используются две системы единиц: СИ международная система измерений и СГСЕ – советская государственная система единиц.

Система единиц	Давление: Р – газов п – жидкостей	Объем, V	Молярная концентра- ция, С	Темпера- тура, Т	Универсал. газовая постоянная, R
СИ	Па	<b>M</b> <sup>3</sup>	моль/м <sup>3</sup>	К	8,31 Дж/моль·К
СГСЕ	атм	Л	моль/л	К	0,082 л·атм/моль·К

Примечание:  $\Pi a = H/M^2$ ; Дж =  $H \cdot M$ ; 1 атм = 101,3 к $\Pi a = 101300 \ \Pi a = 760 \ MM \ pt.ct.$ 

Для того чтобы перевести температуру в Кельвины (K) нужно к температуре в  $^{\rm o}$ C прибавить 273, т.е.  ${\rm O^{\rm o}C}=273$  K: T(K) =  $({\rm t^{\rm o}C}+273){\rm K}$ 

Переходить из одной системы единиц в другую не обязательно. Достаточно перевести все имеющиеся в задаче данные в ту систему единиц, в которой дано давление. Если давление дано в Па  $(H/m^2)$ , то объем берется в  $m^3$ , молярная концентрация в моль/ $m^3$ , температура переводится в K и берется универсальная газовая постоянная R, равная 8,31 Дж/моль·K. Если давление дано в атмосферах, то объем берется в литрах, молярная концентрация в моль/л и универсальная газовая постоянная R берется равной 0,082 л·атм/моль·K. Если давление берется в мм рт.ст., то для расчета берется универсальная газовая постоянная R = 82,4 л·мм рт.ст./моль·K.

#### 1.2. Законы осмотического давления

Осмос — это проникновение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией. Изучение законов осмотического давления выявило их полную аналогию с газовыми законами.

Вант-Гоффом был предложен объединенный закон для осмотического давления в растворах (аналогично объединенному газовому закону *Менделеева-Клапейрона pV = vRT*): осмотическое давление разбавленных растворов *неэлектролитов* прямо пропорционально молярной концентрации и абсолютной температуре:

$$\pi_{\text{Hegh.}} = \text{CRT}$$
 (1)

где  $\pi$  – осмотическое давление жидкости – это избыточное гидростатическое давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился;

R – универсальная газовая постоянная;

С – молярная концентрация.

Т.к. C = v/V, где v - число моль вещества, а V - объем

раствора, то: 
$$\pi_{\text{Heэл.}} = \frac{\nu}{V} RT$$
 (2)

Закон Вант-Гоффа справедлив и для растворов электролитов. Однако в растворах электролитов осмотическое давление будет больше, это связано с диссоциацией электролитов. В результате нее в растворах оказывается большее число кинетически активных частиц (молекул и ионов суммарно), чем в растворах неэлектролитов с такой же концентрацией. Чтобы законы, применимые для неэлектролитов, можно было использовать и для растворов электролитов, Вант-Гофф ввел поправку — коэффициент i.

i — изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Он показывает истинную концентрацию кинетически активных частиц и, следовательно, осмотическое давление в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита такой же концентрации.

$$i = \frac{C_{\mathfrak{I}}}{C_{\text{He}\mathfrak{I}}} = \frac{\pi_{\mathfrak{I}}}{\pi_{\text{He}\mathfrak{I}}}$$

Величину і можно вычислить по формуле:

$$i = 1 + \alpha(n - 1) \tag{3}$$

 $\alpha$  — степень диссоциации электролита, выраженная в долях единицы. Если ничего не сказано в условии задачи, для сильных электролитов  $\alpha$  принимается равной 1 (например, для HCl, NaOH, KOH  $\alpha$  обычно считается равно 1);

n — число ионов, на которое диссоциирует электролит.

Например: 
$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^ n = 2$$
  $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$   $n = 3$   $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$   $n = 5$ .

Таким образом, осмотическое давление для разбавленных растворов электролитов вычисляется по уравнению:

$$\pi_{\text{\tiny 3JL}} = iCRT$$
 (4)

Осмотическое давление в *растворах ВМС* не подчиняется закону Вант-Гоффа, оно значительно увеличивается с ростом концентрации и может быть рассчитано по формуле Галлера:

$$\pi_{\rm BMC} = \frac{\rm C}{\rm M} \cdot \rm RT + \rm KC^2$$
, (5)

С – весовая концентрация ВМС г/см<sup>3</sup>; гле М – молярная масса; К – константа.

В КДС также как в истинных растворах возникает осмотическое давление. Коллоидные частицы, по сравнению со структурными единицами истинных растворов НМС, имеют значительно большие размеры и массу. Поэтому число частиц, содержащихся в растворах КДС, значительно меньше, следовательно, меньше и осмотическое давление.

Для расчета осмотического давления коллоидных рас*также используют уравнение Вант-Гоффа:* 

$$\pi_{\text{КДC}} = C_{\text{d}} RT, \tag{6}$$
 где  $C_{\text{d}}$  – концентрация частиц Д $\Phi$ .

1.3. Изотонические растворы. Изоосмия Растворы с осмотическим давлением, равным осмотическому давлению раствора, взятого за стандарт, называются изотоническими. В медицине и фармации под изотоническими понимают растворы, имеющие осмотическое давление, равное осмотическому давлению плазмы крови ( $\pi = 7,4$  атм). Растворы, имеющие более высокое осмотическое давление - гипертонические (вызывают обезвоживание и сморщивание эритроцитов), а более низкое - гипотонические (вызывают увеличение объема эритроцитов и разрыв оболочек). Помещая животные или растительные клетки в гипотонический раствор, можно наблюдать перемещение воды внутрь клетки, что ведет к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Подобное разрушение клеток путем разрыва их оболочек называют *лизисом*, а в случае эритроцитов – *гемолизом*.

В крепких растворах солей (гипертонических) отмечается наоборот сморщивание клеток (плазмолиз), обусловленное потерей воды, перемещающейся из них в более концентрированный внешний раствор.

Человеческий организм характеризуется большим постоянством ряда физико-химических показателей внутренней среды, в т.ч. и осмотического давления крови. Постоянство этого показателя называют изоосмией.

Изотонические растворы содержат одинаковое количество осмотически активных частиц. Количество осмотически активных частиц в растворе выражают через *осмомоляльность*. Эта величина определяется как суммарная концентрация всех растворенных веществ в растворе (моль/кг) и вычисляется по законам осмотического давления.

Осмотическое давление цельной крови равно 7,63 атм. Рассчитаем, какая будет молярная концентрация и массовая доля раствора глюкозы и раствора NaCl, изотоничных цельной крови. Эти растворы называют физиологическими.

$$\pi_{\text{p-ра }\Gamma\Pi\log 35} = \pi_{\text{крови}} = 7,63 \text{ атм}$$
  $T = 37^{\circ}\text{C} = 310 \text{ K}$   $R = 0,082 \text{ л·атм/моль·К}$   $C_{\Gamma\Pi\log 35} = 7$   $C_{\Gamma\Pi\log 35} = \frac{\pi}{RT} = \frac{7,63}{0,082 \cdot 310} = 0,3 \text{ моль/ л}$ 

Рассчитаем массу глюкозы в растворе объемом 1 л:

$$C = \frac{v}{V} = \frac{m}{M \cdot V}; \qquad m = C \cdot M \cdot V; \quad m_{_{\Gamma Л Ю KO3 Ы}} = 0,3 \cdot 180 \cdot 1 = 54 \; \Gamma$$
 
$$\rho_{p \cdot pa \; \Gamma Л Ю KO3 Ы} = 1,08 \; \Gamma / M Л; \; m_{p \cdot pa \; \Gamma Л Ю KO3 Ы} = 1,08 \cdot 1000 \; M Л = 1080 \; \Gamma;$$
 
$$\omega_{\Gamma Л Ю KO3 Ы} = \frac{54}{1080} \cdot 100 \; \% = 5 \% \; ; \; \; запомним:$$

 $C_{\mbox{\tiny глюкозы}} = 0,3$  моль/л;  $\omega_{\mbox{\tiny глюкозы}} = 5$  % - растворы глюкозы с такой концентрацией изотоничны цельной крови.  $\pi_{\mbox{\tiny р-ра}}$   $\pi_{\mbox{\tiny глюкозы}} = \pi_{\mbox{\tiny крови}}$ .

$$\pi_{\text{p-pa NaCl}} = \pi_{\text{крови}} = 7,63$$
 атм  $T = 37^{\circ}\text{C} = 310 \text{ K}$  расчета используем уравнение Вант-Гоффа для электролитов:  $\pi = i\text{CRT}; \ C = \frac{\pi}{i\text{RT}}.$  Посчитаем, чему равен изотонический

коэффициент. NaCl  $\rightarrow$  Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> - диссоциирует на два иона, n=2. Т.к. NaCl – сильный электролит, то принимаем  $\alpha=1$ :

$$i = 1 + \alpha(n-1); i = 1 + 1(2-1) = 2.$$

Подставляем в формулу для концентрации:

$$C_{\text{NaClp-p}} = \frac{7,63}{2 \cdot 0.082 \cdot 310} = 0,15 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем массу NaCl в растворе объемом 1 л:

$$C = \frac{v}{V} = \frac{m}{M \cdot V}; \qquad m = C \cdot M \cdot V;$$
 
$$m_{NaCl} = 0.15 \cdot 58.5 \cdot 1 = 8.77 \; \Gamma$$
 
$$\rho_{p\text{-}pa\;NaCl} = 1.01 \; \Gamma/\text{M}\pi; \qquad m_{p\text{-}pa\;NaCl} = 1.01 \cdot 1000 \; \text{м}\pi = 1010 \; \Gamma;$$
 
$$\omega_{NaCl} = \frac{8.77}{1010} \cdot 100 \; \% = 0.86 \; \% \approx 0.9 \; \%; \quad \text{запомним:}$$
 
$$C_{NaCl\;p\text{-}p} = 0.15 \; \text{моль/}\pi; \; \omega_{NaCl} = 0.9 \; \% \quad \text{- растворы NaCl c}$$
 такой концентрацией изотоничны цельной крови.  $\pi_{p\text{-}pa} \; \text{NaCl} = 0.00 \; \%$ 

 $\pi_{\text{крови}}$ .

#### 6.2. Закон Рауля и следствия из него

#### Криоскопия. Эбулиоскопия

Растворы многими свойствами отличаются от чистых растворителей. Например, давление пара растворителя над раствором ниже, чем над чистым растворителем. Закон Рауля: относительное понижение давления пара над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества.

Для неэлектролитов: 
$$\frac{\Delta P}{\mathbf{p}^o} = \mathbf{X}_{(x)}$$
 или  $\Delta P = P^o \cdot \mathbf{X}_{(x)}$ 

 ${\bf P}^{\rm o}$  - давление пара над чистым растворителем;

Р- давление пара над раствором;

 $\Delta P = P^{o} - P$ - понижение давления пара над раствором;

 $\Delta P/P^{o}$ - относительное понижение давления пара над раствором;

 $X_{(x)}$  - мольная доля растворенного вещества, которая равна  $X_{(x)} = v_x/\Sigma v_x$ .

Для двухкомпонентной системы, состоящей из растворителя и растворенного вещества, мольная доля растворенного вещества может быть найдена:  $X_{p.в.} = \frac{v_{p.в.}}{v_{p.в.} + v_{p-ля}}$ . Закон Рауля

в данном случае для неэлектролитов запишется как:

$$\frac{\Delta P}{P^o} = \frac{\nu_{p.B.}}{\nu_{p.B.} + \nu_{p-\pi\pi}} \; . \label{eq:deltaP}$$

Для электролитов: 
$$\frac{\Delta P}{P^o}=i\;X_{(x)}$$
 или  $\Delta P=iP^o\cdot\;X_{(x)}$  или

$$\frac{\Delta P}{P^o} = i \frac{\nu_{p.B.}}{\nu_{p.B.} + \nu_{p-\pi M}},$$

где і – изотонический коэффициент.

Первое следствие из закона Рауля: температура кипения раствора выше, чем у чистого растворителя  $\Delta t_{\text{кип.}} = t_{\text{кип.} p-pa} - t_{\text{кип.}}$  . Повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально моляльной концентрации раствора.

Моляльная концентрация -b — это число моль растворенного вещества в 1 кг растворителя:

$$b = \frac{m_{p.в.} \cdot 1000}{M_{p.в.} \cdot m_{p-\pi 9}}, \quad \text{моль/кг}.$$

Для неэлектролитов:  $\Delta t_{\text{кип.}} = K_{\text{эб.}} \cdot b$  или

$$\Delta t_{\text{kmil.}} = K_{96.} \, \frac{m_{\text{p.b.}} \cdot 1000}{M_{\text{p.b.}} \cdot m_{\text{p-Jig}}(\Gamma)}. \label{eq:delta_tmil}$$

Для электролитов:  $\Delta t_{\text{кип.}} = i K_{\text{эб.}} \cdot b$  или

$$\Delta t_{\text{KMII.}} = i K_{96.} \frac{m_{\text{p.B.}} \cdot 1000}{M_{\text{p.B.}} \cdot m_{\text{p-ЛЯ}}(\Gamma)}.,$$

где і - изотонический коэффициент;

 $K_{\text{эб.}}$  — эбуллиоскопическая постоянная, берется из справочника для **растворителя** (см. табл. 7). Для любого водного раствора  $K_{\text{эб.}}=0,52$ .

**Эбулиоскопия** – методы исследования, связанные с измерением изменения температуры кипения.

<u>Второе следствие из закона Рауля:</u> температура замерзания раствора ниже, чем у чистого растворителя. Понижение температуры замерзания (депрессию) находят по формуле:

 $\Delta t_{\text{зам.}} = t_{\text{зам. p-ля}} - t_{\text{зам. p-ра}}$ . Понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально моляльной концентрации раствора.

Для неэлектролитов:  $\Delta t_{\text{зам.}} = K_{\text{кр.}} \cdot b$  или

$$\Delta t_{\text{3am.}} = K_{\text{kp.}} \frac{m_{\text{p.B.}} \cdot 1000}{M_{\text{p.B.}} \cdot m_{\text{p-JJ}}(\Gamma)}.$$

Для электролитов:  $\Delta t_{\text{зам.}} = i K_{\text{кр.}} \cdot b$  или

$$\Delta t_{_{3\text{AM.}}} = i K_{_{KP.}} \frac{m_{_{p.B.}} \cdot 1000}{M_{_{p.B.}} \cdot m_{_{p-\text{JIS}}}(\Gamma)}.\,, \label{eq:delta_tau_sam.}$$

где і - изотонический коэффициент;

 $K_{\text{кр.}}$  — криоскопическая постоянная, берется из справочника для **растворителя** (см. табл. 7). Для любого водного раствора  $K_{\text{кр.}} = 1,86$ .

**Криоскопия** – это методы исследования, связанные с измерением температуры замерзания растворов.

#### ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ VI. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Выберите один правильный ответ

- 1. ЗНАЧЕНИЕ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ ПОСТОЯННОЙ В СИ:
  - 1) 0,082 л·атм/моль·К
  - 2) 8,31 Дж/моль·К
  - 3) 82,4 л·мм рт.ст./моль·К
  - 2. ЕСЛИ ДАВЛЕНИЕ ДАНО В АТМОСФЕРАХ, ТО ДЛЯ РАСЧЕТА ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗУ-ЕТСЯ УНИВЕРСАЛЬНАЯ ГАЗОВАЯ ПОСТОЯННАЯ R РАВНАЯ
    - 1) 0,082 л·атм/моль·К

	2) 8,31 Дж/м 3) 82.4 насм	иоль·К рт.ст./моль·К		
	3) 62,4 JIMM	рг.ст./моль к		
	ОСМОТИЧЕС	КОГО ДАВЛ КАВОВАЯ	ЕНИЯ ИСП	ЮЛЬЗУ-
	2) 8,31 Дж/м 2) 82.4 дж/м	иоль∙к : рт.ст./моль•К		
	3) 82,4 JI MM	рт.ст./моль•к		
	ДАВЛЕНИЕ	ПОЛУЧАЕТО	СЯ В:	
1) Дж/м²	2) H/M	3) Па	4) aт	`M
5. УРАВНЕНИЕ ТА ОСМОТ		ДАВЛЕНИЯ Р ита		РАСЧЕ-
6. ИЗОТОНИЧЕ	ЕСКИЙ КОЭФ	<b>Р</b> ФИЦИЕНТ Р	PACTBOPA	ЭЛЕКТ-
	$_{2}SO_{4}$ ( $\alpha = 80 \%$			
1) 3,2	2) 2,6	3) -0,6	4) 1	,8
ИМЕЕТ РАС	ЉНОЕ ОС СТВОР	МОЛЯРНОЙ СМОТИЧЕСК 3) С <sub>6</sub> Н <sub>12</sub> О <sub>6</sub>	ОЕ ДАН	<b>З</b> ЛЕНИЕ
8. ПРИ ОДИН МАКСИМА		МОЛЯРНОЙ СМОТИЧЕСЬ		

ИМЕЕТ PACTBOP

1)  $Ca(NO_3)_2$ 

9. ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТОЧКА (ИЭТ) ЖЕЛАТИНА РАВНА 4,8. ЗНАЧЕНИЕ рН, ПРИ КОТОРОМ ОСМО-

3)  $C_6H_{12}O_6$  4)  $Fe_2(SO_4)_3$ 

2) KCl

	ДАВЛЕНИЕ Р ИИМАЛЬНЫМ	'ACTBOPA Д	<b>І</b> АННОГО БЕЛКА
1) 3,7		3) 4,7	4) 5,3
ОДИНАКОВ		ОЙ ДОЛЕ Р	ДАВЛЕНИЕ ПРИ АСТВОРЕННОГО
1) NaCl	2) NaBr		4) NaF
	(АВЛЕНИЯ В І	РАСТВОРАХ сса енделеева-Кла льтона	СЧЕТА ОСМОТИ- С ВЫВЕДЕНО ПО апейрона.
Установите соотв	етствие		
12. ОСМОТИЧЕ ХАРАКТЕРИСТ			PACTBOP
1) имеет осмоти плазмы крови 2) имеет осмоти плазмы крови 3) имеет осмоти	ческое давлени ческое давлени	е выше π	<ul><li>а) изотонический</li><li>б) гипотонический</li><li>в) гипертонический</li></ul>
КРОВИ (π <sub>кроі</sub> 1) NaC 2) NaC 3) NaC	ЕСКИМИ ПО $_{\rm BH}=7,63~{\rm atm})~{\rm Я}_{\rm I}$ $C=0,3~{\rm monb}/{\rm C}_{\rm I}~\omega=5~\%$ $C=0,15~{\rm moni}/{\rm I}_{\rm 12}{\rm O}_{\rm 6}~\omega=0,9~\%$	ВЛЯЕТСЯ РА л ь/л	ИЮ К ЦЕЛЬНОЙ АСТВОР
14. С ЭРИТРОЦ ПРОИЗОЙД		37°C B 3 %	PACTBOPE NACI

4) лизис

1) плазмолиз 2) гемолиз 3) деплазмолиз

### 15. С ЭРИТРОЦИТАМИ ПРИ 37°С В ДИСТИЛЛИРОВАН-НОЙ ВОЛЕ ПРОИЗОЙЛЕТ

- 1) сморщивание
- 2) синерезис
- 3) гемолиз
- 4) плазмолиз

#### 16. НАИБОЛЕЕ НИЗКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОСМОМОЛЯЛЬНО-СТИ ИМЕЕТ

- 1) слезная жидкость  $\pi = 10.80$  атм
- 2) плазма крови  $\pi = 7.4$  атм
- 3) цельная кровь  $\pi = 7.63$  атм
- 4) спинно-мозговая жидкость  $\pi = 6.86$  атм

#### 17. МЕТОД ЭБУЛИОМЕТРИИ ОСНОВАН НА

- 1) эффекте повышения температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем
- 2) эффекте понижения температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем
- 3) эффекте повышения температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем
- 4) эффекте понижения температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем
- 18. НАИБОЛЬШЕЕ СНИЖЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕН-НОГО ПАРА ВОДЫ ИМЕЕТ МЕСТО ПРИ РАСТВОРЕ-НИИ В ВОДЕ (МОЛЬНЫЕ ДОЛИ ОДИНАКОВЫ)
- 1)  $C_{12}H_{22}O_{11}$  2) NaCl
- 3) CaC1<sub>2</sub>
- 4) A1C1<sub>3</sub>
- 19.  $P^{O}_{P-\Pi g} = 10$  кПА. ПРИ МОЛЬНОЙ ДОЛЕ НЕЭЛЕКТРО-ЛИТА В РАСТВОРЕ, РАВНОЙ 0,005, ИЗМЕНЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ДР СОСТАВЛЯЕТ

  - 1) 0.05 кПа 2) 0.0005 кПа 3) 2000 кПа 4) 9.995 кПа

- 20. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ РАСТВОРА, ПРИГОТОВ-ЛЕННОГО РАСТВОРЕНИЕМ 36 Г ФРУКТОЗЫ В 100 Г ВОДЫ, СОСТАВЛЯЕТ В <sup>о</sup>С
  - 1) 100,52
- 2) 101,04 3) 98,96 4) 99,48

- 21. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ РАСТВОРА, ПРИГОТОВ-ЛЕННОГО РАСТВОРЕНИЕМ 74,5 Г КСІ В 1 Л ВОДЫ, СОСТАВЛЯЕТ В <sup>о</sup>С
  - 1) 100.52
- 2) 98,96 3) 101,04 4) 99.48
- 22. НАИБОЛЬШЕЕ СНИЖЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕН-НОГО ПАРА ВОДЫ ИМЕЕТ МЕСТО ПРИ РАСТВО-РЕНИИ В ВОДЕ (МОЛЬНЫЕ ДОЛИ ОДИНАКОВЫ) 4) CaCl<sub>2</sub>
  - 1) мочевины CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 2) AlCl<sub>3</sub> 3) KCl

- 23. ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРА ЭТИЛОВО-ГО СПИРТА. ПРИГОТОВЛЕННОГО РАСТВОРЕНИЕМ 46 Г ЭТАНОЛА В 100 МЛ ВОДЫ, СОСТАВЛЯЕТ В  $^{\circ}$ С:
  - 1) -5.2
- 2) -1.86
- 3) -18,6
- 4) 26.7
- 24. ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРОВ С ОДИНА-КОВОЙ МОЛЯЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ УМЕНЬША-ЕТСЯ В РЯДУ
  - 1) A1C1<sub>3</sub>, CaC1<sub>2</sub>, KCl
  - 2) A1C1<sub>3</sub>, NaCl, CH<sub>3</sub>COOH
  - 3) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, NaCl, CaCl<sub>2</sub>
  - 4) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>
- 25. С ОДИНАКОВОЙ МОЛЯЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ПРИ БОЛЕЕ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ЗАМЕРЗАЕТ **PACTBOP** 
  - 1) мочевины CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
  - 2)  $CH_3COOH$  ( $\alpha = 0.013$ )
  - 3) CaC1<sub>2</sub>
  - 4) KNO<sub>3</sub>
- 26. ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭТАНОЛА И ГЛЮКОЗЫ  $\mathbf{C}$ ОДИНАКОВЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ МАССОВОЙ ДОЛИ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА СПРАВЕДЛИВО УТВЕРЖДЕНИЕ
  - 1)  $\Delta t_{\text{зам}}$  (этанола)  $\sim \Delta t_{\text{зам}}$  (глюкозы)
  - 2)  $\Delta t_{\text{зам}}$  (этанола)  $> \Delta t_{\text{зам}}$  (глюкозы)
  - 3)  $\Delta t_{\text{зам.}}$ (этанола)  $\leq \Delta t_{\text{зам.}}$ (глюкозы)
  - 4)  $t_{3am}$ (этанола) ~  $t_{3am}$ (глюкозы)

- 27. ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ И МОЧЕВИНЫ С ОДИНАКОВЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ МАССОВОЙ ДОЛИ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА СПРАВЕДЛИВО УТВЕРЖДЕНИЕ
  - 1)  $\Delta t_{\text{кип.}}$  (моч.)  $\sim \Delta t_{\text{кип.}}$  (глюкозы)
  - 2)  $\Delta t_{\text{кип.}}$  (моч.)  $\leq \Delta t_{\text{кип.}}$  (глюкозы)
  - 3)  $t_{\text{кип.}}$  (моч.)  $< t_{\text{кип.}}$  (глюкозы)
  - 4)  $t_{\text{кип.}}$  (моч.)  $> t_{\text{кип.}}$  (глюкозы)

#### Ответы к тесту на стр. 232

Тестовые задания для самоконтроля по теме VI на стр. 301 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме VI на стр. 313

#### ТЕМА VII. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ (ПР)

### 7.1. Понятие о произведении растворимости

Прежде всего, отметим, что абсолютно нерастворимых в воде химических соединений нет. Все соединения в той или иной степени в воде растворимы. Так при  $20^{\circ}$ С растворимость карбоната кальция  $CaCO_3$  в 1 л воды составляет 14 мг/л, а растворимость сульфата бария  $BaSO_4 - 0,285$  мг/л. Молярные концентрации здесь невелики. Но легко рассчитать, что, например, даже в случае весьма мало растворимого в воде сульфата бария число ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в 1 л насыщенного раствора огромно (примерно по  $10^{17}$  каждого из них), и присутствие этих ионов может существенно изменять свойства раствора (например, его электрическую проводимость).

Поведение в водных растворах мало- или нерастворимых соединений обсуждается в теории произведения растворимости (ПР).

При внесении в воду какого-либо плохо растворимого вещества, растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т.е. когда между растворяемым веществом (твердая фаза) и находящимися в растворе ионами того же ве-

щества устанавливается равновесие. Это равновесие называется гетерогенным равновесием. Например, после внесения в воду плохо растворимого хлорида серебра AgCl, установилось равновесие и получен насыщенный раствор. Запишем уравнение гетерогенного равновесия:

$$AgCl_{(K)} \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

насыщ. р - р

Данное равновесие можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl_{(K)}]}$$

При данной температуре концентрация хлорида серебра есть величина постоянная. Если  $K_{\text{равн.}}$  и  $[AgCl_{(\kappa)}]$ при данной температуре имеют постоянные значения, то и их произведение  $K_{\text{равн.}} \cdot [AgCl_{(\kappa)}]$ - тоже постоянная величина. Следовательно, можно записать:

$$K_{\text{pabh}} \cdot [AgCl_{(K)}] = [Ag^+][Cl^-] = \text{const}$$

Новая константа называется *произведением раствори- мости (ПР)*. Запишем выражение ПР для хлорида серебра:

$$\Pi P = [Ag^+][Cl^-].$$

Произведением растворимости называется произведение равновесных концентраций ионов в насыщенном растворе над осадком малорастворимого электролита в степени, отвечающей числу этих ионов, возникающих при переходе данного соединения в раствор.

Например, для малорастворимого соединения фторид кальция  $CaF_2$  запишем уравнение гетерогенного равновесия:

$$CaF_{2(\kappa)} \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^{-}$$

насыщ.р-р

Тогда выражение ПР имеет вид:

$$\Pi P_{(CaF_2)} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2.$$

Из справочников по химии можно узнать, что ПР при данной температуре величина постоянная (см. табл. 5).

### 7.2. Насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные растворы с точки зрения теории произведения растворимости

Введем понятие произведения концентраций (ПК). Произведение концентраций (ПК) ионов — это произведение неравновесных концентраций ионов (зависит от условий задачи), отвечающих числу ионов, которые образуются при диссоциации соединения в растворе.

Например, уравнение гетерогенного равновесия для фосфата кальция  $Ca_3(PO_4)_2$ :

$$Ca_3(PO_4)_{2(K)} \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

Выражение ПР для этого соединения:

$$\Pi P = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2.$$

Выражение ПК:

$$\Pi K = C_{Ca^{2+}}^3 \cdot C_{PO_4^{3-}}^2.$$

 ${\rm C_{Ca^{2^+}}}$  или  ${\rm C_{PO_4^{3^-}}}$  - молярные неравновесные концентрации ионов, которые зависят от условий задачи.

С точки зрения теории ПР все растворы делятся на насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные.

Раствор, в котором произведение концентраций ионов равно ПР, называется *насыщенным* (ПК = ПР). В данном случае наблюдается равновесие: осадок  $\leftrightarrow$  насыщенный раствор.

Раствор, в котором произведение концентраций ионов меньше величины ПР, называется *ненасыщенным* (ПК < ПР). В этом случае осадка не будет.

Раствор, в котором произведение концентраций ионов больше величины ПР, называется *пересыщенным* (ПК > ПР). В растворе будет образовываться осадок этого соединения, т.к. пересыщенный раствор неустойчив, быстро переходит в насыщенный, что и приводит к образованию осадка. Образованию осадков способствует понижение температуры, т.к. снижается величина ПР и раствор оказывается пересыщенным.

Условием образования осадка является превышение произведения концентрации ионов ПК малорастворимого силь-

ного электролита над величиной ПР. Зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление гетерогенного процесса. Если ПК> ПР (раствор пересыщенный), то произойдет образование твердой фазы, т.е. осадка. Выпадение осадка продолжается до тех пор, пока раствор не станет насыщенным. В процессе образования осадка можно выделить три стадии:

- 1) возникновение зародышей (центров) кристаллизации;
- 2) рост кристаллов из зародышей;
- 3) агрегация кристаллов с образованием поликристаллического осадка. Эти стадии протекают с разной скоростью. Стадией лимитирующей скорость гетерогенного процесса является самая медленная реакция образования центров кристаллизации. Поэтому при достижении условия: ПК> ПР не всегда сразуже образуется осадок. Эта стадия может требовать для своего завершения нескольких часов, а то и суток. В некоторых случаях кристаллизация малорастворимого электролита, ограничивается только возникновением его микрокристаллов, которые стабилизируются, и при этом образуется лиофобный коллоидный ультрамикрогетерогенный раствор (см. раздел 9.2).

# 7.3. Практическое применение ПР. Растворимость веществ

Если известно произведение растворимости, его можно использовать для вычисления растворимости вещества при заданной температуре. Чем меньше величина ПР, тем труднее растворим электролит.

Введем понятие растворимости. Обозначим ее через S (моль/л).

Растворимость — S — это молярная концентрация в насыщенном растворе, она показывает, сколько моль данного вещества растворяется в 1 л воды.

Растворимость также принято выражать в г/л:

 $S(\Gamma/\pi) = S(MOЛЬ/\pi) \cdot M,$ 

где M — молярная масса вещества в г/моль.

Произведение растворимости плохо растворимого соединения можно вычислить по данным его растворимости в моль/л.

#### 7.4. Условия растворения осадков

Осадок растворяется, если гетерогенное равновесие смещается вправо, при этом насыщенный раствор переходит в ненасыщенный путем связывания одного из ионов труднорастворимого электролита в более прочные частицы:

- слабый электролит;
- менее растворимое вещество, ПР которого меньше;
- *2a3*;
- комплексный ион.

Кроме того, на растворение осадков влияет температура. С ростом температуры возрастает и величина ПР. Раствор оказывается ненасыщенным (при высокой температуре), т.е. выполняется неравенство  $\Pi P > \Pi K$ .

**Пример 1**. Объяснить с точки зрения теории ПР, почему гидроксид меди (I) растворяется при добавлении аммиака?

Ионы  ${\rm Ag}^+, {\rm Cu}^{2+}, {\rm Cu}^+$  образуют аммиачные комплексы общей формулы  ${\rm [Me}^{n+}({\rm NH}_3)_{2n}{\rm ]}^{n+}$ , где n- заряд иона.

Схема поведения осадка:

$$CuOH_{(x)} \leftarrow Cu^{+} + OH^{-}$$
 $Hacum.p-p$ 
 $2NH_{3} \cdot H_{2}O \leftarrow 2NH_{4}^{+} + 2OH^{-}$ 

Ионы  ${\rm Cu}^+$ и молекулы  ${\rm NH}_3$  образуют комплексный ион:  $\left[{\rm Cu}({\rm NH}_3)_2\right]^+$ .

Запишем уравнение реакции:

$$\text{Cu(OH)}_{(\kappa)} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu(NH}_3)_2]\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Ионы насыщенного раствора связываются в прочные комплексные соединения, гетерогенное равновесие смещается вправо. Осадок CuOH растворяется в аммиаке.

**Пример 2**. Будет ли гидроксид алюминия растворяться в минеральных кислотах и щелочах?

Амфотерные гидроксиды металлов, такие как  ${\rm Zn}({\rm OH})_2,\ {\rm Be}({\rm OH})_2,\ {\rm Pb}({\rm OH})_2,$ 

 $Sn(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$  и др., растворяются в щелочах (ЭОН) с образованием гидрокомплексов общей формулы  $\Theta_n^+[Me^{n+}(OH)_{2n}]^{n-}$ , где n- заряд иона металла, соединения которого амфотерны;  $\Theta^+$  ион металла образующего щелочь (например,  $Na^+, K^+$ ).  $Al(OH)_3$  будет растворяться в щелочах, например, в NaOH.

Схема поведения осадка:

Ионы  $A1^{3+}$  и  $OH^{-}$  образуют комплексный ион  $[Al(OH)_{6}]^{3-}$ .

Запишем уравнение реакции:

$$Al(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$$
.

Ионы насыщенного раствора связываются в прочное комплексное соединение, гетерогенное равновесие смещается вправо. Осадок  $Al(OH)_3$  растворяется в щелочи.

 ${\rm Al}({\rm OH})_3$  будет растворяться в минеральных (неорганических) кислотах, например, в HC1. Схема поведения осадка:

$$A1(OH)_{3(x)} \longleftrightarrow A1^{3+} + 3OH$$
 $Hachin_{p}p$ 
 $3HC1 \longrightarrow 3H^{+} + 3C1^{-}$ 

Уравнение реакции:  $A1(OH)_3 + 3HC1 \rightarrow A1C1_3 + 3H_2O$ . Ионы насыщенного раствора связываются с образованием слабого электролита — воды, гетерогенное равновесие смещается вправо. Осадок  $A1(OH)_3$  растворяется в соляной кислоте.

**Пример 3**. Объяснить причину растворения хлорида свинца ( $\Pi$ ) в растворе иодида калия.

Схема поведения осадка:

 ${
m PbJ_2}$  — малорастворимое соединение. Осадок  ${
m PbCl_2}$  будет растворяться, если при этом образуется еще менее растворимый осадок, ПР которого меньше. Воспользуемся справочными данными (приложение таблица 5):

$$\Pi P_{PbCl_2} = 1, 6 \cdot 10^{-5}; \quad \Pi P_{PbJ_2} = 8, 3 \cdot 10^{-9}; \quad \Pi P_{PbJ_2} < \Pi P_{PbCl_2}.$$

РьЈ2 менее растворимое вещество. Уравнение реакции:

$$PbCl_{2(\kappa)} + 2KJ \rightarrow PbJ_{2(\kappa)} + 2KC1$$
 бел.осадок желт.осадок

Ионы насыщенного раствора связываются с образованием малорастворимого соединения, ПР которого меньше, гетерогенное равновесие смещается вправо. Осадок  $PbCl_2$  переходит в осадок  $PbJ_2$ .

**Пример 4**. Будет ли растворяться осадок оксалата кальция  $CaC_2O_4$  а) в соляной HC1 и б) в уксусной  $CH_3COOH$  кислотах?

а) Схема поведения осадка:

$$\begin{array}{c} \operatorname{CaC_2O_{4(x)}} & \longleftrightarrow & \operatorname{Ca}^{2^+} + \operatorname{C_2O_4^{2^-}} \\ \operatorname{2HC1} & \longleftrightarrow & \operatorname{2H}^+ + \operatorname{2C1}^- \end{array}$$

Уравнение реакции:  $CaC_2O_4 + 2HC1 \rightarrow CaC1_2 + H_2C_2O_4$ .

Ионы насыщенного раствора связываются в молекул слабого электролита щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ , гетерогенное равновесие смещается вправо. Осадок  $CaC_2O_4$  растворяется в соляной кислоте.

б) Схема поведения осадка:

$$CaC_2O_{4(\kappa)} \longleftrightarrow Ca^{2+}_{\underset{\text{насыш,p-p}}{\longleftarrow}} + C_2O_4^{2-}$$

 $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ .

Осадок будет растворяться, если образуется более слабый электролит. Оценить силу электролита можно с помощью константы ионизации. Выпишем из приложения константы ионизации (таблица 3):

$$K_{CH_3COOH} = 1.8 \cdot 10^{-5}; \quad K_{H_2C_2O_4}^1 = 5.9 \cdot 10^{-2}; \quad K_{H_2C_2O_4}^1 > K_{CH_3COOH}.$$

Уксусная кислота более слабая. Она не может вытеснить более сильную щавелевую кислоту из ее соли. Гетерогенное равновесие не нарушается, осадок  ${\rm CaC_2O_4}$  в уксусной кислоте не растворяется.

# Повышение растворимости осадка в присутствии посторонних ионов

Опыт показывает, что не только соли с одноименным ионом, но и соли, которые не имеют такого иона, влияют на растворимость электролитов. Однако при этом растворимость обычно повышается. Описанное явление называется "солевым эффектом". Например, растворимость  $PbSO_4$  в присутствии  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  и других солей повышается, и при этом тем больше, чем больше концентрация соответствующей соли.

Поскольку с KNO $_3$  или NaNO $_3$  не вводятся ионы, которые связывали бы  $Pb^{2+}$  или  $SO_4^{2-}$  повышение растворимости  $PbSO_4$  нельзя объяснить с позиций правила произведения растворимости в его упрощенной форме  $\Pi P_{PbSO4} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$ .

Но это повышение легко объясняется, если выходить из активных концентраций сильного малорастворимого электролита в растворе. Более точное уравнение для выражения ПР:

$$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{Pb^2} \cdot f_{SO_4^{2-}} = \Pi P_{PbSO_4},$$

которое можно выразить иначе

$$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = \frac{\Pi P_{PbSO_4}}{f_{Pb^2} \cdot f_{SO_4^{2-}}}.$$

Величина ПР<sub>PbSO4</sub> в данном уравнении строго постоянная. Коэффициенты активности  $f_{Pb}^{2+}$  и  $f_{SO4}^{2-}$  при введении в раствор каких-нибудь ионов обычно уменьшаются вследствие возрастания ионной силы раствора (см. раздел 4.3). Поэтому произведение [Pb<sup>2+</sup>]×[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], а соответственно, и растворимость сульфата свинца должны увеличиваться.

# 7.5. Совмещенные равновесия и конкурирующие процессы разных типов

В реальных системах редко приходится сталкиваться со случаями, когда имеет место только одно гетерогенное равновесие. Равновесия (процессы), в которых принимают участие конкурирующие между собой частицы, называются совмещенными равновесиями. Различают:

- *Однотипные конкурирующие равновесия* в которых конкурирующие между собой частицы принимают участие в однотипных процессах
- *Конкурирующие равновесия разных типов*, когда конкурирующие между собой частицы принимают участие в разнотипных процессах.

Расчет константы совмещенного равновесия на основе частных констант конкурирующих процессов и прогнозирование направления конкурирующих процессов различных типов.

Преобладание того или иного процесса определяется общей константой совмещенного равновесия, которая равна отношению произведения констант диссоциативного типа (т. е. ПР, К ионизации, К нестойкости комплекса) веществ, стоящих в левой части уравнения, к произведению констант диссоциативного типа веществ, стоящих в правой части уравнения. При наличии стехиометрических коэффициентов, константы возводятся в степени, равные этим коэффициентам. Константа равновесия (см.раздел 3.2.) показывает степень превращения исходных веществ в продукты. Если в состоянии рав-

новесия преобладают продукты, константа равновесия имеет значение больше 1  $K_{\text{равн}}>1$ , равновесие смещено вправо, в сторону прямой реакции. И наоборот, если в состоянии равновесия преобладают исходные вещества, константа равновесия имеет значение меньше 1  $K_{\text{равн}}<1$ , равновесие смещено влево, в сторону обратной реакции. С точки зрения термодинамики при значениях  $\Delta G^0$ , находящихся в диапазоне от -30кДж/моль до 30кДж/моль при изменении концентрации возможно изменение знака  $\Delta G^0$  с минуса на плюс и наоборот. Такие реакции являются обратимыми. Им соответствуют значения  $K_{\text{равн}}$ , находящиеся в диапазоне от  $10^{-5}$  до  $10^5$ . Значения констант, выходящие за пределы этого диапазона, соответствуют практически необратимым реакциям. Реакции с  $K_{\text{равн}}>1\cdot10^5$ , протекают только в прямом направлении, а реакции с  $K_{\text{равн}}<1\cdot10^{-5}$  идут только в обратном направлении.

# Примеры однотипных конкурирующих равновесий: Растворение осадка с образованием другого осадка

Запишем молекулярное уравнение реакции

 $PbCl_{2(\kappa)} + 2KI \rightleftarrows PbI_{2(\kappa)} + 2KCl$ 

Запишем полное ионное уравнение

 $PbCI_{2(K)} + 2K^{+} + 2I^{-} \rightleftharpoons PbI_{2(K)} + 2K^{+} + 2CI^{-}$ 

Запишем сокращенное ионное уравнение

$$PbCl_{2(\kappa)} + 2\Gamma \rightleftarrows PbI_{2(\kappa)} + 2Cl^{-}(1)$$

Исходя из определения константы совмещенного равновесия, можно сразу записать, чему будет она будет равна. Это будет отношение ПР осадка в левой части уравнения к ПР осадка в правой части уравнения.

$$K_{\text{равн}} = \Pi P(PbCl_2)/\Pi P(PbI_2)$$

Для того, чтобы вывести константу совмещенного равновесия запишем константу равновесия данной реакции по закону действующих масс (в числителе стоят равновесные концентрации продуктов, в знаменателе равновесные концентрации исходных веществ, возведенные в степень стехиометрических коэффициентов, см. раздел 3.2.). Концентрация твердых веществ считается величиной постоянной и в константу равновесия не пишется. Пишем только концентрации ионов.

 $K_{\text{равн}} = [Cl^-]^2/[\Gamma]^2$ . Далее домножим и поделим на концентрацию конкурирующего иона  $[Pb^{2+}]$   $K_{\text{равн}} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2/[Pb^{2+}][\Gamma]^2$ . В числителе и знаменателе

 $K_{\text{равн}}=[Pb^{2+}][Cl^{-}]^{2}/[Pb^{2+}][\Gamma]^{2}$ . В числителе и знаменателе получились ПР для солей соответственно из левой и правой частей уравнения (1)

$$K_{\text{pabh}} = \Pi P(PbCl_2)/\Pi P(PbI_2) = 2,4 \cdot 10^{-4}/8,7 \cdot 10^{-9} = 2,7 \cdot 10^4$$

 $\mathbf{K}_{\text{рави}}^{\text{рави}} > 1$ , близка к  $1\cdot 10^5$ , осадок  $\text{PbCI}_2$  раствориться при добавлении избытка раствора КІ. Происходит конкуренция за общий ион  $\text{Pb}^{2+}$ . «Выигрывает» тот малорастворимый электролит, который имеет меньшее значение ПР.

Присутствие в биологических жидкостях большого числа ионов приводит к тому, что одновременно могут образовываться несколько малорастворимых электролитов. В общем случае катион  $M^+$  может образовывать два малорастворимых электролита с анионами  $A^-$  и  $B^-$ : МА и МВ. При ПР(МА) = ПР(МВ) и равных исходных концентрациях  $A^-$  и  $B^-$  будет происходить одновременное образование МА и МВ в равных количествах. При ПР (МА) > ПР(МВ) и сопоставимых концентрациях анионов происходит преимущественное образование МВ. Отсюда следует, что чем меньше ПР , тем раньше (т.е. при меньшей концентрации) начнет выпадать осадок.

Сравнение значений ПР возможно, если электролиты дают при диссоциации одинаковое число ионов. Например: **a)** AgI, AgCl; **6)** CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>; **B)** Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; **r)** PbCl<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, **д)** Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Конкурирующие равновесия разных типов:

- А) равновесие с образованием комплексных соединений;
  - Б) кислотно-основное равновесие;
- **А)** Влияние равновесия с образованием комплексного соединения на гетерогенное равновесие. Чем прочнее образуется комплексное соединение, т.е.чем меньше  $K_{\text{нест.}}$  (см. раздел 10.3.), тем больше будет сдвинуто равновесие в сторону образования комплекса, т.е. растворения осадка.

$$AgCl_{(K)} \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$
 (насыщ p-p)  $\Pi P_{(AgCl)} = 1,6 \cdot 10^{-10}$   $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$   $K_{Hect,[Ag(NH3)_2]^+} = [Ag^+]^- [NH_3]^2 / [[Ag(NH_3)_2]^+] = 5,89\cdot 10^{-8}$ 

Запишем молекулярное уравнение реакции

 $AgCl_{kp} \downarrow + 2NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2] Cl$ 

Запишем сокращенное ионное уравнение

$$AgCl_{KD} \downarrow + 2NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+_{D-D} + Cl^- (2)$$

Исходя из определения константы совмещенного равновесия, можно сразу записать, чему будет она будет равна. Это будет отношение ПР осадка левой части уравнения к К  $_{\rm нест}$  комплексного иона в правой части уравнения.

$$K_{pabh} = \Pi P(AgCl) / K_{Hect.[Ag(NH3)2]+}$$

Для того, чтобы вывести константу совмещенного равновесия запишем константу равновесия данной реакции по закону действующих масс (в числителе стоят равновесные концентрации продуктов, в знаменателе равновесные концентрации исходных веществ, возведенные в степень стехиометрических коэффициентов). Концентрация твердых веществ считается величиной постоянной и в константу равновесия не пишется. Пишем только концентрации ионов и молекул аммиака.

 $K_{\text{равн}} = [[Ag(NH_3)_2]^+] \cdot [Cl^-] / [NH_3]^2$ . Далее домножим и поделим на концентрацию конкурирующего иона  $[Ag^+]$ 

Кравн =  $[[Ag(NH_3)_2]^+]$   $[Cl^-]$   $[Ag^+]/[NH_3]^2[Ag^+]$ 

В числителе

 $\Pi P(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$ 

В знаменателе

$$\begin{array}{c} K_{\text{Hect.}[Ag(NH3)2]^{+}} = [Ag^{+}]^{\cdot} [NH_{3}]^{2} / \left[ [Ag(NH_{3})_{2}]^{+} \right] \\ K_{\text{равн}} = \Pi P(AgCl) / K_{\text{Hect.}[Ag(NH3)2]^{+}} = 1,6 \cdot 10^{-10} / 5,89 \cdot 10^{-8} = 2,6 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

 $K_{\text{равн}} < 1$ , но при этом  $K_{\text{равн}} > 1 \cdot 10^{-5}$ , если через насыщенный раствор AgCl пропустить **избыток** аммиака , то это вызовет образование комплексного иона  $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$  и осадок AgCl раствориться. Конкуренция за ион  $Ag^+$ .

**Б)** Влияние кислотно-основного равновесия на гетерогенное равновесие. Растворимость труднорастворимых солей, образованных анионами слабых кислот, значительно зависит от рН раствора. Это обусловлено возникающими конкурирующими процессами за анион слабой кислоты между ионом металла и  $H^+$ . При определенном значении рН может произойти полное растворение осадка.

**Пример1.** Оксалат кальция растворяется в соляной кислоте.

1. Охарактеризуем константами диссоциативного типа все вещества, участвующие в равновесии оксалата кальция и щавелевую кислоту:

$$CaC_2O_{4(k)} \leftrightarrow Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$
 (насыщ p-p);   
  $\Pi P(CaC_2O_4) = 2.3 \cdot 10^{-9}$ 

Щавелевая кислота является двухосновной кислотой, диссоциирует в две ступени и каждая ступень характеризуется своей константой ионизации:

Характеризуется произведением двух констант ионизации:

$$K_{1(H2C2O4)} \cdot K_{2(H2C2O4)} = [H^{+}]^{2} \cdot [C_{2}O_{4}^{2}]/[H_{2}C_{2}O_{4}]$$

2. Запишем уравнения реакций взаимодействия оксалата кальция с соляной кислотой в молекулярном виде

$$CaC_2O_{4(\kappa)} + 2HCl \rightleftarrows CaCl_2 + H_2C_2O_4$$

Запишем полное ионное уравнение

$$CaC_2O_{4(\kappa)} + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows Ca^{2+} + 2Cl^- + H_2C_2O_4$$

Запишем сокращенное ионное уравнение

$$CaC_2O_{4(\kappa)} + 2H^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + H_2C_2O_4$$
 (3)

Запишем константу совмещенного равновесия исходя из ее определения

$$K_{\text{равн}} = \Pi P(CaC_2O_4) / K_{1(H2C2O4)} \cdot K_{2(H2C2O4)}$$

3. Выведем и рассчитаем общую константу совмещенного равновесия для реакции(3)

$$K_{\text{равн}} = [HC_2O_4^-] \cdot [Ca^{2+}] / [H^+]^2$$

Далее домножим и поделим на концентрацию конкурирующего иона [  ${\rm C_2O_4^{2\text{--}}}$ ]

$$\begin{array}{l} K_{\text{равн}} = \left[ \begin{array}{ccc} HC_2O_4^- \right] \cdot \left[ \begin{array}{ccc} Ca^{2+} \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{ccc} C_2O_4^{2-} \right] / \left[ \begin{array}{ccc} H^+ \right]^2 \cdot \left[ \begin{array}{ccc} C_2O_4^2 \right] = \\ \Pi P(CaC_2O_4) \ / \ K_{1(H2C2O4)} \cdot \ K_{2(H2C2O4)} = 2,3 \cdot 10^{-9} / \ 5,4 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} \\ = 7,7 \cdot \ 10^{-4} \end{array}$$

 $K_{\text{равн}}$ < 1 близка к  $1\cdot 10^{-5}$  такие реакции в стандартных условиях не идут, поэтому в физиологических условиях почка образует нерастворимый оксалат кальция. Но оксалат кальция можно растворить in vitro в растворе соляной кислоты большой концентрации.

**Пример 2.**Оксалат кальция не растворяется в уксусной кислоте

1. Охарактеризуем константами диссоциативного типа все вещества, участвующие в равновесии оксалат кальция, щавелевую кислоту и уксусную кислоту:

$$CaC_2O_{4(K)} \leftrightarrow Ca^{2+} + C_2O_4^{\ 2-}$$
 (насыщ p-p);   
  $\Pi P(CaC_2O_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$    
  $I.H_2C_2O_4 \leftrightarrow H^+ + HC_2O_4^-$ ;  $K_1(H_2C_2O_4) = 5,4 \cdot 10^{-2}$    
  $II. HC_2O_4^- \leftrightarrow H^+ + C_2O_4^{\ 2-}$ ;  $K_2(H_2C_2O_4) = 5,4 \cdot 10^{-5}$    
 Суммарное уравнение ионизации:   
  $H_2C_2O_4 \leftrightarrow 2H^+ + C_2O_4^{\ 2-}$ ;

Характеризуется произведением двух констант ионизации:

$$\begin{split} &K_{1(\text{H2C2O4})} \cdot K_{2(\text{H2C2O4})} = [\text{ H}^+]^2 \cdot [\text{ C}_2\text{O}_4^{2^-}]/[\text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \\ &\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-; \\ &K_{(\text{CH3COOH})} = [\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}]/[\text{ CH}_3\text{COOH}] = 1,74 \cdot 10^{-5} \end{split}$$

2. Запишем уравнения реакций взаимодействия оксалата кальция с уксусной кислотой.

$$CaC_2O_{4(\kappa)} + 2CH_3COOH \rightleftarrows Ca(CH_3COO)_2 + H_2C_2O_4$$
  
 $CaC_2O_{4(\kappa)} + 2CH_3COOH \rightleftarrows Ca^{2+} + 2 CH_3COO^- + H_2C_2O_4$ 

3. Запишем общую константу совмещенного равновесия для реакции исходя из определения. Учтем, что уксусная кислота в уравнение входит с коэффициентом 2. Значит, ее константу нужно возвести в квадрат

$$K_{\text{равн}} = \Pi P_{\text{(CaC2O4)}} K^2_{\text{(CH3COOH })} / K_{1(\text{H2C2O4})} \cdot K_{2(\text{H2C2O4})} = 2,3 \cdot 10^{-9} \cdot (1,74 \cdot 10^{-5})^2 / 5,4 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} = 2,4 \cdot 10^{-13}$$

 $K_{\text{равн}} < 1$  и  $K_{\text{равн}} < 1 \cdot 10^{-5}$  оксалат кальция в уксусной кислоте не растворяется, равновесие невозможно протекает только обратная реакция.

В примерах 1 и 2 совмещаются протолитические и гетерогенные равновесия; объектом конкуренции является оксалатион  $C_2O_4^{2-}$ ; конкурирующие частицы ионы кальция  $C_4^{2-}$  и  $C_4^{2-}$ 

#### ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ VII ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ (ПР)

Выберите один правильный ответ

- 1. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ ТРУДНО РАСТВОРИМОЙ СОЛИ Ва<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ХАРАКТЕРИЗУЕТ УРАВНЕНИЕ
  - $Ba_3(PO_4)_2 \rightarrow 3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-};$
  - 2)  $Ba_3(PO_4)_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + PO_4^{3-}$ ;
  - 3)  $\operatorname{Ba}_{3}(\operatorname{PO}_{4})_{2(\kappa)} \longleftrightarrow 3\operatorname{Ba}^{2+} + 2\operatorname{PO}_{4}^{3-};$

насыщ.р-р

- 4)  $Ba_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-}$ .
- 2. ТЕОРИЯ ПР НЕ ПРИМЕНИМА ДЛЯ СОЕДИНЕНИЯ

  - 1) AgJ 2) AgF
- 3) AgCl
- 4) AgBr
- 3. ПР А1(ОН)<sub>3</sub> РАССЧИТЫВАЕТСЯ ПО УРАВНЕНИЮ:
  - 1)  $\Pi P = [A1^{3+}] \cdot [OH^{-1}]^3$

  - 2) ΠΡ = [A1<sup>3+</sup>]·3[OH<sup>2</sup>]
     3) ΠΡ = [A1]<sup>3+</sup> + 3[OH]<sup>2</sup>
  - 4)  $\Pi P = [A1^{3+}] + [OH^{-1}]^{3}$
- 4. ТЕОРИЯ ПР СПРАВЕДЛИВА ДЛЯ

  - 1)  $Ba(OH)_2$  2)  $Ba(NO_3)_2$  3)  $BaCl_2$  4)  $BaSO_4$

- СОЛИ Нg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> МОЖНО РАССЧИТАТЬ 5. ПP ПО ВЫРАЖЕНИЮ
  - 1)  $\Pi P = [Hg^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$ ;
  - 2)  $\Pi P = [3Hg^{2+}] \cdot [2PO_4^{3-}];$
  - 3)  $\Pi P = 3[Hg^{2+}] + 2[PO_4^{3-}];$
  - 4)  $\Pi P = [Hg^{2+}]^3 + [PO_4^{3-}]^2$ .
- ОСАДКА CaSO<sub>4</sub> BO3МОЖНО 6. ОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЗНАЧЕНИИ ПК
- 1)  $6 \cdot 10^{-7}$  2)  $5 \cdot 10^{-3}$  3)  $5.5 \cdot 10^{-8}$  4)  $3.2 \cdot 10^{-6}$

1) насыщенным					
2) ненасыщенным					
3) пересыщенным					
4) концентрированным					
t) kongempipobamibisi					
8. РАСТВОР ИОДИДА СВИНЦА ЯВЛЯЕТСЯ ПРИ					
$C_{Pb^{2+}} = 1.5 \cdot 10^{-3}; \ C_{J^{-}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} - \text{ион}/\text{ л.} \ \PiP_{PbJ_2} = 1.4 \cdot 10^{-8}.$					
1) насыщенным					
2) ненасыщенным					
3) пересыщенным					
4) концентрированным					
* *					
9. ПК РАСТВОРА ФОСФАТА СВИНЦА ИМЕЕТ ЗНАЧЕНИЕ, ЕСЛИ					
$C_{Pb^{2+}}^{}=10^{-7}$ моль — ион / л; $C_{PO_4^{3-}}^{}=10^{-9}$ моль — ион / л?					
$C_{Pb^{2+}} = 10^{-100} \text{ Mod B} \text{ Fior 7 Ji},  C_{PO_4^{3-}} = 10^{-100} \text{ Mod B} \text{ Fior 7 Ji}.$					
1) $10^{-16}$ 2) $10^{-30}$ 3) $10^{-25}$ 4) $10^{-39}$					
10. СМЕШАНЫ РАВНЫЕ ОБЪЕМЫ СаС1 2 0,001 МОЛЬ/Л					
РАСТВОРА И 0,02 МОЛЬ/Л Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> РАСТВОРА.					
ЗНАЧЕНИЕ ПК РАВНО					
1) $5 \cdot 10^{-6}$ 2) $2 \cdot 10^{-4}$ 3) $2 \cdot 10^{-5}$ 4) $1 \cdot 10^{-5}$					
11. ПК ТРУДНОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ AgCI ПРИ СМЕШЕ-					
НИИ 10 МЛ 0,01 МОЛЬ/Л РАСТВОРА AgNO <sub>3</sub> И 5 МЛ 0,1					
МОЛЬ/Л РАСТВОРА КСІ РАВНО					
1) $1 \cdot 10^{-3}$ 2) $2.5 \cdot 10^{-4}$ 3) $2.2 \cdot 10^{-4}$ 4) $1.5 \cdot 10^{-3}$					

7 PACTROP B KOTOPOM TIK < TIP SIBILISETCS:

ЩЕННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ СОЛИ Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> PABHA  $\Pi P_{Ag_2CrO_4} = 1,9 \cdot 10^{-12}$ 1)  $1,4 \cdot 10^{-6}$  2)  $7,4 \cdot 10^{-5}$  3)  $1,9 \cdot 10^{-6}$  4)  $1,5 \cdot 10^{-4}$ 

12. КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ Ag<sup>+</sup> (МОЛЬ-ИОН/Л) В НАСЫ-

РАСТВОРЕ FeS РАВНА $6\cdot 10^{-10}$ моль — ион / л . ЗНАЧЕНИЕ ПР
1) $1,2\cdot 10^{-9}$ 2) $2,4\cdot 10^{-5}$ 3) $6\cdot 10^{-20}$ 4) $3,6\cdot 10^{-19}$
14. КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ $Ca^{2+}$ ВЫШЕ НАД ОСАДКОМ 1) $CaF_2$ 2) $CaC_2O_4$ 3) $CaCO_3$ 4) $CaSO_4$
15. РАСТВОРИМОСТЬ CdS МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ВЫРАЖЕНИЮ
1) $\sqrt[3]{\frac{\Pi P}{4}}$ 2) $\sqrt{\Pi P}$
3) $\sqrt[4]{\frac{\Pi P}{27}}$ 4) $\sqrt[5]{\frac{\Pi P}{108}}$
16. МЕНЕЕ РАСТВОРИМО СОЕДИНЕНИЕ
1) $BaCO_3$ ; 2) $CoCO_3$ ; 3) $MgCO_3$ ; 4) $PbCO_3$ .
17. РАСТВОРИМОСТЬ $Ag_2S$ В ВОДЕ СОСТАВЛЯЕТ
$1,08 \cdot 10^{-7}$ моль/л. ЗНАЧЕНИЕ ПР СУЛЬФИДА СЕРЕБРА
РАВНО
1) $1,16 \cdot 10^{-34}$ ; 2) $1,25 \cdot 10^{-17}$ ; 3) $5 \cdot 10^{-21}$ ; 4) $3,3 \cdot 10^{-9}$ .
18. ВЕЛИЧИНА ПР ГИДРОКСИДА ХРОМА (III), ВЫРА- ЖЕННАЯ ЧЕРЕЗ РАСТВОРИМОСТЬ S (МОЛЬ/Л) ЭТОГО ГИДРОКСИДА
1) $\Pi P = 27S^4$ ; 2) $\Pi P = S^2$ ; 3) $\Pi P = 4S^3$ ; 4) $\Pi P = 108S^5$ .
19. РАСТВОРЕНИЕ ОСАДКА ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ ВОЗМОЖНО В КИСЛОТЕ

13. КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ Fe<sup>2+</sup> В НАСЫЩЕННОМ

1) CH<sub>3</sub>COOH; 2) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH; 3) HNO<sub>3</sub>; 4) HCOOH

20. РАСТВОРЕНИЕ  ${\rm PbJ_2}$  ПРОИЗОЙДЕТ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ 1) NaCl 2)  ${\rm Na_2CO_3};$  3) NaJ 4)  ${\rm Pb(NO_3)_2}.$ 

- 21. РАСТВОРЕНИЕ ОСАДКА CaSO<sub>4</sub> НЕ ПРОИЗОЙДЕТ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ

  - 1)  $K_2CO_3$ ; 2)  $Ca(NO_3)_2$ ;
  - 3)  $Na_2C_2O_4$ ; 4) KF.
- 22. ОСАДОК ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ Ni(OH)<sub>2</sub> РАСТВО-РИТСЯ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ РАСТВОРА
  - 1) NaOH

2)  $Ni(NO_3)_2$ ;

3) HCl

- 4) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- 23. БУДЕТ ЛИ ОСАДОК ИОДИДА СЕРЕБРА РАСТВОРЯТЬСЯ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ
  - 1) Heт, Kp>1
- 2) Het, Kp <1

3) Да, Kp<1

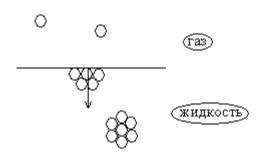
4) Да, Kp>1

# Ответы к тесту на стр. 238

Тестовые задания для самоконтроля по теме VII на стр. 303 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме VII на стр. 313

#### ТЕМА VIII. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

8.1. Поверхностное натяжение: физический смысл, факторы, от которых зависит о



Рассмотрим границу раздела жидкость – газ. Молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, испытывают неодинаковое воздействие со стороны молекул жидкости и газа. Молекулы, находящиеся внутри жидкости, окружены со всех сторон подобными. Силы, действующие на них со всех сторон, одинаковы, и равнодействующая этих сил равна нулю.

Силы межмолекулярного взаимодействия молекул жидкости, расположенных на поверхности, не скомпенсированы, их равнодействующая не равна нулю и направлена вглубь жидкости. Таким образом, энергия молекул на поверхности раздела фаз выше, чем у молекул внутри фазы. В результате возникает поверхностный слой с избыточной свободной поверхностной энергией F.

Свободная поверхностная энергия зависит от числа частиц на границе раздела и поэтому прямопропорциональна площади поверхности раздела фаз и удельной свободной поверхностной энергии ( $\sigma$ ):  $F = \sigma \cdot S$ ,

- S площадь поверхности раздела фаз,  $M^2$ ,  $cM^2$ ;
- $\sigma$  удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) это избыточная энергия молекул единицы площади поверхности,  $\mathrm{Эрг/cm^2}$ ,  $\mathrm{Дж/m^2}$ .

Удельная свободная поверхностная энергия или поверхностное натяжение σ зависит от:

- -природы вещества;
- -температуры;
- -природы граничащих фаз;
- -наличия примесей.

Поверхностное натяжение существенно зависит:

1) от природы вещества и, в первую очередь, от полярности молекул — чем выше степень полярности молекул, тем активнее они взаимодействуют друг с другом, тем выше поверхностное натяжение.

$$\sigma_{H_2O} = 72,75~{\rm Эрг/cm}^2; \quad \sigma_{\rm этанола} = 22,75~{\rm Эрг/cm}^2; \ \sigma_{C_6H_{14}} = 18,01{\rm Эрг/cm}^2.$$

2) от температуры: с повышением температуры  $\sigma$  снижается, т.к. при увеличении температуры жидкость переходит в пар, а при температуре кипения исчезает различие между паром и жидкостью, выравнивается энергия межмолекулярного взаимодействия,  $\sigma$  становится равным нулю.

- 3) от природы молекул пограничных фаз:  $\sigma_{\text{ж-r}} \neq \sigma_{\text{ж-ж}}$ .
- 4) от наличия примесей.

Все вещества в зависимости от их влияния на поверхностное натяжение жидкости принято делить на три группы:

ПАВ – поверхностно-активные вещества – вещества, понижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз;

ПИАВ – поверхностно-инактивные вещества – вещества, повышающие поверхностное натяжение;

ПНВ – поверхностно-неактивные вещества, не изменяющие поверхностное натяжение (глицерин, сахароза).

Т.о. избыточную поверхностную энергию и о можно снизить двумя путями:

- 1) уменьшить площадь поверхности раздела фаз за счет: а) слияния более мелких частиц в более крупные; б) жидкость при отсутствии внешних сил всегда стремится принять форму шара, т.к. поверхность шара это наименьшая поверхность, ограничивающая объем;
- 2) уменьшить величину  $\sigma$  за счет дополнительного поглощения молекул постороннего вещества адсорбции. Факторы, от которых не зависит поверхностное натя-

жение:

- -площадь поверхности раздела. Т.к.  $\sigma$  удельная свободная поверхностная энергия, т.е. свободная поверхностная энергия единицы площади поверхности, она относится к единице площади и от самой площади не зависит;
  - -массы жидкости;
  - -объема жидкости;
  - -количества вещества жидкости.

# 8.2. Адсорбция на поверхности жидкости. Правило Дюкло-Траубе

Адсорбция — явление самопроизвольного накопления одного вещества на поверхности другого. Вещество, которое адсорбируется называется адсорбшивом; вещество, на поверхности которого происходит адсорбция — адсорбентом.

Адсорбция на поверхности жидкостей
На поверхности жидкостей могут адсорбироваться час-

тицы веществ, растворенных в жидкостях. Адсорбция сопрово-

ждает процесс растворения, влияя на распределение частичек растворенного вещества между поверхностными слоями растворителя и его внутренним объемом.

Адсорбцию на поверхности жидкости можно рассчитать по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT},$$

 $\Gamma$  - величина удельной адсорбции, моль/м<sup>2</sup>;

С - молярная концентрация, моль/м<sup>3</sup>;

 $d\sigma$  - изменение поверхностного натяжения, соответствующее изменению концентрации  $\Delta C$ ;

$$-\frac{d\sigma}{dC}$$
 - поверхностная активность.

Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение уменьшается  $\Delta$   $\sigma$  < 0, то его адсорбция  $\Gamma$  считается положительной ( $\Gamma$  > 0). Это означает, что концентрация вещества в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора.

Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение на границе раздела фаз увеличивается  $\Delta$   $\sigma$  > 0, то адсорбция считается отрицательной  $\Gamma$  < 0, это означает, что концентрация вещества в объеме раствора больше, чем в поверхностном слое.

# Адсорбция ПАВ

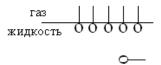
 $\overline{\Pi AB}$  — дифильные по природе вещества, имеют полярную (гидрофильную) и неполярную (гидрофобную) части.

Например, мыло: 
$$C_{17}H_{35}COONa$$

символ неполярной символ полярной части части

ПАВ – это положительно адсорбирующиеся вещества, к ним относятся: жиры, жирные кислоты, кетоны, спирты, холестерин, мыла и другие органические соединения. При растворении таких веществ в воде происходит положительная адсорбция, сопровождающаяся накоплением вещества в поверхност-

ном слое. Процесс выхода молекул этих веществ на поверхность очень выгоден, т.к. приводит к понижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Схема адсорбции ПАВ:

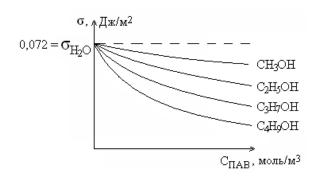


Способность вещества понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз называется поверхностной активностью  $-\frac{d\sigma}{dC}$  .

#### Правило Дюкло-Траубе

Величина поверхностной активности  $\Pi AB$  — членов одного гомологического ряда органических соединений зависит от длины углеводородного радикала: удлинение  $\Pi AB$  на одну группу — $CH_2$ — увеличивает поверхностную активность вещества в 3-3,5 раза.

Рассмотрим правило Дюкло-Траубе на примере четырех представителей гомологического ряда спиртов. Изотерма поверхностного натяжения:

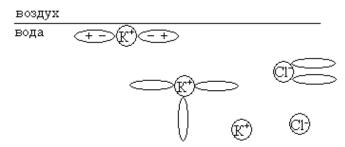


#### Адсорбция ПИАВ

По отношению к полярной воде такими веществами являются электролиты: неорганические кислоты, соли, щелочи.

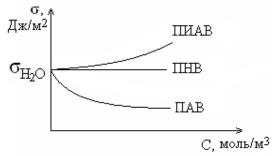
Растворение этих веществ увеличивает поверхностное натяжение, поэтому ПИАВ будут выталкиваться из поверхностного слоя внутрь адсорбента. Такую адсорбцию называют отрицательной. Например: растворение КС1 в воде сопровождается диссоциацией соли с последующей гидратацией образующихся ионов.

Схема адсорбции ПИАВ:



Выход ионов электролита в поверхностный слой приводит к повышению поверхностного натяжения на границе жидкость — воздух. Поэтому вещества, повышающие поверхностное натяжение не содержатся в поверхностном слое. Лишь значительное увеличение концентрации ПИАВ приводит к перемещению в поверхностный слой значительного количества растворенного вещества и значительным увеличением от.

Изотерма поверхностного натяжения — это зависимость поверхностного натяжения на границе жидкость — газ от концентрации растворенного в жидкости вещества при постоянной температуре.



#### 8.3. Адсорбция на твердых сорбентах

Характерной особенностью твердых сорбентов является их пористость. Поглощение веществ на твердой поверхности значительно выше, чем на жидкой, т.к. на твердых сорбентах идет поглощение не только в поверхностных слоях, но и во внутренних.

При рассмотрении адсорбции из раствора на твердом теле принято различать два случая:

- -адсорбцию неэлектролитов, когда адсорбируются молекулы адсорбтива - *молекулярная адсорбция*;
- -адсорбцию электролитов, когда избирательно адсорбируется один из ионов электролита *ионная адсорбция*.

#### 3.1. Молекулярная адсорбция из растворов

Адсорбция на твердых сорбентах описывается теорией Лэнгмюра, основные положения которой сводятся к следующему:

- -адсорбция происходит не на всей поверхности сорбента, а только на адсорбционных центрах вершинах неровностей и узких порах;
- каждый адсорбционный центр может удерживать только одну молекулу сорбируемого вещества, что приводит к образованию мономолекулярного слоя;
- -процесс адсорбции обратим и носит динамический характер, т.е. одновременно с адсорбцией происходит десорбция (удаление вещества с поверхностного слоя).

Лэнгмюром было предложено уравнение для расчета величины адсорбции на твердом сорбенте.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \, \frac{C}{C+B}\,$$
 - для адсорбции из растворов.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{P}{P+B}$$
 - для адсорбции газов.

 $\Gamma$  (моль/ $\Gamma$ , моль/ $M^2$ ) – величина адсорбции;

 $\Gamma_{\infty}$  — предельная адсорбция, соответствующая образованию насыщенного мономолекулярного слоя на поверхности сорбента;

C – концентрация поглощаемого вещества (сорбтива), моль/м<sup>3</sup>, моль/л;

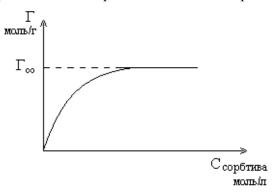
Р – парциальное давление газа;

В – константа сорбционного равновесия.

Уравнению Лэнгмюра соответствует изотерма адсорбции.

Изотерма – измерения проведены при постоянной температуре.

 $\Gamma_{\infty}$  - определяется экспериментально по изотерме Лэнгмюра.



Адсорбция на границе твердое тело — газ и твердое тело — раствор схожи по своей природе. Но при адсорбции из раствора явление сильно усложняется наличием третьего компонента — растворителя (среды), молекулы которого могут также адсорбироваться на поверхности адсорбента и, следовательно, являются конкурентами молекул адсорбтива. Т.о. адсорбция на границе раздела твердое тело — раствор — это адсорбция из смеси веществ, кроме того, необходимо учитывать взаимодействие молекул адсорбтива с молекулами растворителя.

Величина адсорбции зависит от следующих факторов:

- -природы сорбента;
- -природы сорбтива;
- -природы растворителя;
- -концентрации растворенного вещества описывается уравнением Лэнгмюра;

-температуры - с повышением температуры адсорбция из раствора уменьшается, это связано с повышением растворимости сорбтива в данном растворе.

#### Влияние природы адсорбента

На адсорбцию из растворов сильно влияют полярность и пористость адсорбента. Адсорбенты делятся на:

- полярные:  $CaCO_3$  (мел), силикогель  $xSiO_2 \cdot yH_2O$ , глина, цеолиты;
  - неполярные: С (активированный уголь), сажа, тальк.

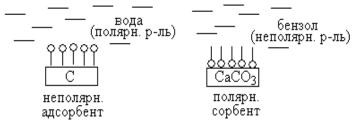
Адсорбция протекает по правилу: подобное адсорбируется на подобном – полярные сорбенты хорошо адсорбируют полярные вещества, а неполярные сорбенты – неполярные вещества. В схемах адсорбции адсорбент изображается С СаСО3.

### Влияние природы сорбтива

По своей природе сорбтивы также делятся на:

- полярные это электролиты о;
- неполярные УВ: ароматические, алифатические |;
- дифильные ПАВ: красители, спирты, карбоновые кислоты и их соли  $-\frac{1}{6}$  .

Дифильные молекулы ПАВ должны ориентироваться на границе раздела адсорбент — среда таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть — к неполярной. Воздух считается неполярной фазой, а вода — полярной.



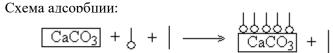
#### Влияние природы растворителя

Адсорбируемость одного и того же адсорбтива сильно зависит от полярности адсорбента и среды. При этом можно исходить из правила уравнивания полярностей, сформулированно-

го Ребиндером. Адсорбция растворенного вещества наступает в том случае, если значения полярности адсорбтива лежит между значениями полярностей адсорбента и растворителя. Из правила уравнивания полярностей вытекает, что чем больше разность полярностей между адсорбтивом и растворителем, т.е. чем меньше растворимость вещества, тем лучше оно будет адсорбироваться.

Растворители по своей природе делятся на:

- полярные вода
  неполярные (бензол, УВ) –
  дифильные (спирт) –
- Отдельные случаи адсорбции
- 1. Адсорбция дифильного вещества из неполярного растворителя на полярном адсорбенте.



Адсорбция полная, схема подчиняется правилу Ребиндера.

2. Адсорбция дифильного вещества из полярного растворителя на неполярном сорбенте.

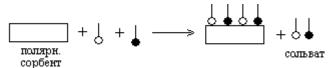
Схема адсорбции:

Адсорбция полная, схема подчиняется правилу Ребиндера.

3. Адсорбция дифильного вещества из дифильного растворителя.



Полярность растворителя близка к полярности сорбента, при поглощении растворитель конкурирует с сорбтивом. Сорбтив и растворитель образуют прочный сольват.



Чем лучше среда растворяет адсорбтив, тем хуже в этой среде идет адсорбция. Чем выше сродство между растворителем и сорбтивом, тем хуже сорбтив поглощается на твердом сорбенте, удерживаясь в растворителе в виде прочного сольвата.

Молекулярная адсорбция из раствора широко используется в медицинской практике. Так, при отравлениях обычно используется активированный уголь, адсорбирующий газы, алкалоиды, барбитураты, токсины из пищеварительной системы. В санитарно-гигиенической практике молекулярная адсорбция используется для очистки питьевой воды и сточных вод промышленных предприятий.

#### 3.2. Ионная адсорбция

В зависимости от природы сорбента процесс адсорбции ионов электролита представлен двумя видами: ионной избирательной адсорбцией и ионообменной адсорбцией.

Механизм ионной адсорбции – электростатический за счет сродства между полярным сорбентом и ионами сорбтива. На величину ионной адсорбции оказывают влияние знак заряда иона и плотность заряда на поверхности гидратированного иона. Плотность заряда иона растет с повышением величины заряда иона и с уменьшением радиуса гидратированного иона. Избирательная ионная адсорбция подчиняется правилу Панета-Фаянса:

- 1. На поверхности твердого полярного сорбента преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки сорбента или близкие к ним по природе и свойствам.
- 2. На заряженной поверхности сорбента могут дополнительно сорбироваться противоположные по знаку ионы.

Приведем пример: рассмотрим адсорбцию из водного раствора  $BaC1_2$  на поверхности полярного сорбента —  $BaSO_4$ ; схема адсорбции:  $BaC1_{2 p-p} \rightarrow Ba^{2+} + 2C1^-$ 

схема адсорбции: 
$$BaC1_{2p-p} \to Ba^{2+} + 2C1^{-}$$

$$\begin{array}{c} 2\text{Cl}^- \text{ 2Cl}^- \\ \text{Ba}^{2+} \text{Ba}^{2+} \text{Ba}^{2+} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{BaSO}_4 + \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \longleftrightarrow \longrightarrow & \boxed{\text{BaSO}_4} \end{array}$$

При ионообменной адсорбции ионы растворенного электролита эквивалентно обмениваются на ионы того же знака заряда из сорбента. Сорбенты в данном случае получили название ионообменников (ионитов).

Если сорбент способен к обмену катионов, то он называется *катионитом* (R-H, R-Na, R-K); если он обменивается анионами, то называется *анионитом* (R-OH, R-Cl и др.).

Способность ионита к обмену зависит от структуры ионита и свойств ионов электролита в растворе. Количественно способность ионитов к обмену оценивается величиной обменной емкости, которая выражается числом моль-экв ионов, которое может обменивать 1 г сухого ионита или 1 см<sup>3</sup> набухшего ионита.

Ионообменная адсорбция является эквивалентным и равновесным процессом и проходит обычно в две стадии:

- поглощение ионов из раствора на ионите;
- десорбция (элюирование) ионов из сорбента с последующим восстановлением структуры сорбента.

Ионообменная адсорбция лежит в основе извлечения ионов электролита из какого-либо раствора. Например, для извлечения СІ-ионов из мочи используются аниониты, работа которых может быть представлена следующим образом:

В результате этого процесса рН вытекающей из анионита жидкости будет больше 7 (щелочная среда).

$$2$$
 стадия:  $R-C1 + OH^- \rightleftharpoons R-OH + C1^-$ 

Для извлечения сорбированных анионитом  $C1^-$ -ионов через колонку с сорбентом пропускают раствор натриевой щелочи — ионы  $OH^-$  вытесняют  $C1^-$ -ионы. Последние обнаруживаются в вытекающей жидкости, называемой элюатом, с помощью качественной реакции с нитратом серебра:  $Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow -$  белый творожистый осадок.

#### ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ТЕМЕ VIII. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Выберите один правильный ответ

1.	НАИБОЛЬ	Ш	EE 3F	НАЧЕНИЕ	ПОН	BEPXHOCTHO!	-РТАН ОТ
	ЖЕНИЯ	σ	HA	ГРАНИЦЕ	C	ВОЗДУХОМ	ИМЕЕТ
	ЖИДКОО	СТЬ	)				

- 1) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH
- 2) H<sub>2</sub>O
- 3) раствор КС1
- 4) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH

2. ПОВЕРХНОСТНОЕ	<b>НАТЯЖЕНИЕ</b>	ЖИДКОСТИ	HE
ЗАВИСИТ ОТ			

- 1) наличия примеси
- 2) объема жидкости

3) температуры

4) природы жидкости

3. ПАВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДЕ ЯВЛЯЕТСЯ

1) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

- 2)  $K_2CO_3$
- 3) C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COONa 4) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

4. В СОСТАВЕ МОЧИ ПАВ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) соли желчных кислот 2)  $NH_4Cl$

3)  $Na_3PO_4$ 

4)  $(NH_4)_2HPO_4$ 

5. ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ПИАВ К ВОДЕ:

- 1)  $\sigma_{p-pa} < \sigma_{H,O}$  2)  $\sigma_{p-pa} = \sigma_{H,O}$  3)  $\sigma_{p-pa} > \sigma_{H,O}$

6. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

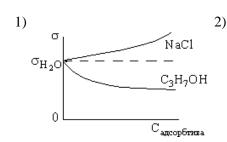
- 1) энергия, приходящаяся на единицу поверхности жидкой фазы
- 2) сила, приходящаяся на единицу поверхности жидкой фазы
- 3) энергия одного моля жидкости

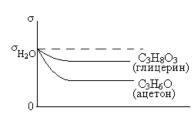
4) число моль адсорбтива в 1 литре жидкой фазы

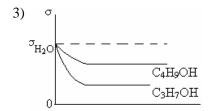
7. АКТИВНОСТЬ ПАВ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ УГЛЕВОДО-РОДНОГО РАДИКАЛА НА ГРУППУ (-СН<sub>2</sub>-)

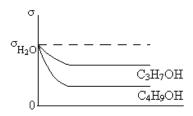
- 1) увеличивается примерно в 3 раза
- 2) не изменяется
- 3) уменьшается примерно в 3 раза
- 4) уменьшается примерно в 6 раз

8. ПРАВИЛО ДЮКЛО-ТРАУБЕ ИЛЛЮСТРИРУЕТ ИЗОТЕР-МА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ









9. УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

4)

1) mg = 
$$\sigma \cdot 2\pi r$$
;

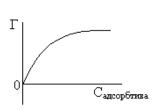
2) 
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C + B}$$
;

3) 
$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$$
; 4)  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P+B}$ .

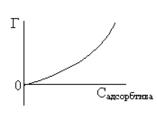
4) 
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P + B}$$

# 10. АДСОРБЦИИ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ СООТВЕТСТВУЕТ ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ

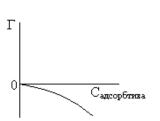
1)



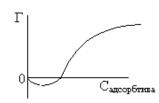
2)



3)



4)

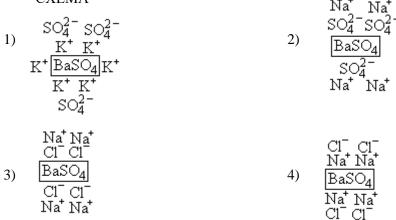


- 11. ПОВЫШЕННОМУ СОДЕРЖАНИЮ В МОЧЕ СОЛЕЙ ЖЕЛЧНОЙ КИСЛОТЫ ( $\sigma$  МОЧИ В НОРМЕ 57-68  $\mbox{Эрг/см}^2$ ) СООТВЕТСТВУЕТ ЗНАЧЕНИЕ  $\sigma$  ( $\mbox{Эрг/см}^2$ )
  - 1) 78

- 2) 71
- 3) 63
- 4) 53
- 12. ВЕЛИЧИНА АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО СОРБЕНТА
  - 1) рассчитывается по формуле  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P+B}$
  - 2) рассчитывается по формуле  $\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$
  - 3) определяется по изменению поверхностного натяжения
  - 4) берется в справочных таблицах



- 19. ИЗБИРАТЕЛЬНО АДСОРБИРУЕТСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ  ${\sf PbSO_4}$  ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА
- 1) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2) HCOOH 3) NaCl 4) CH<sub>3</sub>COOH
- 20. ИЗБИРАТЕЛЬНУЮ АДСОРБЦИЮ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ НА ТВЕРДОМ СОРБЕНТЕ BASO<sub>4</sub> ИЛЛЮСТРИРУЕТ СХЕМА



#### Ответы к тесту на стр. 253

Тестовые задания для самоконтроля по теме VIII на стр. 305 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме VIII на стр. 313

#### ТЕМА ІХ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

#### 9.1. Классификация дисперсных систем

 $\Phi asa$  — часть системы одного состава, одинаковых физических свойств, ограниченная от других частей поверхностью

раздела. Систему, состоящую из одной фазы, называют гомогенной. Гетерогенная система состоит из двух и более фаз. Гетерогенную систему, в которой одна из фаз представлена в виде частиц микроскопических размеров, называют микрогетерогенной. Гетерогенная система может содержать частицы значительно меньших размеров в сравнении с видимыми в оптический микроскоп. Такие частицы наблюдают с помощью ультрамикроскопа. Систему, содержащую столь малые частицы, называют ультрамикрогетерогенной. По предложению Оствальда и Веймарна, фазу, входящую в микрогетерогенную и ультрамикрогетерогенную систему в виде мелких частиц, называют дисперсной.

Микрогетерогенные и ультрамикрогетерогенные системы – представители особого класса гетерогенных систем, называемых дисперсными системами.

**Коллоидная химия** — это наука о свойствах гетерогенных высокодисперсных систем и о протекающих в них процессах.

**Дисперсными** называются **системы**, в которых в одном веществе (дисперсионной среде  $\mathcal{A}$ С) распределено (диспергировано) другое вещество (дисперсная фаза  $\mathcal{A}\Phi$ ).

Для характеристики дисперсных систем используются следующие понятия.

 $\it Лиофильность -$  наличие высокого химического сродства частиц ДФ и ДС, в результате чего они интенсивно взаимодействуют за счет молекулярных сил.

 $\it Лиофобность$  — сродство частиц ДФ и ДС низкое и межмолекулярное взаимодействие либо очень слабое, либо отсутствует совсем.

 ${\it Гомогенность}$  — однородность системы, отсутствие поверхности раздела фаз.

 $\pmb{\Gamma}$ етерогенность — неоднородность системы, наличие поверхности раздела фаз, что приводит к возникновению поверхностной энергии.

*Устойчивость системы* характеризуется временем ее жизни в практически неизменном состоянии.

Кинетическая или седиментационная устойчивость — это устойчивость дисперсной системы к оседанию частиц  $Д\Phi$  к оседанию под действием собственной силы тяжести.

Агрегативная устойчивость – устойчивость системы к самопроизвольному укрупнению частиц  $Д\Phi$  за счет слипания.

Дисперсные системы чрезвычайно многообразны; практически всякая реальная система является дисперсной.

# Классификация дисперсных систем по степени раздробленности (дисперсности)

Все дисперсные системы по размерам частиц дисперсной фазы можно разделить на следующие группы:

**Грубодисперсные системы (ГДС) (микрогетероген- ные).** Эти системы содержат в качестве дисперсной фазы наиболее крупные частицы диаметром  $10^{-7}$ - $10^{-4}$  м. К ним относятся
суспензии, эмульсии, пены и аэрозоли, различающиеся по фазовому составу дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если
дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой –
твердые частицы, система называется взвесью или суспензией;
если дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости, то
систему называют эмульсией. Эмульсии, в свою очередь, подразделяют на два типа: *прямые*, или "*масло в воде*" (когда дисперсная фаза — неполярная жидкость, а дисперсионная среда —
полярная жидкость) и *обратные*, или "*вода в масле*" (когда полярная жидкость диспергирована в неполярной).

Частицы грубодисперсных систем характеризуются следующими свойствами:

- а) видны в обычный микроскоп;
- б) задерживаются бумажным фильтром;
- в) для них не характерно броуновское движение;
- г) они гетерогенны (расслаиваются при стоянии) и агрегативно и кинетически неустойчивы.

Коллоидные системы (золи) (ультрамикрогетерогенные). Они имеют размеры частиц дисперсной фазы  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  м.

Частицы золей:

а) проходят через бумажный фильтр;

- б) задерживаются полупроницаемыми мембранами;
- в) не видимы в обычный микроскоп;
- г) для них характерно Броуновское движение.

Золи гетерогенны и относительно устойчивы (седиментационно учтойчивы, агрегативно неустойчивы), т.е. не расслаиваются.

Молекулярно (ионно)-дисперсные системы или истинные растворы низкомолекулярных соединений (HMC) с размерами частиц  $10^{-12}$ - $10^{-10}$  м и высокомолекулярных соединений (BMC) с размерами частиц  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  м.

Частицы истинных растворов:

- а) не видимы в микроскоп;
- б) проходят через полупроницаемую мембрану(НМС);
- в) для них характерно Броуновское движение.

Системы гомогенны и устойчивы.

Классификация дисперсных систем **по агрегатным состояниям фаз** по Оствальду:

Дис- перс- ная фаза	Диспер- сионная среда	Услов- ное обозна- чение	Название системы	Примеры дисперсных систем
Жид-	Газ	ж/г	жидкие	Туман, облака,
кость			аэрозоли	струя из аэро-
				зольного баллона
Твердое тело	Газ	т/г	твердые аэрозоли, порошки	Дым, пыль
Газ	Жидкость	г/ж	Пены	Флотационные, противопожар- ные, мыльные пе- ны, пена газиро- ванной воды
Жид- кость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии	Молоко, сливки- прямая эмульсия; майонез, марга- рин, сливочное

Дис- перс- ная фаза	Диспер- сионная среда	Услов- ное обозна- чение	Название системы	Примеры дисперсных систем
				масло, крем, мазь - обратные эмуль- сии
Твердое тело	Жидкость	т/ж	Суспен- зии, кол- лоидные растворы (золи), гели, пас- ты	КДС: кровь, лим- фа,плазма, спин- номозговая жид- кость, водопро- водная вода Суспензии: гру- бые взвеси песка, глины; пасты
Газ	Твердое те- ло	г/т	Твердые пены	пористые тела (пенопласты, си- ликагель, пемза)
Жид- кость	Твердое те- ло	ж/т	Твердые эмульсии	Жемчуг, опал
Твердое тело	Твердое те- ло	T/T	Твердые золи	Цветные стекла, сплавы

# Классификация дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз по Ребиндеру

Академик П.А. Ребиндер предложил более совершенную классификацию дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз. Он разделил все дисперсные системы на два класса:

- свободнодисперсные системы (золи) В свободнодисперсных системах дисперсная фаза не образует сплошных жестких структур (сеток, ферм или каркасов). Эти системы называют золями. К свободнодисперсным системам относятся аэрозоли, лиозоли, разбавленные суспензии и эмульсии. Они текучи. В этих системах частицы дисперсной фазы не имеют контактов,

участвуют в беспорядочном тепловом движении, свободно пе-

ремещаются под действием гравитационной силы.
- сплошные (или связнодисперсные) системы (гели).
В сплошных (связнодисперсных) системах частицы дисперсной фазы образуют жесткие пространственные структуры (сетки, каркасы, фермы). Такие системы оказывают сопротивление деформации сдвига. Связнодисперсные системы — твердообразны; они возникают при контакнодисперсные системы — твердообразны; они возникают при контакте частиц дисперсной фазы, приводящем к образованию структуры в виде каркаса или сетки. Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы и придает ей способность сохранять форму. Подобные структурированные коллоидные системы называют гелями.

### Классификация дисперсных систем по интенсивности молекулярного взаимодействия

Классификация систем предложена Г. Фрейндлихом. Классификация пригодна только для систем с жидкой дисперсионной средой.

- 1) лиофильные системы в них дисперсная фаза взаимодействует с дисперсионной средой и при определенных условиях способна в ней растворяться – растворы коллоидных ПАВ (компоненты моющих средств), растворы ВМС. В случае водной дисперсионной среды такие системы называются гидрофильными.
- 2) *лиофобные системы* в них дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой и растворяться в ней.

В лиофобных системах взаимодействие между молекулами различных фаз значительно слабее, чем в случае лиофильных систем; межфазное поверхностное натяжение велико, вследствие чего система проявляет тенденцию к самопроизвольному укрупнению частиц дисперсной фазы. К лиофобным системам относятся грубодисперсные системы и коллоиды, у которых частицы не имеют сродства к растворителю, слабо с ним сязаны и образуют вокруг себя только тонкую оболочку из молекул растворителя. В частности, если дисперсионной средой является вода, то такие системы называются гидрофобными. Для лиофобных коллоидов единицей структуры является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – мицелла.

# Особые свойства коллоидных растворов

Коллоидные растворы представляют собой дисперсные системы, частицы которых, как правило, невозможно наблюдать с помощью обыкновенного микроскопа - они видны через световой микроскоп в виде точек, находящихся в беспрерывном движении (броуновское движение). Коллоидные растворы легко проходят через обычные фильтры и почти полностью усваиваются организмом. К коллоидным растворам относятся все внутренние среды организма (кровь, лимфа, внутри- и внеклеточная жидкости).

Для коллоидных и грубодисперсных систем характерны два основных признака: гетерогенность (неоднородность) и раздробленность дисперсной фазы. Гетерогенность в коллоидных и грубодисперсных системах характеризуется наличием поверхности раздела между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды. Как видно, коллоидные растворы по размерам частиц являются промежуточными между истинными растворами и суспензиями и эмульсиями. Коллоидные частицы обычно состоят из большого числа молекул или ионов. Золи в зависимости от размеров частиц могут иметь различную окраску, а у истинных растворов она одинаковая. Например, золи золота могут быть синими, фиолетовыми, вишневыми, рубиново-красными.

В отличие от истинных растворов для золей характерен эффект Тиндаля, т. е. дифракционное рассеяние света коллоидными частицами. При пропускании через золь пучка света появляется светлый конус, видимый в затемненном помещении. Так можно распознать, является данный раствор коллоидным или истинным.

Одним из важных свойств золей является то, что *их час- тицы имеют* электрические заряды одного знака. Благодаря этому они не соединяются в более крупные частицы и не осаждаются. При этом частицы одних золей, например металлов,

сульфидов, кремниевой и оловянной кислот, имеют отрицательный заряд, других, например гидроксидов, оксидов металлов, положительный заряд. Возникновение заряда объясняется адсорбцией коллоидными частицами ионов из раствора.

Коллоидные частицы настолько малы, что направление их движения непрерывно изменяется в результате случайных столкновений с молекулами дисперсионной среды, в которой они находятся.

В результате частицы движутся по непредсказуемой зигзагообразной траектории. Это явление в 1827 г. впервые наблюдал британский учёный Роберт Броун в воде с частицами цветочной пыльцы. Его имя и легло в основу названия *«броунов-ское движение»*, а затем основные положения теории этого явления и его макроскопического проявления - диффузии - были разработаны Альбертом Эйнштейном и экспериментально подтверждены французским физиком Жаном Перреном.

Коллоидные системы являются основными компонентами живых организмов, в том числе человека. В науке существует отдельное направление – коллоидно-химическая физиология человека, - изучающее функционирование систем организма, образующих коллоидные соединения. Нарушение коллоидных свойств биологических жидкостей приводит к возникновению различных заболеваний. Например, в крови образуются тромбы, и, как следствие, может произойти инсульт или инфаркт. В желчи и моче образуются камни, в суставной ткани - выпадение солей мочевой кислоты (подагра).

# 9.2. Методы получения лиофобных коллоидов

- Условия образования коллоидных растворов:
  1. Наличие лиофобного растворителя.
  2. Малая концентрация частиц ДФ (1-2%).
  3. Наличие в системе стабилизаторов веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц и поддерживающих устойчивость системы. Роль стабилизаторов выполняют электролиты, ПАВ, ВМС.

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно- или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо дальнейшим раздроблением частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем.

Методы получения коллоидных растворов также можно разделить на две группы: методы конденсации и диспергирования.

### Дисперсионные методы

Дисперсионные методы основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера и образовании, таким образом, коллоидных растворов. Процесс диспергирования осуществляется различными методами. В зависимости от способа измельчения различают:

- 1. Физическое диспергирование
  1.1. Механическое диспергирование механическое размалывание твердого вещества в т.н. коллоидных мельницах;
- 1.2. Электрическое диспергирование электродуговое распыление металлов;
- 1.3. Ультразвуковое диспергирование дробление вещества при помощи ультразвука.
- 2. Химическое диспергирование (пептизация) химическое разъединение частиц ДФ путем неполного растворения осадка.

#### Конденсационные методы

Конденсационные методы основаны на объединении молекул (ионов) в более крупные коллоидные частицы. Различают физическую и химическую конденсацию.

- 1. Физическая конденсация
- 1.1. Пары вещества конденсируются при охлаждении в более крупные частицы жидкого или твердого вещества

  1.2. Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном
- состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим – т.н. методом замены растворителя. Молекулы растворенного вещества, находящегося в состоянии молекулярной дисперсности в одном растворителе, попадая в условия плохой растворимости при замене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные коллоидные частицы. В качестве примера можно привести получение золя кани-

фоли (или йода), которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле. При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли (или йода) к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

#### 2. Химическая конденсация

Коллоидные растворы можно получать методом химической конденсации, основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций.

- 1.1. Рекции ионного обмена, когда два сложных вещества обмениваются составными частями. При этом берется избыток одного из реагирующих веществ, которое выполняет роль стабилизатора
- 1.2. Реакции гидролиза взаимодействия соли с водой с образованием слабого электролита. При этом роль стабилизатора выступает соль, подвергающаяся гидролизу
  - 1.3.Окислительно-восстановительные реакции.

# 9.3. Строение коллоидной мицеллы

Строение структурной единицы лиофобных коллоидов – мицеллы — может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере гидрозоля иодида серебра, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия (метод химической конденсации по реакции обмена):

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$$

Если исходные вещества взяты в эквивалентных отношениях и концентрация их велика, коллоидного раствора не получится. Образуется осадок AgI. Если взять одно из исходных веществ в избытке, оно будет выполнять роль стабилизатора. При этом видимого глазу осадка не образуется, а получается ультрагетерогенная коллоидная система, состоящая из микрокристаллов AgI.

Если образование коллоидной частицы происходит в результате реакции обмена, то

- 1. Чтобы не выпал осадок одно из исходных веществ берется в избытке.
- 2. То вещество, которое взято в избытке является стабилизатором.
- 3. То вещество, которое должно выпасть в осадок входит в состав ядра коллоидной частицы.

Например, возьмем в избытке нитрат серебра  $AgNO_{3(избыток)}+KI \rightarrow AgI_{(микрокристаллы)}+KNO_{3}$  Запишем уравнение диссоциации стабилизатора. Учтем, что в растворе присутствует n моль AgNO<sub>3</sub>.

$$nAgNO_3 \rightarrow nAg^+ + nNO_3^-$$

Ионы стабилизатора избирательно адсорбируются на поверхности микрокристаллов согласно правилам Панета-Фаянса. Коллоидная мицелла золя иодида серебра (см. рис. 1) образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов  $\mathrm{Ag}^+$  или йодид-ионов. По первому правилу Панета-Фаянса на поверхности полярного сорбента в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решетки сорбента. Поскольку реакция проводится в избытке нитрата серебра на поверхности микрокристалла, в первую очередь адсорбируются ионы Ag+. В результате этого микрокристалл приобретает положительный заряд; ионы, сообщающие ему этот заряд, называются потенциалопределяющими (ПОИ). Они придают поверхности ядра заряд. Далее по второму правилу Панета-Фаянса на заряженной поверхности из раствора адсорбируются ионы с противоположным зарядом – противоионы; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на заряженной поверхности ядра, образуя вместе с потенциалопределяющими ионами т.н. адсорбционный слой; ядро вместе с адсорбционным слоем называют коллоидной частицей или гранулой. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют диффузный слой противоионов; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Обозначения, применяемые при схематической записи мицеллы

 ${f mAgI} - {f s}$ дро мицеллы(микрокристалл), нерастворимый в воде агрегат

 $\boldsymbol{n}$  — число потенциалопределяющих ионов  $Ag^{^{+}}$  стабилизатора  $AgNO_{3}$ 

 $\mathbf{nAg}^{+}$  - слой потенциалопределяющих ионов, определяют знак заряда гранулы

 $(\mathbf{n}\mathbf{-}\mathbf{x})$  — число противоионов  $NO_3$  стабилизатора  $AgNO_3$ 

 $(n-x) NO_3$  - слой противоионов

**х** –количество ионов  $NO_3^-$ , которое на ядре не адсорбируется, а располагается в ДС в качестве диффузионного слоя.

**xNO** $_3$  - диффузный слой. Ионы **Ag** $^+$  и часть ионов **NO** $_3$  адсорбируется на ядре, сообщая грануле заряд «х+», что обуславливает агрегативную устойчивость. Заряд гранулы противоположен заряду диффузионной части мицеллы. В целом мицелла электронейтральна.

#### $yH_2O$ - гидратная оболочка

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке нитрата серебра может быть изображена следующим образом, При этом коллоидные частицы (гранулы) будут иметь положительный заряд:



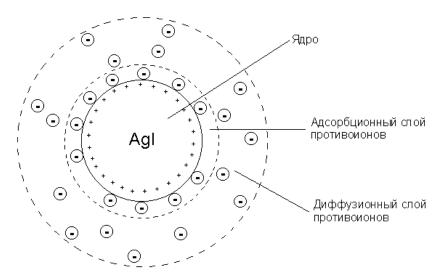


Рис. 1. Строение коллоидной мицеллы йодида серебра, стабилизатор нитрат серебра

При получении золя иодида серебра с отрицательно заряженной гранулой в реакции образования йодида серебра в избытке должен быть взят иодид калия

$$AgNO_3 + KI_{(избыток)} \rightarrow AgI_{(микрокристаллы)} + KNO_3$$

Запишем уравнение диссоциации стабилизатора. Учтем, что в растворе присутствует n моль KI.

$$n KI \rightarrow n K^{+} + nI^{-}$$

В данном случае потенциалопределяющие ионы — анионы  $\Gamma$ , противоионы — ионы  $K^+$ . Мицелла золя йодида серебра, полученного в избытке йодида калия может быть изображена следующим образом:

$$\{[mAgI] \cdot n I^-(n-x) K^+ \}^{x-} \cdot x K^{+-} \cdot yH_2O \}$$
 ядро ПОИ противоион ы диф.слой гидрат.оболочка адсорбцион ный слой мицеллы гранула мицелла

# 9.4. Двойной электрический слой и электрокинетические явления

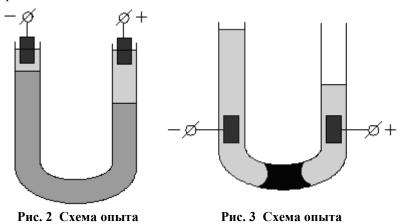
Ядро и адсорбционный слой вместе составляют гранулу. Гранула имеет электрический заряд того же знака, что ПОИ. Потенциал гранулы называют электрокинетическим потенциалом. Электрокинетический потенциал обычно обозначают греческой буквой  $\zeta$  (дзета) и называют поэтому дзета-потенциалом. Кинетическим его называют потому, что он может быть обнаружен и измерен при движении частиц в электрическом поле. Его можно определить так же, как потенциал на границе между адсорбционным (неподвижным относительно частицы) и диффузным (подвижным) слоями.

Остаток противоионов удерживается электростатическими силами притяжения вблизи гранулы, образуя диффузный слой. Гранула вместе с диффузным слоем образует мицеллу.

Наличие электрического заряда у коллоидных частиц (гранул) обуславливает возможность движения их впостоянном электическом поле. В момент движения коллоидной частички разрывается двойной электрический слой, гранула движется впереди, а диффузный слой остается сзади.

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то, как и в растворах электролитов, заряженные частицы будут двигаться к противоположно заряженным электродам: коллоидная частица с адсорбированными на ней противоионами – в одну сторону, противоионы диффузного слоя – в другую. Сила, с которой электрическое поле действует на частицы и, следовательно, скорость движения частиц, очевидно, будет пропорциональна ζ-потенциалу. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется электрофорезом. Явление электрофореза можно наблюдать, поместив в U-образную трубку какойлибо окрашенный золь, поверх которого налит не смешивающийся с золем бесцветный электролит. Если опустить в электролит электроды и наложить разность потенциалов, то граница окрашенного золя в одном из колен трубки будет подниматься, в другом – опускаться (рис. 2). Если поместить в U-образную трубку пористую перегородку (например, мелкий кварцевый песок) и заполнить её водой, то при наложении разности потен-

циалов в одном колене будет наблюдаться подъем уровня жидкости, в другом – его опускание (рис. 3). Движение дисперсной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы (в рассмотренном случае – относительно поверхности пористых тел) называется электроосмосом. Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название электрокинетических явлений.



#### 9.5. Коагуляция лиофобных коллоидов

по электроосмосу

по электрофорезу

Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для коагуляции золей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая *порогом коагуляции*.

Порогом коагуляции называют минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать коагуляцию. Порог коагуляции выражают числом миллимолей электролита, которое вызывает коагуляцию 1 литра коллоидного раствора.

$$C_{\rm K} = C_{\rm эл-та} \cdot \frac{V_{\rm эл-та}}{V_{\rm KJIC}} \cdot 10^3$$
, ммоль/ л

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием (Д $_{\kappa}$ ):  $\Box_{\kappa} = \frac{1}{C_{\kappa}} \, .$ 

Порог коагуляции зависит от природы дисперсной фазы, концентрации ее в коллоидной системе, скорости прибавления электролита, интенсивности перемешивания, присутствия других веществ и др.

Коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (правило Шульце –  $\Gamma$ арди).

Правило Шульце-Гарди: чем больше заряд коагулирующего иона, тем эффективнее его коагулирующее действие. Коагулирующее действие иона пропорционально заряду иона в шестой степени.

$$C_{K} = A \frac{1}{z^{6}}; \qquad \qquad I_{K} = Az^{6},$$

где: **Z** – заряд коагулирующего иона;

A – постоянная величина.

Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных — на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Правило значности имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

Чем выше заряд иона, тем сильнее его коагулирующее действие, тем ниже порог коагуляции и тем меньше нужно электролита для коагуляции. По коагулирующей способности катионы (вызывают коагуляцию золя с отрицательно заряженной гранулой) располагаются в следующий ряд:

$$Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+} < Al^{3+}$$
.

По коагулирующей способности анионы (вызывают коагуляцию золя с положительно заряженной гранулой) располагаются в следующий ряд:  $P{O_4}^{3\text{-}} > S{O_4}^{2\text{-}} > C{I} > B{r}^{\text{-}} > N{O_3} > I^{\text{-}} > SCN^{\text{-}}$ 

$$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > NO_3^- > l^- > SCN^-$$

3. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами коагулирующее действие возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов коагулирующее действие возрастает от лития к рубидию:

$$Д(Li^{+}) < Д(Na^{+}) < Д(K^{+}) < Д(Rb^{+})$$

- 4. В осадках, получаемых при коагуляции золей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.
- 5. При коагуляции золей смесями электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (аддитивное) действие; обычно имеет место взаимное усиление либо ослабление коагулирующего действия (синергизм либо антагонизм ионов).

### Механизм и кинетика коагуляции золей электролитами

Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов диффузного слоя. При добавлении к золю раствора электролита имеющееся равновесие адсорбции – десорбции между противоионами адсорбционного и диффузного слоев смещается в сторону адсорбции вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции – десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золя.

Очевидно, что, поскольку при адсорбции многозарядных противоионов заряд коллоидной частицы уменьшается быстрее, чем при адсорбции того же числа однозарядных противоионов; адсорбируемость неорганических ионов с увеличением их заряда также возрастает. Следствием этого и является тот факт, что величина порога коагуляции для неорганических ионов будет тем меньше, чем больше заряд иона-коагулянта (величина порога коагуляции  $C_{\kappa}$  обратно пропорциональна заряду иона-коагулянта в шестой степени  $z^6$ ).

Для коагуляции и осаждения гидрофильных (и лиофильных) коллоидов требуется большее количество электролита, чем для гидрофобных. Коагулирование гидрофильных коллоидов называется высаливанием (например, выпадение белка — высаливание под действием электролита и органических растворителей). Высаливание происходит из-за нарушения адсорбционных слоев частицы и разрушения ее гидратной оболочки (при добавлении дегидратирующих веществ).

### 9.6. Стабилизация золей. Коллоидная защита. Очистка золей. Гели

Сохранение коллоидных систем и их стабилизация имеют большое значение в природе и в производстве. Стабилизаторы — это вещества ионного или молекульного строения. Ионные стабилизаторы усиливают ионные слои, которые затрудняют объединение частиц. Молекульные стабилизаторы создают вокруг частиц сольватные оболочки из молекул дисперсионной среды, также затрудняющие их объединение.

Для стабилизации дисперсных систем широко используются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Молекулы ПАВ входят в адсорбционный и диффузный слои так, что полярные группы молекул направлены в воду, и это усиливает гидрофильность частицы и ее устойчивость.

Устойчивость гидрофобных золей сильно повышается

Устойчивость гидрофобных золей сильно повышается при введении в раствор даже незначительных количеств высокомолекулярных соединений, растворимых в дисперсионной среде. Золи гидрофобных коллоидов можно сделать более устойчивыми, добавляя небольшие количества желатина, яичного

белка, казеина, крахмала, сахара (перечисление в порядке уменьшения защитного действия) и других подобных веществ. Это явление называется коллоидной защитой и объясняется адсорбцией веществ на поверхности частиц золя. При этом в результате определенной ориентации групп ОН, СООН, NН2 адсорбированных молекул образуются дополнительные и более прочные гидратные оболочки, препятствующие слипанию частиц. При нагревании коллоидная защита ослабляется из-за десорбции стабилизатора. Явление коллоидной защиты имеет большое физиологическое значение: многие гидрофобные коллоиды и частицы в крови и биологических жидкостях защищены белками от коагуляции. Так белки крови защищают капельки жира, холестерин и ряд других гидрофобных веществ. Снижение степени этой защиты приводит к отложению, например холестерина и солей кальция на стенках сосудов (атеросклероз и кальциноз), к образованию камней в почках, печени, протоках пищеварительных желез и т.п.

Кровь – жидкая ткань организма, циркулирующая в кро-

Кровь — жидкая ткань организма, циркулирующая в кровеносной системе человека и животных и состоящая из плазмы и взвешенных в ней частиц — эритроцитов (содержащих гемоглобин), лейкоцитов и тромбоцитов — дисперсная система, устойчивость которой обеспечивается некоторыми белками.

тойчивость которой обеспечивается некоторыми белками.

Остановка кровотечения происходит в результате свертывания крови, превращения жидкой крови в эластичный сгусток. В прекращении кровотечения важную роль играют тромбоциты (кровяные пластинки), слипающиеся и разрушающиеся с образованием волокон, составляющих основу тромба (сгустка). Одновременно происходит слипание эритроцитов и лейкоцитов. В свертывании крови участвуют белки — фибриноген, протромбин и др. Их недостаток в крови в некоторой степени защищает организм от образования тромбов в сосудах кровеносной системы, но приводит к кровоточивости слизистых оболочек и замедлению свертывания крови при порезах кожи. Для остановки кровотечения используют алюмокалиевые квасцы, сульфат алюминия, хлорид кальция, мел, желатин, а также губки из фибрина, образующегося из фибриногена.

После коагуляции начинается осаждение образовавшихся крупных частиц под действием силы тяжести – *седимента*- *ция* (рис. 4). В жидкой среде при коагуляции золей укрупнение частиц до известного предела (до  $10^{-4}$  см) не сопровождается их оседанием. Дальнейший рост частиц приводит к образованию сгустков или хлопьев (флокул), выпадающих в осадок.

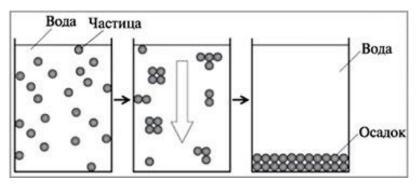


Рис. 4. Схема коагуляции и седиментации

Если плотность дисперсной фазы меньше плотности дисперсионной среды, частицы поднимаются на поверхность, всплывают (например, в виде сливок молока). Когда в дисперсионной среде находится два вида частиц с плотностями больше и меньше плотности среды, то их можно таким путем отделить друг от друга.

Способность частиц удерживаться во взвешенном состоянии зависит от их размеров, массы, вязкости раствора, различия плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

#### Очистка золей

Для очистки золей проводят *диализ*, основанный на диффузии и прохождении ионов и молекул через полупроницаемые мембраны (перегородки из пленок целлофана или коллодия, пленок животного происхождения, пергаментной бумаги и т.п.). Мембраны пропускают молекулы и ионы, но задерживают частицы дисперсной фазы (рис. 5).

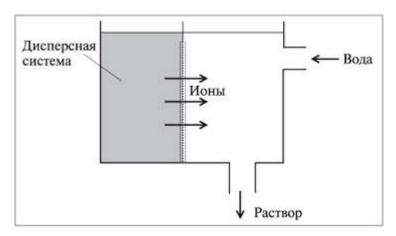


Рис. 5. Схема диализа при очистке дисперсных систем от растворенных солей

Диализ применяют для обессоливания воды, очистки сточных вод, получения чистых биохимических препаратов, растворов биологически активных веществ и т.п. В медицине диализ используется для лечения отравлений, почечной недостаточности, комы и др. При острой и хронической почечной недостаточности при помощи аппарата «искусственная почка» из плазмы удаляется мочевина и другие ядовитые вещества (гемодиализ). На электродиализе основано введение лекарств через кожу (ионофорез).

Для очистки золей от электролитов применяют также фильтрование. Для этого золь промывают водой, а затем фильтруют через специальные фильтры с очень малыми размерами пор. Для ускорения фильтрации процесс проводят при повышенном давлении над фильтром или при разрежении за фильтром.

Отделение золя или осадка от раствора электролита часто проводят *центрифугированием*, т.е. разделением центробежной силой фаз, имеющих различные плотности. После осаждения вещества раствор сливают, осадок взбалтывают в чистой воде и снова подвергают центрифугированию. Такую операцию повторяют многократно. Однако многократное ее повторение может привести к пептизации осадка и потере части вещества.

#### Гели

Гидрофильные коллоиды при осаждении увлекают за собой жидкую фазу (иногда даже полностью), образуя с водой общую массу. Подобные осадки называются гелями, или студнями. Чтобы было легче представить себе, что такое гель, приведем примеры бытовых гелей — желе, мармелад, яичный белок, студень. Гели образуются при высаливании, испарении растворителя, увеличении концентрации лиофильного коллоида и под действием других факторов. Влияние температуры на гелеобразование может быть различным: в некоторых случаях с понижением температуры образуется гель, в других — гель разрушается.

Гелями могут быть дисперсные системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой. Структура геля представляет собой пространственную сетку (каркас), ячейки которой заполнены дисперсионной средой, в частности водой. Гели обладают одновременно свойствами жидкости и твердого тела. Как жидкости, гели текучи и пластичны, хотя они могут сохранять форму, как твердые тела, и могут быть сравнительно прочны и упруги. Эти свойства гелей обусловлены существованием в них пространственной сетки, образованной частицами дисперсной фазы, связанными между собой силами различной природы.

Различают хрупкие и эластичные гели. Хрупкие гели — это двухфазные гетерогенные системы. К хрупким гелям относится, например, гель кремниевой кислоты  $H_2SiO_3$ . Благодаря жесткости каркаса хрупкого геля его объем при высушивании или обезвоживании мало изменяется. После высушивания образуются хрупкие гели, имеющие сильнопористую структуру с множеством капилляров и пор. Так получают распространенные сорбенты: алюмогель из геля гидроксида алюминия и силикагель из кремниевой кислоты. Сухой торф также можно отнести к аэрогелям, он обладает высокими сорбционными свойствами.

Эластичные гели образуются из некоторых гидрофильных неорганических веществ и высокомолекулярных соединений и в отличие от хрупких гелей являются однофазными системами. Эластичные гели способны к набуханию с увеличением объема в десятки раз по сравнению с собственным объемом по-

лимера. Эти гели обладают малой прочностью. Таковы, например, гели мыл, гидроксидов алюминия и железа.

Роговая оболочка и стекловидное тело, заполняющее всю внутренность глаза, — это гель (полимерный компонент — белки). При старении геля хрусталика происходит его помутнение, выделение частиц золя, человек видит предметы размытыми (катаракта).

Лечебные мази на основе вазелина или ланолина — гидрофобные гели и суспензии, которые не впитываются кожей и закрывают ее поры. Мази для их эффективного лечебного действия должны состоять из гидрофильной основы, например, глицерина, хорошо смачивать кожу и легко проникать через поры в ткани.

Известное противоязвенное средство альмагель представляет собой гель гидроксида алюминия, который образует защитный слой на слизистой оболочке желудка и двенадцатиперстной кишки. Одновременно альмагель снижает кислотность желудочного сока, повышает его рН.

Важнейшими веществами в природе и технологии являются кремнезем  ${\rm SiO}_2$ , кремниевая кислота, а также золи и гели на их основе.

#### Свойства гелей

- 1. Явление обратимости в системе «гель ↔ золь» называют *тиксотропией*. Тиксотропия свойство геля разжижаться под механическим воздействием и обратно восстанавливать свою структуру после прекращения этого воздействия. Тиксотропия проявляется при определенной концентрации коллоидных частиц (или концентрации полимера). Понятие тиксотропии применяют не только к дисперсным системам. Тиксотропия объясняется разрушением и образованием химических связей.
- 2. Состояние жидкости в гелях непрочное. Они сравнительно легко изменяют свой объем при поглощении или отдаче дисперсионной среды. С течением времени из геля самопроизвольно выделяется жидкая фаза, и объем геля уменьшается. При этом на поверхности эластичного геля (студня) выделяется разбавленные раствор ВМС, а на поверхности хрупкого геля выде-

ляется золь. Это явление называется *синерезисом*, или старением геля.

3. Если в слое эластичного геля возникают условия для образования осадка, то он образуется не по всему объему геля, а в виде *отдельных слоев или колец осадка*. Это кольца Лизеганга. Например, при образовании осадка  $Ag_2Cr_2O_7$  в виде колец в тонкой пленке желатина по реакции

 $2AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 \rightarrow Ag_2Cr_2O_7 + 2KCl$ 

Или в толстом слое желатина при образовании колец осадка  $Mg(OH)_2$ 

 $MgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$ 

### ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ К ТЕМЕ IX. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Выберите один правильный ответ

1. ОСНОВНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКОЙ

### Примеры тестовых заданий к разделу I

ДИСПЕРСНЫХ

- 3. ХАРАКТЕРНЫМ ПРИЗНАКОМ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ЯВЛЯЕТСЯ
  - 1) лиофильность

4) гетерогенными

- 2) гомогенность
- 3) постоянство массы
- 4) гетерогенность

- 4. МОЛОКО И МАЙОНЕЗ ОТНОСЯТСЯ К ДИСПЕРСНЫМ СИСТЕМАМ
  - 1) эмульсиям
  - 2) пенам
  - 3) суспензиям
  - 4) золям
- 5. ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМОЙ, В КОТОРОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ ВЫСТУПАЕТ ГАЗ, А ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ ЖИДКОСТЬ ЯВЛЯЕТСЯ
  - 1) эмульсия
  - 2) аэрозоль
  - 3) пена
  - 4) суспензия
- 6. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ ОТЛИЧАЮТСЯ ОТ ИСТИННЫХ РАСТВОРОВ ЧАСТИЦ
  - 1) большими размерами
  - 2) отсутствием броуновского движения
  - 3) меньшими размерами
  - 4) постоянством состава
- 7. СИСТЕМА, СОСТОЯЩАЯ ИЗ ДВУХ ИЛИ БОЛЕЕ ФАЗ С СИЛЬНО РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ РАЗДЕЛА НАЗЫВАЕТСЯ
  - 1) однородной
  - 2) переменной
  - 3) гетерогенной
  - 4) поверхностной
- 8. ДЫМ И ТУМАН ОТНОСЯТСЯ К ДИСПЕРСНЫМ СИСТЕМАМ:
  - 1) эмульсия
  - 2) суспензия
  - 3) аэрозоль
  - 4) золь

- 9. ГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА, СОСТОЯЩАЯ ИЗ ДВУХ ИЛИ БОЛЕЕ ФАЗ С СИЛЬНО РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ РАЗДЕЛА НАЗЫВАЕТСЯ
  - 1) дисперсной
  - 2) диффузионной
  - 3) неоднородной
  - 4) поверхностной
- 10. ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМОЙ, В КОТОРОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО, А ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ ГАЗ ЯВЛЯЕТСЯ
  - 1) молоко
  - 2) дым
  - 3) пена
  - 4) майонез
- 11. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЕ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАЗЫВАЕТСЯ
  - 1) поступательным
  - 2) колебательным
  - 3) броуновским
  - 4) прямолинейным
- 12. СВЕТОВОЙ ПОТОК ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЧЕРЕЗ КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР ПОДВЕРГАЕТСЯ
  - 1) флуоресценции
  - 2) дифракционному рассеянию
  - 3) интерференции
  - 4) адсорбции
- 13. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ, ОСНОВАННЫЕ НА ФИЗИЧЕСКОМ ДРОБЛЕНИИ БОЛЕЕ КРУПНЫХ ЧАСТИЦ, НАЗЫВАЮТСЯ:
  - 1) конденсационными
  - 2) адсорбционными
  - 3) дисперсионными
  - 4) гидролитическими

- 14. ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА ВОЗМОЖ-НО В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИИ:
  - 1) NaOH + HCl
  - 2) Zn +HCl
  - 3) KCl +NaNO<sub>3</sub>
  - 4)  $BaCl_2 + Na_2SO_4$
- 15. ОСАДОК ГИДРОКСИДА ЦИНКА ОБРАБОТАЛИ РАСТВОРОМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ, НЕДОСТАТОЧНЫМ ДЛЯ ПОЛНОГО РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКА. ПРИ ЭТОМ ОБРАЗУЕТСЯ ЗОЛЬ ГИДРОКСИДА ЦИНКА. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КДС
  - 1) конденсационный по ОВР
  - 2) адсорбционной пептизации
  - 3) физическое диспергирование
  - 4) метод замены растворителя
- 16. ЗОЛЬ ЙОДА ПОЛУЧЕН ДОБАВЛЕНИЕМ СПИРТОВОГО ЙОДА К ЭВИВАЛЕНТНОМУ КОЛИЧЕСТВУ ДИСТИЛ-ЛИРОВАННОЙ ВОДЫ. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КДС
  - 1) конденсационный по реакции обмена
  - 2) адсорбционной пептизации
  - 3) физическое диспергирование
  - 4) метод замены растворителя
- 17. ЗОЛОТО ИЗМЕЛЬЧИЛИ В РАСТВОРЕ СТАБИЛИЗАТО-РА АУРАТА НАТРИЯ. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КДС
  - 1) конденсационный по реакции гидролиза
  - 2) адсорбционной пептизации
  - 3) механическое диспергирование
  - 4) метод замены растворителя
- 18. ЗОЛЬ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ ПОЛУЧИЛИ ПРИ СЛИВАНИИ 20МЛ ОКСАЛАТА НАТРИЯ И 10МЛ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КДС
  - 1) конденсационный по реакции обмена
  - 2) адсорбционной пептизации
  - 3) физическое диспергирование
  - 4) метод замены растворителя

## 19. ЗОЛЬ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОЛУЧЕН РЕАКЦИЕЙ ГИДРОЛИЗА. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КДС

- 1) конденсационный
- 2) пептизационный
- 3) дисперсионный
- 4) адсорбционный

## 20. ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ВОДЫ К СПИРТОВОМУ РАСТВОРУ ЙОДА ОБРАЗУЕТСЯ:

- 1) эмульсия
- 2) раствор ВМС
- 3) раствор НМС
- 4) золь или суспензия

### 21. ГРАНУЛА МИЦЕЛЛЫ ЗОЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИЗБЫТКА РАСТВОРА ХЛОРИДА БАРИЯ С РАСТВОРОМ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

- 1) заряжена отрицательно
- 2) заряжена положительно
- 3) не имеет заряда
- 4) имеет частичный отрицательный заряд

# 22. ЗАРЯД ГРАНУЛЫ ЗОЛЯ ГИДРООКИСИ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПО РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА

- 1) равен нулю
- 2) отрицательный
- 3) положительный

### 23. ГРАНУЛА МИЦЕЛЛЫ ЗОЛЯ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗА-ТОР НИТРАТ СЕРЕБРА

- 1) заряжена отрицательно
- 2) имеет частичный отрицательный заряд
- 3) не имеет заряда
- 4) заряжена положительно

### 24. В СООТВЕТСТВИИ С ТЕОРИЕЙ СТРОЕНИЯ КОЛ-ЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ, КОЛЛОИДНАЯ ЧАСТИЦА И

ДИФФУЗНЫЙ СЛ НЕЙТРАЛЬНУЮ	ой ионоі	В ОБРАЗУЮТ	ЭЛЕКТРО-
1) мембрану		2) границу	
3) мицеллу		4) поверхность	
25. В КОЛЛОИДНОЙ	ЧАСТИЦЕ	, ОБРАЗУЮЩ	ЕЙСЯ ПРИ
ДЕЙСТВИИ НА	PACTBOP	СУЛЬФАТА	<b>НАТРИЯ</b>
ИЗБЫТКОМ РА			
ПОТЕНЦИАЛОПРЕ	ЕДЕЛЯЮЩІ	ИМИ ИОНАМИ	-ТОІКПАВ І
СЯ			
1) $SO_4^{2-}$	2) Na <sup>+</sup>	3) Ca <sup>2+</sup>	4) Cl <sup>-</sup>
26. В КОЛЛОИДНОЙ			
ДЕЙСТВИИ НА			
ИЗБЫТКОМ РА			
ПОТЕНЦИАЛОПРІ	ЕДЕЛЯЮЩІ	ИМИ ИОНАМИ	-ТОІКПАК І
СЯ		2.	
1) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2) Na <sup>+</sup>	3) Ca <sup>2+</sup>	4) Cl <sup>-</sup>
27. ПРИ СЛИВАНИИ			
ВОРА НИТРАТА			
БРОМИДА КАЛИЯ			и мицел-
ЛЫ БУДЕТ ОБРАЗО			4) D -
1) NO <sub>3</sub>	2) Ag <sup>+</sup>	3) K <sup>+</sup>	4) Br
28. ПРИ СЛИВАНИИ	IONATI ICA DE		ил и зомп
28. ПРИ СЛИВАНИИ I ХЛОРИДА МАГН			
АЛОРИДА МАГН РАЦИЕЙ ДИФФУЗ			
ОБРАЗОВАН ИОН		СЛОИ МИЦЕЛ	лы будет
	2) Na <sup>+</sup>	3) $Mg^{2+}$	4) Cl <sup>-</sup>
1) CO <sub>3</sub>	2) Na	3) Mg	4) CI
29. В ЛАБОРАТОРИИ	ЭПЕКТРОФ	Орез испопр	υππ τοινε.
		ОГЕЗ ИСПОЛЬ ОЛЛОИДНОЙ Ч	
1) знака заряда	K0	эльтойдтгой ч 2) объема	илетицы.
3) массы		<ul><li>4) размера</li></ul>	
3) Macchi		т, размера	

- 30. ИОН, КОТОРЫЙ ПЕРВЫМ АДСОРБИРУЕТСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЯДРА КОЛЛОИДНОЙ ЧАСТИЦЫ НАЗЫВАЕТСЯ
  - 1) диффузионным
  - 2) гидратированным
  - 3) поверхностным
  - 4) потенциалопределяющим
- 31. КОЛЛОИДНАЯ ЧАСТИЦА, ОБРАЗУЮЩАЯСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИЗБЫТКА БРОМИДА КАЛИЯ С НИТРАТОМ СЕРЕБРА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ
  - 1) перемещается к отрицательному электроду
  - 2) остается неподвижной
  - 3) перемещается к положительному электроду
  - 4) совершает колебательные движения
- 34. КОЛЛОИДНАЯ ЧАСТИЦА, ОБРАЗУЮЩАЯСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИЗБЫТКА НИТРАТА СЕРЕБРА С БРОМИДОМ КАЛИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ
  - 1) перемещается к отрицательному электроду
  - 2) остается неподвижной
  - 3) перемещается к положительному электроду
  - 4) совершает колебательные движения
- 35. ИОН, ВЫЗЫВАЮЩИЙ ОСАЖДЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАЗЫВАЕТСЯ
  - 1) защитным
  - 2) коагулирующим
  - 3) стабилизирующим
  - 4) дисперсионным
- 36. КОАГУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ИОНОВ ЗАВИСИТ ОТ ВЕЛИЧИНЫ ИХ\_\_
  - 1) массы
  - 2) скорости движения
  - 3) заряда
  - 4) поверхности

- 37. В РЯДУ  $PO_4^{3-}$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $CI^-$  КОАГУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ АНИОНОВ
  - 1) увеличивается
  - 2) не изменяется
  - 3) меняется неоднозначно
  - 4) снижается
- 38. В РЯДУ  $K^+$ ;  $Mg^{2+}$  ;  $Al^{3+}$  КОАГУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КАТИОНОВ
  - 1) увеличивается
  - 2) не изменяется
  - 3) меняется неоднозначно
  - 4) уменьшается
- 39. ПРОЦЕСС РАЗРУШЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ, СОПРОВОЖДАЮЩИЙСЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТ-РИЧЕСКОГО ЗАРЯДА И УДАЛЕНИЕМ ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ, НАЗЫВАЕТСЯ
  - 1) коацервацией
  - 2) коалесценцией
  - 3) коагуляцией
  - 4) денатурацией
- 40. КОАГУЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НА ЗОЛЬ, ПОЛУЧЕН-НЫЙ ПО ДАННОЙ РЕАКЦИИ БУДУТ ОКАЗЫВАТЬ

 $MgCl_{2(H36bITOK)} + Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3 + 2NaCl$ 

- 1) катионы электролита
- 2) катионы и анионы одновременно
- 3) анионы электролита
- 4) нейтральные молекулы
- 41. КОАГУЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НА ЗОЛЬ, ПОЛУЧЕН-НЫЙ ПО ДАННОЙ РЕАКЦИИ БУДУТ ОКАЗЫВАТЬ

 $CaCl_2 + Na_2CO_{3(избыток)} \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$ 

- 1) катионы электролита
- 2) катионы и анионы одновременно
- 3) анионы электролита
- 4) нейтральные молекулы

42. ДЛЯ ЗОЛЯ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПО ДАННОЙ РЕАКЦИИ, НАИЛУЧШИМ КОАГУЛИРУЮ-ЩИМ ДЕЙСТВИЕМ БУДЕТ ОБЛАДАТЬ ИОН

 $CaCl_{2({\scriptscriptstyle \mathsf{U}3}6{\scriptscriptstyle \mathsf{MTOK}})} + Na_2C_2O_4 {\longrightarrow} CaC_2O_4 + 2NaCl$ 2) SO<sub>4</sub><sup>2</sup>-4) NO<sub>3</sub>

43. ДЛЯ ЗОЛЯ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПО ДАННОЙ РЕАКЦИИ, НАИЛУЧШИМ КОАГУЛИРУЮ-ЩИМ ДЕЙСТВИЕМ БУДЕТ ОБЛАДАТЬ ИОН

 $CaCl_2+Na_2C_2O_{4({\scriptscriptstyle H36{\scriptscriptstyle bHTOK}})} \longrightarrow CaC_2O_4+2NaCl$ 1)  $Mg^{2+}$ 4) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

- 44. МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ, ОСНОВАННЫЙ НА ПРОНИК-НОВЕНИИ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ, НЕПРОНИЦАЕМУЮ ДЛЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ, НАЗЫВАЕТСЯ
  - 1) электрофорезом
  - 2) диализом
  - 3) коалесценцией
  - 4) седиментацией
- 45. ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЕЦ ЛИЗЕГАНГА ВОЗМОЖНО В РЕАКШИИ
  - 1)  $AgNO_3 + K_2Cr_2O_7$  2)  $AgNO_3 + NaF$
  - 3)  $MgCl_2 + KCl$
- 4)  $MgCl_2 + AgNO_3$
- 46. СКОРОСТИ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ЧАСТИЦ В КОЛЛО-ИДНОМ РАСТВОРЕ В СРАВНЕНИИ С ИСТИННЫМ
  - 1) различаются незначительно
  - 2) практически одинаковы
  - 3) существенно больше
  - 4) существенно меньше
- 47. СПОСОБНОСТЬ МНОГИХ ГЕЛЕЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ РАЗЖИЖАТЬСЯ И ПЕРЕХОЛИТЬ В ЗОЛИ. А ЗАТЕМ В СОСТОЯНИИ ПОКОЯ ВНОВЬ ВОССТАНАВЛИВАТЬ СВОЮ СТРУК-ТУРУ НАЗЫВАЕТСЯ

1) синерезис

- 2) тиксотропия
- 3) структурообразование
- 4) высаливание

### 48. ОТДЕЛЕНИЕ СЫВОРОТКИ ПРИ СВЕРТЫВАНИИ КРОВИ – ЭТО ПРИМЕР

- 1) синерезиса
- 2) тиксотропии
- 3) периодических реакций
- 4) высаливания

### 49. ПРИ СИНЕРЕЗИСЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛАСТИЧ-НОГО ГЕЛЯ (СТУДНЯ) ВЫДЕЛЯЕТСЯ

1) вода

- 2) сухой полимер
- 3) разбавленный раствор ВМС 4) ксерогель

### 50. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ – ЭТО СВОЙСТВА

- 1) раствора
- 2) сухого полимера
- 3) ксерогеля
- 4) эластичного геля (студня)

Ответы к тесту на стр. 261

Тестовые задания для самоконтроля по теме IX на стр. 307 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме IX на стр. 313

### Тема Х. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 10.1. Понятие о комплексных соединениях. Строение комплексных соединений

Соли в зависимости от состава делят на три типа:

- 1. Простые соли: построены из одного вида положительных и одного вида отрицательных ионов ( $K_2SO_4$ , NaCl, KCl).
- 2. Двойные (смешанные соли): соединения, построенные из двух и более типов солей. Они устойчивы в кристаллическом состоянии, но при растворении в воде они распадаются на ионы, причем каждая соль растворяется независимо. Напри-

мер,  $KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O$  при растворении распадается на ионы  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ 

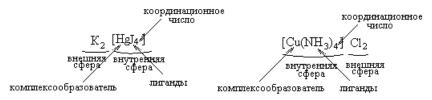
3. Комплексные соли: построены из двух или более типов солей. И в кристалле и в водном растворе проявляют свойства, отличные от каждой составляющей соли.

Fe(CN)<sub>2</sub> + 4KCN 
$$\rightarrow$$
 K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>];  
HgJ<sub>2</sub> + 2KJ  $\rightarrow$  K<sub>2</sub>[HgJ<sub>4</sub>].

Молекулярные соединения, сочетания компонентов которых приводит к образованию сложных ионов, способных к свободному существованию как в кристалле, так и в растворе называются комплексными соединениями или просто комплексами (координационные соединения).

Свойства и строение комплексных соединений (к.с.) объясняет координационная теория, предложенная в 1895 г. швейцарским химиком Альфредом Вернером.

### Строение комплексных соединений:



Согласно координационной теории, в молекуле любого к.с. один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем (к.о.) или центральным ионом. Вокруг него в непосредственной близости расположено или, как говорят, координировано некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых лигандами (или аддентами), образующих внутреннюю сферу соединения. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального атома или иона, составляя внешнюю сферу. Внутренняя сфера комплекса сохраняет стабильность при растворении. Ее границы обозначают квадратными скобками. Ионы, находящиеся во внешней сфере в растворах легко отщепляются.

**Координационное число** (к.ч.) — количество образуемых комплексообразователем  $\sigma$ -связей, чаще всего оно равно числу лигандов, если они монодентатные, т.е. образуют по одной  $\sigma$ -связи с комплексообразователем и занимают одно место в координационной сфере.

Между к.о. и лигандами σ-связи возникают по обменному или донорно-акцепторному механизму

В роли к.о. может выступать любой элемент ПС. Но наибольшую склонность к комплексообразованию проявляют:

1) d-элементы как в виде катионов, так и в свободном виде:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl;$$

$$\kappa.o.$$

$$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2;$$

$$\kappa.o.$$

$$Na_2[Zn(OH)_4];$$

$$[Ni(CO)_4];$$

$$[Fe(CO)_5].$$

2) р-элементы в высокой степени окисления:

$$Na_3[Al(OH)_6];$$
  $K_2[Sn(OH)_4];$   $H_2[Si F_6].$ 

3) значительно реже — щелочные и щелочноземельные металлы. В водных растворах ионы этих металлов находятся в виде аквакомплексов:  $[Sr(H_2O)_4]Cl_2$ .

Связь между степенью окисления комплексообразователя и его координационным числом

Ст. ок. к.о.	К.ч.	Примеры	
+1	2	$[Ag^{+}(NH_3)_2]Cl,$	$[Cu^+(NH_3)_2]Cl$
+2	4	$[Cu^{+2} (H_2O)_4]SO_4,$	$Na_2[Zn^{+2}(OH)_4]$
+3	6	$K_3[Fe^{+3}(CN)_6]$	
+4	6,(8)	$H_2[Pt^{+4}Cl_6]$	

Таким образом, координационное число чаще всего, в 2 раза больше, чем степень окисления комплексообразователя.

## Определение величины заряда к.о. и комплексного иона (к.и.)

Молекула к.с. электронейтральна — заряд внутренней сферы равен заряду внешней сферы с обратным знаком. Заряд к.и. равен алгебраической сумме зарядов к.о. и лигандов.

**Пример 1**. Определить заряд внутренней сферы и степень окисления к.о. в соединении

$$[\underbrace{Cu^{x}(NH_{3}^{o})_{2}]^{+}}_{\text{внеш.сфера}}C1^{-}$$
 - заряд внешней сферы (-1) равен заряду

внутренней сферы (+1).

Определим заряд к.о. – х. Складываем заряды к.о. и лигандов и приравниваем к заряду внутренней сферы:  $x+2\cdot 0=+1$ ; x=+1.  $NH_3$  – нейтральная молекула.

**Пример 2**. Определить заряд внутренней сферы и степень окисления к.о. в соединении:

$$[Pt^{x}(NH_{3})_{4}^{o}Cl_{2}^{-}]^{2+}$$
  $Cl_{2}^{-}$  - заряд внешней сферы внутрсфера

 $2 \cdot (-1) = 2$ - равен заряду внутренней сферы 2+. Определим заряд комплексообразователя – х. Складываем заряды к.о. и лигандов и приравниваем к заряду внутренней сферы:

$$x + 4.0 + 2 \cdot (-1) = +2; x = +4.$$

## 10.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений

Называя к.с. обязательно нужно давать классификацию. Все к.с. классифицируются по трем признакам:

- І. по характеру заряда к.и.;
- II. по природе лигандов;
- III. по числу комплексообразователей.

- **І.** По характеру заряда к.и. к.с. делят на:
- 1) катионные к.с. они образуются за счет координации вокруг положительно заряженного к.о. нейтральных молекул лигандов:  $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ ;
- 2) анионные к.с. они образуются за счет координации вокруг положительно заряженного к.о. отрицательно заряженных ионов лигандов:  $K_2[SiF_6]$ ;
  - 3) нейтральные к.с. они образуются в двух случаях:
- ри координации вокруг нейтрального к.о. нейтральных лигандов:  $[{\rm Fe}^{\rm o}({\rm CO})_5^{\rm o}]^{\rm o}; \ [{\rm Ni}^{\rm o}({\rm CO})_4^{\rm o}]^{\rm o}.$  У нейтральных к.с. нет внешней сферы.
- ightharpoonup при одновременной координации вокруг положительно заряженных к.о. отрицательно заряженных и нейтральных лигандов:  $[\mathrm{Co}(\mathrm{NH_3})_3\mathrm{Cl_3}]^{\mathrm{o}}$ .
- **II.** Классификация к.с. по природе лиганда. По структуре к.с. делят на два типа:
- 1) если к.с. содержит одинаковые лиганды, то такое к.с. называется однородное:  $[\mathrm{Cu}(\mathrm{NH_3})_4]\mathrm{Cl_2}.$
- 2) если к.с. содержит различные лиганды, то оно называется неоднородное или смешанное:  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ .

Однородные к.с. по природе лигандов делятся на:

- гидраты или аквакомплексы. Лиганды молекулы  $H_2O$ :  $[Cr(H_2O)_6]Br_3;$
- аммиакаты. В качестве лигандов молекулы  $NH_3$ :  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ ;
- ацидокомплексы. «Ацидо» кислота, лиганды кислотные остатки:  $H_2[PtCl_6]$ ;
- гидроксокомплексы. В качестве лигандов выступают гидроксильные группы  $OH^-$ :  $Na[Al(OH)_6]$ .

Если к.с. смешанного типа, например,  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  — то это ацидоамминокомплекс.

### **III.** По числу к.о.:

1) один к.о. – моноядерное к.с. Например:  $[Cu(NH_3)_4]Cl_2;$ 

2) больше, чем один к.о. – полиядерное к.с.

Например:  $[(NH_3)_4CO^{OH}_{OH}CO(NH_3)_4]Cl_4$ .

Характеристика лигандов:

- I. По заряду:
- заряженные: C1<sup>-</sup>; F<sup>-</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;
- нейтральные: H<sub>2</sub>O; NH<sub>3</sub>; CO.
- ІІ. По числу σ-связей, образуемых с к.о.:
- монодентатные;
- полидентатные.

Входящие во внутреннюю координационную могут занимать у центрального атома (к.о.) только одно координационное место (образовывать с центральным атомом одну полярную ковалентную  $\sigma$ -связь). Такие лиганды называют монодентатными (от лат. dens – зуб). Монодентатные лиганды – это  $H_2O$ ;  $NH_3$ ,  $C1^{\circ}$  и др. Если все лиганды монодентатные, то к.ч. равно числу лигандов. Например, красная кровяная соль:  $Fe_3[Fe(CN)_6]$ . Координационное число центрального атома  $Fe^{3+}$  равно 6 по числу лигандов.

Другие лиганды, как, например, этилендиамин  $NH_2CH_2CH_2NH_2$ , занимают около центрального атома два места (в случае этилендиамина к центральному атому координированы два атома азота лиганда) и поэтому называются бидентатными. Существуют три-, тетра- и более дентатные лиганды. Т.о. полидентатные лиганды образуют более, чем одну  $\sigma$ -связь с к.о., и к.ч. не равно числу лигандов. Например, в комплексном соединении  $Na_2[Ca(C_2O_4)_2]$  координационное число центрального атома иона  $Ca^{2+}$  равно 4, т.к.  $C_2O_4^{2-}$ , имеющий структурную формулу  $O_0 \subset C_0 \subset$ 

## Правила составления названий к.с.

- 1) название к.с. начинают с катиона;
- 2) в названии комплексного иона сначала указывают лиганды, затем центральный атом к.о.;
- 3) количество лигандов обозначается числительным: 1- моно; 2- ди; 3- три; 4- тетра; 5- пента; 6- гекса:

- 4) к названиям анионных лигандов добавляют окончание «о»:  $C1^-$  хлоро;  $Br^-$  бромо;  $CN^-$  циано;  $NO_2^-$  нитрито;  $OH^-$  гидроксо;  $NO_3^-$  нитрато;  $SO_4^{2^-}$  сульфато;  $F^-$  фторо;  $SCN^-$  роданидо. Молекулярные лиганды называют как соответствующие свободные молекулы.  $NH_3$  аммин;  $H_2O$  аква; CO карбонил;
- 5) комплексообразователь в анионных к.с. называют латинским названием элемента с добавлением окончания «ат»: Fe феррат; Cu купрат; Co кобальтат; Hg гидраргират; Au аурат; Si силикат; B борат; Be бериллат. В катионных и нейтральных к.с. дается русское название к.о.;
- 6) степень окисления к.о. обозначают арабской цифрой и ставят в скобках после его названия;
- 7) в смешанных к.с. сначала перечисляют анионные лиганды, а затем нейтральные в алфавитном порядке.

Например:

 $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$  – тетрааммин меди (+2) хлорид;

 $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  — дихлоротетраамминплатины (+4) хлорид;

 $[Fe(CO)_5]$  – пентакарбонилжелезо;

 $K_2[SiF_6]$  – калия гексафторосиликат (+4);

 $Na_3[Al(OH)_6]$  — натрия гексагидроксоалюминат (+3).

### 10.3. Поведение комплексных соединений в растворе

В растворах к.с. ведет себя как сильный электролит и диссоциирует нацело на комплексный ион и ионы внешней сферы:  $[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl$ 

Комплексный ион ведет себя в растворе как слабый электролит и подвергается ионизации обратимо. Причем она протекает ступенчато с последовательным отщеплением лигандов.

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow [Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3$$
  
 $[Cu(NH_3)_3]^{2+} \leftrightarrow [Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3$ 

$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} \leftrightarrow [CuNH_3]^{2+} + NH_3$$
  
 $[CuNH_3]^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + NH_3$  или  
суммарно:  $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + 4NH_3^{\circ}$ .

Таким образом, процесс ионизации к.и. обратим, к нему можно применить закон действующих масс и записать выражение константы ионизации.

Константа нестойкости комплексного иона — это константа равновесия ионизации комплексного иона, рассмотрим, что такое константа равновесия на примере теоретической реакции.  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ . Константа равновесия — это дробь, в числителе которой стоит произведение равновесных концентраций продуктов реакции, а в знаменателе — произведение равновесных концентраций исходных веществ. Все концентрации возведены в степень коэффициентов в уравнении реакции. [A] — такая форма записи означает равновесную концентрацию вещества A, т.е. квадратные скобки [ ] — это равновесная концентрация.

Запишем выражение константы равновесия: 
$$K_{pasn} = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Константа равновесия характеризует только равновесные (обратимые процессы).

Запишем константы нестойкости для приведенной выше реакции ионизации комплексного иона:

$$K_{\text{Hect.}} = \frac{[Cu^{2^{+}}][NH_{3}]^{4}}{[[Cu(NH_{3})_{4}]^{2^{+}}]}; \qquad K_{\text{yct.}} = \frac{1}{K_{\text{Hect.}}} = \frac{[[Cu(NH_{3})_{4}]^{2^{+}}]}{[Cu^{2^{+}}][NH_{3}]^{4}}.$$

Чем меньше константа нестойкости  $K_n$  тем меньше степень расхода соответствующего иона, тем он, следовательно, более устойчив.

## ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ К ТЕМЕ X. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Выберите один правильный ответ

1. ЗАРЯД КОМПЛЕКСНОГО ИОНА $\left[\mathrm{Cr}(\mathrm{NO_3})(\mathrm{NH_3})_5\right]\!\mathrm{Cl}_2$						
1) 3+	2) 2+	3) 1+	4) 0			
2. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ В КОМПЛЕКСНОМ СОЕДИНЕНИИ $(NH_4)_2$ $ PtCl_4(OH_2) $						
1) +2	2) +3	3) +4	4) +6			
3. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ В КОМПЛЕКСНОМ СОЕДИНЕНИИ $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$						
1) +2	2) +3	3) +4	4) +6			
4. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА- КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ В КОМПЛЕКСНОМ СОЕДИНЕНИИ $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$						
1) 2	2) 4	3) 6	4) 1			
5. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА- КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ В КОМПЛЕКСНОМ СОЕДИНЕНИИ $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$						
1) 3	2) 4	3) 1	4) 6			
6. ФОРМУЛА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ, КОТОРОЕ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ $Cr(NO_3)_3C$ $NH_3$ , ПРИ УСЛОВИИ, ЧТО КООРДИНАЦИ-ОННОЕ ЧИСЛО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ РАВНО 6 1) $[Cr(NH_3)_4](NO_3)_3$ 2) $[Cr(NH_3)_2(NH_3)_2]NO_3$ 3) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ 4) $[Cr(NH_3)_2(NO_3)_2]NO_3$						

- 7. ФОРМУЛА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕР-ЖАЩЕГО СЛЕДУЮЩИЕ ЧАСТИЦЫ:  ${\rm Mg}^{2^+}$ ,  ${\rm H}_2{\rm O}$ ,  ${\rm Cl}^-$ 
  - 1)  $[MgCl(H_2O)_2]Cl$
  - $2) \left[ Mg(H_2O)_4 \right] Cl_2$
  - 3)  $\left[ Mg(H_2O)_3 \right] Cl_2$
  - 4)  $Mg[Cl(H_2O)_4]_2$
- 8. ПРИРОДА СВЯЗИ МЕЖДУ ИОНОМ-КОМПЛЕКСООБ-РАЗОВАТЕЛЕМ И ЛИГАНДАМИ
  - 1) ковалентная полярная связь
  - 2) ионная связь
  - 3) водородная связь
  - 4) ковалентная неполярная связь
- 9. НАЗВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ  ${\rm Na}_3{\rm [Fe(CN)}_5\,{\rm NH}_3{\rm ]}\,$  ПО МЕЖДУНАРОДНОЙ НОМЕНКЛАТУРЕ IUPAC
  - 1) натрия амминнентацианожелезо (+2)
  - 2) натрия пентацианоамминоферрат (+3)
  - 3) натрия пентацианомоноамминферрат (+2)
  - 4) натрия железопентецианоаммин
- - 1) хлорид диамминодиакваплатинат (+4)
  - 2) диаквадиамминплатины (+4) хлорид
  - 3) амминакваплатинат хлорид
  - 4) хлородиаквадиаммин платины (+2)
- 11. НАЗВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ  $\left[ Zn(H_2O)_2Cl_2 \right]$  ПО МЕЖДУНАРОДНОЙ НОМЕНКЛАТУРЕ IUPAC
  - 1) хлориддиаквацинка
  - 2) цинкадиаквахлорид

- 3) дихлородиаквацинк (+2)
- 4) дихлородиаквацинкат (2)
- 12. ФОРМУЛА И НАЗВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИ-НЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПО УРАВНЕНИЮ  $Be(OH)_2 + NaOH \rightarrow$ 
  - 1) Na[Be(OH)<sub>3</sub>], натрия тригидророксобериллат (+2)
  - $_{2)}$  Be[Na(OH) $_{3}$ ], бериллия тригидроксонатрий
  - $_{3)}$  Na $_{2}[Be(OH)_{4}]$ , натрия тетрагидроксобериллат (+2)
  - $_{4)}$  Na<sub>3</sub>[Be(OH)<sub>6</sub>], гексагидроксобериллат (+3)
- 13. ФОРМУЛА И НАЗВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПО УРАВНЕНИЮ  $AIF_3 + NaF \rightarrow$ 
  - $_{1)}$  Na  $_{2}[AlF_{6}]$ , натрия гексафтороалюминат (+4)
  - $_{2)}$  Al[NaF<sub>4</sub>], алюминия тетрафторонатрий
  - $_{3}$  Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>], натрия гексафтороалюминат (+3)
  - $_{4}$  [Al<sub>2</sub>NaF<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, диалюминия трифторонитрит
- 14. УРАВНЕНИЕ, ПРАВИЛЬНО ОПИСЫВАЮЩЕЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ  $Na_3[Al(OH)_6]$  В РАСТВОРЕ
  - 1)  $Na_3[Al(OH)_6] \leftrightarrow Na^+ + Na_2[Al(OH)_6]^-$
  - 2)  $Na_3[Al(OH)_6] \rightarrow 3Na^+ + Al^{3+} + 6OH^-$
  - 3)  $Na_3[Al(OH)_6] \rightarrow 3NaOH + Al(OH)_3$
  - 4)  $Na_3[Al(OH)_6] \rightarrow 3Na^+ + [Al(OH)_6]^{3-}$

15. УРАВНЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ ИОНА  $[{\rm HgJ}_4]^{2-}$  ПО ТРЕТЬЕЙ СТУПЕНИ

1) 
$$\left[HgJ_4\right]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4J^{-}$$

2) 
$$\left[HgJ_4\right]^{2-} \leftrightarrow \left[HgJ_3\right]^- + J^-$$

3) 
$$\left[ HgJ_{3} \right]^{-} \leftrightarrow \left[ HgJ_{2} \right]^{0} + J^{-}$$

4) 
$$[HgJ_2]^0 \leftrightarrow [HgJ]^+ + J^-$$

16. ВЫРАЖЕНИЕ  $K_{necm}$  КОМПЛЕКСНОГО ИОНА, ВХОДЯЩЕГО В СОСТАВ СОЕДИНЕНИЯ  $K_3[Fe(CN)6]$ 

1. 
$$K_{necm} = \frac{\left[K^{+}\right]^{3} \times \left[Fe^{3+}\right] \times \left[CN^{-}\right]^{6}}{\left[K_{3}\left[Fe(CN)_{6}\right]^{3-}\right]}$$
 2.  $K_{necm} = \frac{\left[Fe^{3+}\right] \times \left[CN^{-}\right]}{\left[Fe(CN)_{6}\right]^{3-}}$  3.  $K_{necm} = \frac{\left[Fe^{3+}\right] \times \left[CN^{-}\right]^{6}}{\left[Fe(CN)_{6}\right]^{3-}}$  4.  $K_{necm} = \frac{\left[Fe(CN)_{6}\right]^{3-}}{\left[Fe^{3+}\right] \times \left[CN^{-}\right]^{6}}$ 

17. АНИОНЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ В РАСТВОРЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ  $[Pt(NH_3)_3Br(NO_2)_2]Cl$ 

1) 
$$Cl^-$$
 2)  $Br^-$  3)  $NO_2^-$  4)  $Br^-$  и  $NO_2^-$ 

18. СТЕПЕНЬ, В КОТОРОЙ ВХОДИТ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЛИГАНДА В ВЫРАЖЕНИИ КОНСТАНТЫ НЕСТОЙ-КОСТИ СОЕДИНЕНИЯ  $Na_3[AlF_6]$ 

19. НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫМ КОМПЛЕКСНЫМ ИОНОМ ЯВЛЯЕТСЯ

1. 
$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}(K_{H} = 1.9 \cdot 10^{-9})$$

2. 
$$\left[Cu(NH_3)_A\right]^{2+}(K_u = 2.1 \cdot 10^{-14})$$

3. 
$$\left[Co(NH_3)_6\right]^{2+}(K_u = 8 \cdot 10^{-6})$$

4. 
$$\left[Co(NH_3)_6\right]^{3+}(K_n = 3.1 \cdot 10^{-33})$$

### 20. УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ ИОНИЗАЦИИ КОМПЛЕКС-НОГО СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩЕЕ ОШИБКУ

1) 
$$K_2[Zn(CN)_4] \leftrightarrow 2K^+ + [Zn(CN)_4]^{2-}$$

2) 
$$\left[Zn(CN)_4\right]^{2-} \leftrightarrow \left[Zn(CN)_3\right]^- + CN^-$$

3) 
$$\left[Zn(CN)_3\right]^- \longleftrightarrow \left[Zn(CN)_2\right]^0 + CN^-$$

4) 
$$\left[Zn(CN)_{2}\right]^{0} \leftrightarrow \left[ZnCN\right]^{+} + CN^{-}$$
  
Ответы к тесту на стр.268

Тестовые задания для самоконтроля по теме X на стр. 309 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме X на стр. 313

## ТЕМА XI. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

#### 11.1. Степень окисления

Сначала введем понятие электроотрицательности. Когда между атомами образуется химическая связь, чаще всего она образуется за счет общей пары электронов.

Электроотрицательность (э.о.) — характеризует способность атома, притягивать к себе электроны общей электронной пары. Э.о. — мера неметалличности элемента. Чем больше неметаллические свойства элемента, тем больше у него э.о. Типичные металлы находятся в начале периоде, а типичные неметаллы в конце периода. Следовательно, в периоде слева направо металлические свойства элементов ослабевают, а неметаллические усиливаются, тогда э.о. в периоде слева направо увеличивается. В подгруппе сверху вниз наоборот металлические свойства усиливаются, а неметаллические ослабевают. Следовательно, э.о. в подгруппе сверху вниз уменьшается.

В зависимости от электроотрицательностей соединяющихся атомов степень окисления может быть отрицательной, нулевой

и положительной. Она пишется арабской цифрой в верхнем правом углу у символа элемента в следующем порядке: сначала заряд, потом число, например -2, +3 и т.д.

Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, в предположении, что оно состоит из ионов. Ионы из атомов образуются, когда электроны общей электронной пары полностью переместились к более электроотрицательному атому. При этом более электроотрицательный атом имеет отрицательный заряд и называется анионом, а менее электроотрицательный имеет положительный заряд и называется катионом.

### Правила определения степеней окисления

- 1. Степень окисления простых веществ равна 0:  $S^{o}$ ,  $Cl_{2}^{o}$ ,  $Na^{o}$ ,  $H_{2}^{o}$ ,  $O_{2}^{o}$ ,  $F_{2}^{o}$  и т.д.
- 2. Степень окисления фтора во всех соединениях -1, например  $H^{^{+1}}\!F^{^{-1}}$ 
  - 3. Степень окисления водорода:
- в большинстве соединений +1, например  $H_2^{+1}S^{-2}$
- в гидридах металлов -1, например  $Na^{+1}H^{-1}$ 
  - 4. Степень окисления кислорода:
- в большинстве соединений равна -2, например,  $Mg^{+2}O^{-2}$
- в пероксидах равна -1, например,  $H_2^{+1}O_2^{-1}$
- в соединениях со фтором равна +2, например,  $O^{+2}F_2^{-1}$
- 5. Металлы в соединениях, всегда имеют только положительную степень окисления.

Металлы первой группы главной подгруппы IA имеют только степень окисления +1, равную номеру группы. Это такие металлы как Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

Металлы второй группы главной подгруппы IIA имеют только степень окисления +2, равную номеру группы. Это такие металлы как Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Ra.

Алюминий Al всегда имеет степень окисления +3, равную номеру группы.

*Металлы побочных подгрупп* тоже всегда проявляют положительную переменную степень окисления, которая не может быть больше, чем номер группы, в которой находится элемент.

Обычно максимальная положительная степень окисления равна номеру группы, в которой находится элемент.

- 6. Неметаллы проявляют различные как положительные, так и отрицательные степени окисления. Для неметаллов чаще всего соблюдается правило четности и нечетности: если элемент находится в четной группе он проявляет четные степени окисления, например сера S (находится в VIA подгруппе, 6 четное число) для нее характерны четные степени окисления: -2; 0; +4; +6; фосфор P (находится в VA подгруппе, 5 нечетное число) для него характерны нечетные степени окисления: -3; 0; +3;+5; хлор C1 (находится в VIIA подгруппе, 7 нечетное число) для него характерны нечетные степени окисления: -1;0;+1;+3;+5;+7 и т.д. Из этого правила, конечно, есть исключения, например, азот N проявляет все степени окисления от -3 до +5, но при этом нужно запомнить:
- максимальная положительная степень окисления равна номеру группы, в которой находится элемент;
- отрицательная степень окисления неметаллов определяется по формуле  $N_{\it группы}$ -8.
- 7. Сумма всех степеней окисления в молекуле равна нулю, т.е. молекула электронейтральна.
- 8. Сумма всех степеней окисления в ионе равна заряду иона.

# 11.2. Основные положения теории окислительновосстановительных реакций (ОВР)

1. Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановителными.

Протекание OBP и, следовательно, изменение степени окисления атомов обусловлено переходом электронов от одних атомов к другим.

2. Процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом называется **окислением** 

Al - 
$$3e \rightarrow Al^{3+}$$
  $Fe^{2+}$ - $1e \rightarrow Fe^{3+}$   $2Cl^{-}$ - $2e \rightarrow Cl_{2}$ 

При окислении степень окисления повышается

3. **Восстановлением** называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом  $S+2e \rightarrow S^{2-}$   $Fe^{3+}+1e \rightarrow Fe^{2+}$   $2H^++2e \rightarrow H_2$ 

При восстановлении степень окисления понижается.

- 4. Окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот восстановление всегда связано с окислением.
- 5. **Окислители** вещества, в составе которого есть атомы, способные присоединять электроны. При этом происходит восстановление. В роли окислителей могут выступать вещества, в состав которых входят:
- катионы, содержащие металл в высшей степени окисления:  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и т.д.;
- анионы, содержащие элемент в высшей степени окисления:  $SO_4^{2-}$ ;  $MnO_4^{-}$ ;  $ClO_4^{-}$ ;  $NO_3^{-}$ ;  $CrO_7^{2-}$ ;  $CrO_4^{-2-}$  и т.д.

А также такие распространенные окислители — простые вещества неметаллы, как  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  и т.д.

- 6. **Восстановители** вещества, в составе которых есть атомы, способные отдавать электроны. При этом происходит окисление. В роли восстановителей могут выступать вещества, в состав которых входят:
- катионы, содержащие металл в низшей степени окисления: Fe $^{2+}$ , Cu $^+$  и т.д.;
- анионы, содержащие элемент в низшей степени окисления:  $C\Gamma$ ;  $B\Gamma$ ;  $\Gamma$ ;  $S^2$ , H и т.д.

А также такие распространенные восстановители как простые вещества металлы (только восстановители),  $H_2$ , C, CO.

7. Двойственными окислительно-восстановительными свойствами (могут выступать в роли и окислителя и восстановителя) обладают соединения, в состав которых входят атомы в промежуточной степени окисления.

### 11.3. Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три основных типа окислительно-восстановительных реакций:

1. Межмолекулярные (межмолекулярного окисления - восстановления).

К этому типу относятся наиболее многочисленные реакции, в которых атомы элемента окислителя и элемента восстановителя находятся в составе разных молекул веществ. Например

$$Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O.$$

2. Внутримолекулярные (внутримолекулярного окисления - восстановления).

$$2KC1O_3 = 2KC1 + 3O_2$$

3. Диспропорционирования (самоокисления - самовосстановления).

Это такие реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент в одной и той же промежуточной степени окисления, которая в результате протекания реакции одновременно как снижается, так и повышается. Например:

$$3C1^{\circ}_{2} + 6 \text{ KOH} = 5 \text{ KC1}^{-} + \text{KC1}^{+5}\text{O}_{3} + 3\text{H}_{2}\text{O},$$
  
 $3\text{HC1}^{+1}\text{O} = \text{HC1}^{+5}\text{O}_{3} + 2\text{HC1}^{-}.$ 

Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике. В качестве примеров ОВР, протекающих в природных биологических системах, можно привести реакцию фотосинтеза у растений и процессы дыхания у животных и человека. ОВР используются при получении металлов, органических и неорганических соединений, при проведении очистки различных веществ, природных и сточных вод.

#### 11.4. Метолы составления ОВР

### 11.4.1. Метод электронного баланса

Здесь подсчет числа электронов производится на основании значений степеней окисления элементов до и после реакции. Число электронов, отданных восстановителем, должно

быть равно числу электронов принятых окислителем. Приведем простейший пример:

$$Na^{\circ} + Cl_{2}^{\circ} \rightarrow Na^{+} Cl^{-}$$
 $Na^{\circ} - e^{-} \rightarrow Na^{+} - \text{ окисление}$ 
 $Cl_{2} + 2e^{-} \rightarrow 2 Cl^{-} - \text{ восстановлениe}$ 
 $2 Na + Cl_{2} = 2NaCl$ 

Данный метод используют в том случае, если реакция протекает не в растворе (в газовой фазе, реакции термического разложения и т.д.).

# 11.4.2. Метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций)

Данный метод учитывает среду раствора, дает представление о характере частиц реально существующих и взаимодействующих в растворах. Остановимся на нем более подробно.

Алгоритм подбора коэффициентов ионно-электронным методом:

- 1. Составить молекулярную схему реакции с указанием исходных веществ и продуктов реакции.
- 2. Составить полную ионно-молекулярную схему реакции, записывая слабые электролиты, малорастворимые, нерастворимые и газообразные вещества в молекулярном виде, а сильные электролиты в ионном.
- 3. Исключив из ионно-молекулярной схемы ионы, не изменяющиеся в результате реакции (без учета их количества), переписать схему в кратком ионно-молекулярном виде.
- 4. Отметить элементы, изменяющие в результате реакции степень окисления; найти окислитель, восстановитель, продукты восстановления, окисления.
- 5. Составить схемы полуреакций окисления и восстановления, для этого:
- а) указать восстановитель и продукт окисления, окислитель и продукт восстановления;

б) уравнять число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций (выполнить баланс по элементам) в последовательности: элемент, изменяющий степень окисления, кислород, другие элементы. Уравнять суммарное число зарядов в обеих частях полуреакций; для этого прибавить или отнять в левой части полуреакций необходимое число электронов (баланс по зарядам).

При этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы  ${\rm H_2O},$  ионы  ${\rm H^+}$  или  ${\rm OH^-}$  в зависимости от характера среды:

#### 5.1. Кислая среда

(в левой или правой части уравнения есть кислота)

Правило 1. В кислой среде в ту сторону уравнения полуреакции, где не хватает атомов кислорода ставиться столько же молекул воды, в другую сторону уравнения ставиться удвоенное число ионов  $H^+$ :  $H_2O = O^{-2} + 2H^+$ 

Пример.  $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ 

В левой части 4 атома «О», в правой части нет атомов «О». Разница в 4 атома «О», следовательно, в правую часть уравнения полуреакции ставим столько же (4) молекул воды:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

В другую часть уравнения ставим удвоенное против числа молекул воды количество протонов  $H^+$ :

$$MnO_{4}^{-} + 8H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_{2}O$$

Считаем заряды у левой и правой частей. Слева:  $-1 + 8 \cdot (+1) = +7$ . Справа  $+2 + 4 \cdot 0 = +2$  ( $H_2O$  —нейтральная молекула, заряд 0). Чтобы перейти из +7 в +2 надо добавть 5е (каждый е это -1).

$$\frac{MnO_{4}^{-} + 8H^{+} + 5e^{-}}{+^{7}} \rightarrow \frac{Mn^{2+} + 4H_{2}O}{+^{2}} -$$

Это процесс восстановления,  $\mathrm{MnO}_4^-$  окислитель.

Правило 2. Если в правой части образуется кислота, то ее пишут в виде молекулы.

#### 5.2. Щелочная среда

(в левой или правой части уравнения есть основание)

Правило 1. В щелочной среде в ту сторону уравнения полуреакции, где не избыток атомов кислорода ставиться столько же молекул воды, в другую сторону уравнения ставиться удвоенное числи ионов OH<sup>-</sup>:  $O^{-2}$ +H<sub>2</sub>O = 2OH <sup>-</sup>

Пример. 
$$MnO_4^- \rightarrow MnO_2 \downarrow$$

Слева 4 атома «О», справа 2 атома «О». Разница в 2 атома «О». 2 молекулы воды ставим в ту сторону уравнения, где атомов «О» больше, т.е. в левую сторону:

$$MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 \downarrow$$

В правую часть уравнения ставим удвоенное против числа молекул воду число групп ОН, т.е. 4:

$$MnO_4^- + 2 H_2O \rightarrow MnO_2 \downarrow + 4OH^-$$

Считаем заряды у левой части:  $-1+2\cdot 0 = -1$ . Считаем заряды у правой части:  $0 + 4\cdot (-1) = -4$  (МпО<sub>2</sub> — нейтральная молекула, заряд 0). Чтобы из -1 перейти в -4 надо добавить 3е:

$$MnO_{\frac{4}{-1}}^{-} + 2H_2O + 3e^{-} \rightarrow MnO_2 \downarrow +4OH^{-}$$

Это процесс восстановления  $MnO_4^-$  – окислитель.

Правило 2. Если в щелочной среде атомы «О» уравнены, а атомы «Н» нет, то на каждый лишний атом «Н» добавляется в эту же часть уравнения столько же групп ОН<sup>-</sup>, а в другую часть уравнения ставиться столько же молекул воды.

Пример. NO
$$_3^- \rightarrow NH_3$$

Сначала уравниваем по 1 правилу для щелочной среды. В левой части 3 атома «О», в правой нет атомов «О». В левую часть, где избыток атомов «О», ставим 3 молекулы воды:

$$NO_3^- + 3 H_2O \rightarrow NH_3$$

В другую часть уравнения ставим в 2 раза больше, т.е  $6~\mathrm{OH}^{\text{-}}$  - ионов:

$$NO_3^- + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 6OH^-$$

Теперь атомы «О» уравнены, а атомы «Н» нет (справа 6 «Н», слева 9 «Н»). Теперь уравниваем по 2 правилу. На каждый лишний атом «Н» в правой части ставим столько же групп ОН-, т.е. 3:

$$NO_3^- + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 6OH^- + 3OH^-$$

В другую часть уравнения ставим столько же (3) молекулы воды:  $NO_3^- + 3H_2O + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 6OH^- + 3OH^-$ 

или 
$$NO_3^- + 6H_2O \rightarrow NH_3 + 9OH^-$$

Считаем заряды в левой и правой частях уравнения. Слева:  $-1+6\cdot 0 = -1$ .

Справа  $0+9\cdot(-1)=-9$ . Чтобы перейти из -1 в -9 надо добавить 8e.

$$NO_{3}^{-} \xrightarrow{+6H_{2}O + 8e^{-} \rightarrow NH_{3} + 9OH^{-}} + H_{3}^{-} +$$

Это процесс восстановления, NO 3 окислитель.

- 6. Найти наименьшее общее кратное (НОК) для числа отданных и полученных электронов.
- 7. Найти основные коэффициенты при каждой полуреакции. Для этого полученное в п.6 число (НОК) разделить на число электронов, фигурирующих в данной полуреакции.
- 8. Умножить полуреакции на полученные основные коэффициенты, сложить их между собой: левую часть с левой, правую с правой (получить ионно-молекулярное уравнение реакции). При необходимости "привести подобные" ионы и молекулы  $H_2O$ .
- 9. Расставить коэффициенты в молекулярном уравнении реакции.
- 10. Провести проверку по частицам, не участвующим в ОВР, исключенным из полной ионно-молекулярной схемы (п.3). При необходимости коэффициенты для них находят подбором.
  - 11. Провести окончательную проверку по кислороду.

#### Пример 1. Кислая среда

Молекулярная схема реакции:

$$KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaNO_3 + H_2O + K_2SO_4$$

Полная ионно-молекулярная схема реакции:

Краткая ионно-молекулярная схема реакции:

$${
m Mn^{+7}O_{~4}^{~-}}_{
m ok-ль} + {
m N^{+3}O_{~2}^{~-}}_{
m boc-ль} + 2{
m H^{+}} 
ightarrow {
m Mn^{2+}}_{
m продукт~ в-ния} + {
m N^{+5}O_{~3}^{~-}}_{
m продукт~ в-ния} + {
m H_{2}O}$$

В ходе реакции степень окисления Mn понижается от +7 до +2 (марганец восстанавливается), следовательно,  ${\rm MnO}_4^-$  окислитель;  ${\rm Mn}^{2+}$  - продукт восстановления. Степень окисления азота повышается от +3 до +5 (азот окисляется), следовательно,  ${\rm NO}_2^-$  – восстановитель,  ${\rm NO}_3^-$  – продукт окисления.

Уравнения полуреакций:

$$\underline{MnO_{\frac{1}{4}}^{-} + 8H^{+} + 5e^{-}} \rightarrow \underline{Mn^{2+} + 4H_{2}O} \quad | 2 \quad \text{вос-ние}$$

$$+7 \quad +(-5) = +2$$

$$\underline{NO_{\frac{1}{2}} + H_{2}O - 2e^{-}} \rightarrow \underline{NO_{\frac{3}{4}}^{-} + 2H^{+}} \quad | 5 \quad \text{ок-ниe}$$

$$-1 - (-2) = +1$$

 $2MnO_4^- + 16H^+ + 5NO_2^- + 5H_2O = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5NO_3^- + 1OH^+$  (полное ионно-молекулярное уравнение).

В суммарном уравнении исключаем число одинаковых частиц, находящихся как в левой, так и в правой частях равенства (приводим подобные). В данном случае это ионы  $H^+$  и  $H_2O$ .

Краткое ионно-молекулярное уравнение будет иметь вид  $2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \rightarrow 2Mn^{2^+} + 3H_2O + 5NO_3^-$  .

В молекулярной форме уравнение имеет вид  $2KMnO_4+5\ NaNO_2+3\ H_2SO_4=2MnSO_4+5NaNO_3+3H_2O+K_2SO_4.$ 

Проверим баланс по частицам, которые не участвовали в OBP:  $K^+$  ( 2=2),  $Na^+$  (5=5),  $SO_4^{2-}$  (3=3). Баланс по кислороду: 30=30.

**Пример 2. Нейтральная среда**, но в правой части образуется щелочь, уравниваем по щелочной среде

Молекулярная схема реакции:

$$KMnO_4 + NaNO_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 ↓ + NaNO_3 + KOH$$
 Ионно-молекулярная схема реакции:

$$K^+ + MnO_4^- + Na^+ + NO_2^- + H_2O \rightarrow MnO_2 \downarrow + Na^+ + NO_3^- + K^+ + OH^-$$

Краткая ионно-молекулярная схема:

Уравнения полуреакций:

$$\frac{\text{MnO}_{4}^{-} + 2\text{H}_{2}\text{O} + 3\text{e}^{-}}{6 - 1 + (-3)} \rightarrow \frac{\text{MnO}_{2} \downarrow + 4\text{OH}^{-}}{-4}$$
 2 в-ние  $\frac{\text{NO}_{2}^{-} + 2\text{OH}^{-} - 2\text{e}^{-}}{-3 - (-2)} \rightarrow \frac{\text{NO}_{3}^{-} + \text{H}_{2}\text{O}}{-1}$  3 ок-ние

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3NO_2^- + 6OH^-$$
 →  $2MnO_2 \downarrow$  + 8 OH<sup>-</sup> +  $3NO_3^- + 3H_2O$  .

Приводим подобные, в данном случае это  ${\rm H_2O}$  и  ${\rm OH}^-$ . Краткое ионно-молекулярное уравнение:

$$2MnO_4^- + 3NO_2^- + H_2O \rightarrow 2MnO_2 \downarrow + 3NO_3^- + 2OH^-.$$

В молекулярной форме уравнение имеет вид

 $2KMnO_4 + 3NaNO_2 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3NaNO_3 + 2KOH.$ 

Баланс по частицам, которые не участвовали в OBP:  $Na^+$  (3 = 3);  $K^+$  (2 = 2). Баланс по кислороду: 15 = 15.

#### Пример 3. Щелочная среда

Молекулярная схема реакции:

 $KMnO_4 + NaNO_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + NaNO_3 + H_2O.$ 

Ионно-молекулярная схема реакции:

Краткая ионно-молекулярная схема реакции:

$$^{+7}$$
  $^{+3}$   $^{+6}$   $^{+5}$   $^{+5}$   $^{+6}$   $^{+5}$   $^{+7}$   $^{+8}$   $^{-1}$   $^{+8}$   $^{-1}$   $^{+8}$   $^{-1}$   $^{-$ 

Уравнения полуреакций:

$$MnO_4^- + 1e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$
 | 2 вос-ние  $NO_2^- + 2OH^- - 2e^- \rightarrow NO_3^- + H_2O$  | 1 ок-ние  $-3$  -  $-(-2)$  =  $-1$ 

 $2 \text{ MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  (краткое ионно-молекулярное уравнение).

В молекулярной форме уравнение имеет вид  $2KMnO_4 + NaNO_2 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + NaNO_3 + H_2O$  Баланс по частицам, которые не участвовали в OBP:  $K^+$  (4=4);  $Na^+$  (1=1). Баланс по кислороду: 12=12.

#### Пример 4. Роль перекиси водорода в ОВР

Рассмотрим примеры влияния среды на течение реакции с участием пероксида водорода. Пероксид водорода содержит кислород в промежуточной степени окисления -1, поэтому может выполнять роль и окислителя и восстановителя.

#### $H_2O_2$ как окислитель

Кислая среда:  $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$ 

Нейтральная или щелочная среда:  $H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$ 

Пример 4.1.:

$$\overline{2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + 2 H_2O}$$
  
 $2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2 H_2O$ 

#### Н2О2 как восстановитель

$$H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2H^+$$

Пример 4.2.:

$$\overline{5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ MnO}_4^2 + 6\text{H}^+ = 5 \text{ O}_2 + 2 \text{ Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}}$$
  
 $5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \text{ O}_2 + 2 \text{ MnSO}_4 + \text{K}_2 \text{ SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}}$ 

### 11.5. Расчет молярной массы эквивалента окислителя и восстановителя

Взаимодействие веществ в окислительно-восстановительных процессах, как и в других химических реакциях, подчиняется закону эквивалентов. Молярная масса эквивалента  $\frac{1}{z}M(x)$  окислителя или восстановителя равна их молярной массе M(x), умноженной на фактор их эквивалентности 1/z в данной реакции.

Фактор эквивалентности окислителя или восстановителя равен 1/z, где z — число электронов, принятых или отданных одной частицей (молекулой, атомом, ионом) окислителя или восстановителя.

Молярная масса эквивалента окислителя (эквивалент окислителя) рассчитывается как молярная масса окислителя, деленная на число электронов (n<sub>e</sub>), принятых окислителем:

$$M\left(\frac{1}{z}$$
ок – ля  $\right) = \frac{1}{n_e}M$ (ок – ля).

Молярная масса эквивалента восстановителя (эквивалент восстановителя) рассчитывается как молярная масса восстановителя, деленная на число электронов ( $n_e$ ), отданных восстановителем:

$$M\left(\frac{1}{z}$$
вос – ля  $\right) = \frac{1}{n_e}M$ (вос – ля).

### 11.6. Стандартные электродные потенциалы. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций

Мерой окислительно — восстановительной способности веществ служат их электродные или окислительно — восстановительные потенциалы  $E_{\rm ox}/_{\rm Red}$  (редокс-потенциалы). Окислительно — восстановительный потенциал характеризует окислительно — восстановительную систему, состоящую из окисленной формы вещества (Ох), восстановленной формы (Red) и электронов. Принято записывать окислительно-восстановительные системы в виде обратимых реакций восстановления:

$$Ox + ne^- \leftrightarrows Red.$$

Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом. Абсолютные значения электродных потенциалов измерить нельзя, поэтому для характеристики электродных процессов пользуются их относительными значениями. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода сравнения, потенциал которого условно принимают равным нулю. В качестве электрода сравнения часто применяется стандартный водородный электрод, относящийся к газовым электродам.

Электродные потенциалы, измеренные по отношению к стандартному водородному электроду при стандартных условиях (T=298K; для растворённых веществ концентрация (активность) С  $_{Red}=C_{ox}=1$  моль/л или для металлов  $C_{Me}^{\ n+}=1$  моль/л, а для газообразных веществ P=101,3 кПа), называют стандартными электродными потенциалами и обозначают  $E^o_{Ox/Red}$ . Это справочные величины. При помощи таблиц стандартных потенциалов можно легко составлять уравнения самых различных химических реакций, решать вопрос о направлении этих реакций и полноте их протекания. Окислительновосстановительные потенциалы металлов, измеренные относи-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> От латинских слов Reductio (восстановление) и Oxidato (окисление).

тельно водородного электрода, расположены в ряд по возрастанию потенциала. Они составляют электрохимический ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов  $E^{\circ}$ ). Окислительно-восстановительные потенциалы других водных систем, измеренные в стандартных условиях относительно водородного электрода, дополняют электрохимический ряд напряжений металлов.

Окислительная способность веществ тем выше, чем больше алгебраическая величина их стандартного электродного (окислительно-восстановительного) потенциала. Напротив, чем меньше величина стандартного электродного потенциала реагирующего вещества, тем сильнее выражены его восстановительные свойства:

- чем больше значение E°, тем сильнее проявляются окислительные свойства вещества или иона;
- чем меньше значение E°, тем больше восстановительные свойства вешества или иона.

Критерием самопроизвольного протекания химических процессов является изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G < O$ ). Изменение энергии Гиббса OBP связано с разностью окислительно-восстановительных (электродных) потенциалов участников окислительно-восстановительного процесса E:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

где F — постоянная Фарадея; n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;  $\Delta E$  — разность окислительно-восстановительных потенциалов или электродвижущая сила OBP (ЭДС гальванического элемента, образованного двумя окислительно-восстановительными системами):

$$\Delta E = E_{\text{ok-jig}} - E_{\text{b-jig}},$$

где  $E_{\text{ок-ля}}$  — потенциал окислителя,  $E_{\text{в-ля}}$  — потенциал восстановителя.

Учитывая вышеизложенное: *OBP* протекает в прямом направлении, если ее ЭДС положительна, т.е.  $\Delta E > O$ ; в противном случае ( $\Delta E < O$ ) *OBP* будет протекать в обратном направлении. ЭДС, вычисленная для стандартных условий, называется стандартной и обозначается  $\Delta E^{\circ}$ . Всегда системы с более

высоким окислительно-восстановительным потенциалом будут окислять системы с более низким его значением. OBP протекает в прямом направлении, если

 $E_{o\kappa-\pi g} > E_{B-\pi g}$ 

#### ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ К ТЕМЕ XI. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Выберите один правильный ответ

1. СТЕПЕНЬ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> PAE	ОКИСЛЕНИЯ ВНА	СЕРЫ В СЕ	РНОЙ КИ	СЛОТЕ
1) -2	2) +2	3) +4	Δ	1)+6
2. СТЕПЕНЬ О РАВНА	ОКИСЛЕНИЯ АЗ	ота в ионе	AMMOHI	IЯ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
1) +3	2) +1	3) -3	4	1) +5
3. ВЫСШУЮ СОЕДИНЕ	СТЕПЕНЬ ОКИ ЕНИИ	СЛЕНИЯ СЕРА	А ПРОЯВЈ	ІЯЕТ В
1) SO <sub>3</sub>	2) Al2S3	3) $K_2S$	4) N	aHSO <sub>3</sub>
4. НАИБОЛЬШУЮ СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТ ПРОЯВЛЯЕТ В СОЕДИНЕНИИ:				
1) NH <sub>3</sub>	2) N <sub>2</sub>	3) NO <sub>2</sub>	4) N	$_{2}O_{5}$
5. СТЕПЕНЬ СОЕДИНЕ	ОКИСЛЕНИЯ ЕНИИ	УГЛЕРОДА	PABHA	-2 B
1) CH <sub>2</sub> O	2) $H_2CO_3$	3) CH <sub>3</sub> OH	4) HCO	ϽH
6. СТЕПЕНЬ СОЕДИНЕ	ОКИСЛЕНИЯ ЕНИИ:	УГЛЕРОДА	PABHA	0 B
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2) С₂Н₅ОН КИСЛИТЕЛЕМ М	,	4)	НСОН

1) F	$eCl_2$	2) Mg	3) $Na_2CO_3$	4) HClO <sub>4</sub>
			EM MOЖЕТ Б 3) FeCl <sub>2</sub>	
		НЫЕ И ВО ПРОЯВЛЯТ		ЕЛЬНЫЕ СВОЙ-
		2) FeS		4) KBr
10. ОКИСЛІ ЯВЛЯЕТ		И В РЕАКЦИ	ИИ KNO <sub>2</sub> +KCl	$O_3 \rightarrow KCl + KNO_3$
1)	KNO <sub>2</sub>	2) KClO <sub>3</sub>	3) KNO <sub>3</sub>	4) KCl
KC1			·	$KClO_3 \rightarrow P_2O_5 +$
1) P	2) KC	$ClO_3$ 3)	$P_2O_5$ 4)	KCl
	ИТЕЛЕМ ВЛЯЕТС		ИИ $S + H_2SO$	$_{4 \text{ (КОНЦ.)}} \rightarrow SO_2 +$
1)	S	2) SO <sub>2</sub>	3) H <sub>2</sub> O	4) $H_2SO_4$
$MnO_2$	+ HCl -		ЕАКЦИИ 2 + H <sub>2</sub> O ЯВЛЯІ 3) MnCl <sub>2</sub>	
14. ТИП РЕАКЦИИ $NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + O_2$ 1) внутримолекулярная 2) межмолекулярная 3) диспропорционирования				
<ul> <li>15. ТИП РЕАКЦИИ СН₃СНО + Ag₂O→ СН₃СООН +2Ag</li> <li>1) внутримолекулярная</li> <li>2) межмолекулярная</li> <li>3) диспропорционирования</li> </ul>				
16. ТИП РЕАКЦИИ $C1_2 + KOH = KC1 + KC1O + H_2O$ 1) внутримолекулярная 2) межмолекулярная 3) диспропорционирования 17. ТИП РЕАКЦИИ $KC1O_3 \rightarrow KC1O_4 + KC1$				

	1) внутри	имолекулярная		
		лекулярная элекулярная		
		порционирова	киния	
1.0	TIME DE A MINIMA			
18	В. ТИП РЕАКЦИИ	$H \cap \to M_{\mathcal{D}} \cap$	$_{2} + C_{2}H_{4}(OH)_{2} + I$	(OH
		$11_2$ О $7$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$		COII
		лекулярная элекулярная		
		опорционирова	иния	
10	КОЭФФИЦИЕН'	T HEDEH MO	пекупой окт	спитела р
19	л. КОЭФФИЦИЕН РЕАКЦИИ	т перед мо	JIEKYJIOM OKM	ІСЛИТЕЛЯ В
	$Cr_2(SO_4)_3 + Na$	BiO₂ +NaOH+	H <sub>2</sub> O →Na <sub>2</sub> CrO	$O_4 + Bi(OH)_2$
	$+Na_2SO_4$ P.		1120 114201	54 · BI(011)3
	1) 1	2) 2	3) 3	4) 4
2	20. КОЭФФИЦИЕІ		ОЛЕКУЛОЙ ВО	ССТАНОВИ-
	ТЕЛЯ В РЕАКІ			
			$SO_4 + O_2 + H_2OP_1$	
	1) 1	2) 2	3) 3	4) 4
2	21. ОПРЕДЕЛИТЕ	СУММУ КО	ЭФФИЦИЕНТС	в в левой
			$O_3 + H_2S \rightarrow HC1$	
	1) 2	2) 3	3) 4	4) 5
22	2. ОБЩАЯ СУММ	IA KOጋውውII	ниентов в ч	<b>УРАВНЕНИИ</b>
22	РЕАКЦИИ РАН		LAILITOD D	TADIILIIIII
	1		$\rightarrow$ MnSO <sub>4</sub> +	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O +
	$K_2SO_4$	12 0 2	•	2 2
	1) 132	2) 154	3) 197	4) 111
20	. Kooaainnen	т перен з	AO TERMITON	DOCCEANO
23	В. КОЭФФИЦИЕН Вителя В VI	I ПЕРЕД Г	иолекулои ЕАКЦИИ Na <sub>2</sub> S(	$BOCCTAHO$ - $O_3 + KIO_3 +$
	$H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Na$			$J_3 + KIO_3 +$
	1) 5	(2) 4	3) 3	4) 2
	,	,	,	,
24	. КОЭФФИЦИЕН	Г ПЕРЕД МО	ЛЕКУЛОЙ ОКИ	ІСЛИТЕЛЯ В
	•	$6 + KMnO_4 +$	$H_2SO_4 \rightarrow S + Mr$	$1SO_4 + K_2SO_4$
	+H <sub>2</sub> O PABEH 1) 5	2) 4	3) 3	4) 2
	1) 3	<i>2)</i> +	3) 3	<del>+</del> )

25. СУММА КОЭФО С <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + KMnO. 1) 14	ФИЦИЕНТОВ В <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O→MnO <sub>2</sub> - 2) 10		
	Т ПЕРЕД МОЛ РЕАКЦИИ Mr IO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	$nO_2 + NaBiO_{3(TE)}$	
1) 1	2) 2	3) 3	4) 4
PABHA	АССА ЭКВИВА ЛЕНТ ВОССТА $0_4 + H_2O \rightarrow MnO_2$ 2) 79	НОВИТЕЛЯ) І	В РЕАКЦИИ
28. МОЛЯРНАЯ М. PEAKЦИИ PAI MnO <sub>2</sub> + NaBi +H <sub>2</sub> O			
1) 43,5	2) 140	3) 280	4) 10,5
1) SO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> + 2) KNO <sub>2</sub> + KClO 3) H <sub>2</sub> S + KMnO <sub>4</sub> 30. МОЛЯРНАЯ М ОКИСЛИТЕЛЯ	ИТЕЛЯ БОЛЬШІ $H_2O \rightarrow H_2SO_4 +$ $H_3 \rightarrow KCl + KNO_3 + KOH \rightarrow S + K_2$ $H_4 \rightarrow KOH \rightarrow S + K_2$	E В РЕАКЦИИ NO MnO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O АЛЕНТА (ЭК АКЦИИ	
1) $P + HNO_3 \rightarrow H$ 2) $Zn + K_2Cr_2O_7$ 3) $FeS + HNO_3 \rightarrow H$	$+ H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4$	$+ \operatorname{Cr}_2(\operatorname{SO}_4)_3 + \operatorname{K}_4$	
31. САМЫЕ СИЛІ ПРОЯВЛЯЕТ С 1) MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> C 2) MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> C 3) MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H+	CUCTEMA $0 + 2\bar{e} \leftrightarrow MnO_2 + 0 + 3\bar{e} \leftrightarrow MnO_2 + 0$	$4OH^{-}, E^{o} = 0,$	51 B 588 B

4) 
$$MnO_4^- + \bar{e} \leftrightarrow MnO_4^{-2}$$
,

$$E^{o} = 0.576 B$$

## 32. НАИБОЛЬШИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОЯВЛЯЕТ СИСТЕМА

1) $S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$ ,	$E^{o} = 2,01 B$
2) $SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} \leftrightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$ ,	$E^{o} = -0.93 B$
3) $SO_4^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e} \leftrightarrow S^{2-} + 4H_2O$ ,	$E^{o} = 0.149 B$

4)  $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \leftrightarrow H_2S + 4H_2O$ ,  $E^0 = 0.308 \text{ B}$ 

#### 33. САМЫЕ СЛАБЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОЯВЛЯЕТ СИСТЕМА

1) 
$$Bi_2O_5 + 10H^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow 2Bi^{3+} + 5H_2O$$
,  $E^o = 1,759 \text{ B}$   
2)  $2HCIO + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow Cl_2 + H_2O$ ,  $E^o = 1,63 \text{ B}$   
3)  $IO_4^- + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow IO_3^- + H_2O$ ,  $E^o = 1,653 \text{ B}$ 

4)  $2CO_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2C_2O_4$ ,  $E^\circ = -0.49 \text{ B}$ 

# 34. НАИМЕНЬШИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОЯВЛЯЕТ СИСТЕМА

1) $F_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2F^-$ ,	$E^{o} = 2,87 B$
2) $Br_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2Br^{}$ ,	$E^{o} = 1,05 B$
3) $Cl_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2Cl^-$ ,	$E^{o} = 1,35 B$
4) $I_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2I^-$ ,	$E^{o} = 0.54 B$

- 35. НЕ МОЖЕТ ОКИСЛИТЬ  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ 
  - 1) KMnO<sub>4</sub>
- 2) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

3) I<sub>2</sub>

4) NaBiO<sub>3</sub>

### 36. НЕ МОЖЕТ ВОССТАНОВИТЬ $Cr_2O_7^{2-}$ ДО $Cr^{3+}$

1) KI

2) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

3) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

4) Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### 37. НЕ ВОЗМОЖНА РЕАКЦИЯ

- $1) \ KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \ \rightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$
- 2)  $MnO_2 + KOH + Na_2SO_4 \rightarrow KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O$
- 3)  $KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$

#### 38. ВОЗМОЖНА РЕАКЦИЯ

- 1)  $Cu + HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2$
- 2)  $H_2SO_4 + HBr \rightarrow H_2S + Br_2 + H_2O$

- 3)  $PbO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + PbCl_2 + H_2O$
- 39. ЕСЛИ ПРИВЕСТИ В КОНТАКТ ДВЕ СИСТЕМЫ, ПОЙДЕТ РЕАКЦИЯ

$$2HNO_2 + 6H^+ + 6e \leftrightarrow N_2 + 4 H_2O$$
  $E^\circ = 1,454B$   $O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2O_2,$   $E^\circ = 0,69 B.$   $1) HNO_2 + H_2O_2 \rightarrow N_2 + H_2O + O_2$ 

- 2)  $HNO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow N_2 + H_2O_2$
- 3)  $H_2O_2 + N_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + O_2$
- 4)  $N_2 + H_2O + O_2 \rightarrow HNO_2 + H_2O$
- 40. ЕСЛИ ПРИВЕСТИ В КОНТАКТ ДВЕ СИСТЕМЫ, ПОЙДЕТ РЕАКЦИЯ

$$H_2SO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow S + 3H_2O$$
,  $E^0 = 0,45 \text{ B}$   
 $HBrO + H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow Br + H_2O$ ,  $E^0 = 1,34 \text{ B}$   
1)  $S + HBr + H_2O \rightarrow H_2SO_3 + HBrO$   
2)  $H_2SO_3 + HBr \rightarrow HBrO + S + H_2O$   
3)  $HBrO + S + H_2O \rightarrow H_2SO_3 + HBr$   
4)  $H_2SO_3 + HBrO \rightarrow S + HBr + H_2O$ 

#### Ответы к тесту на стр. 274

Тестовые задания для самоконтроля по теме XI на стр. 311 Ответы к тестовым заданиям для самоконтроля по теме XI на стр. 313

#### ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ

#### ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ І. ВИДЫ КОНЦЕНТРАЦИЙ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

1 - это величина, показывающая 1. Фактор эквивалентности какая доля реальной частицы вещества, соответствует одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции. Во всех кислотно-основных реакциях одному иону водорода соответствует один ОН<sup>-</sup>, входящий в состав однокислотного основания КОН. Фактор эквивалентности КОН равен 1. Правильный ответ 3.

- 2. Во всех кислотно-основных реакциях одной молекуле HCl соответствует один ион водорода. Фактор эквивалентности HCl равен 1.  $\Pi$ равильный ответ I.
- 3. Первые две реакции относятся к кислотно-основным реакциям ионного обмена, в которых фактор эквивалентности  $HNO_3$  всегда равен 1, т.к. одной молекуле кислоты соответствует один ион водорода. Третья и четвертая реакция относятся к OBP. В этом случае фактор эквивалентности  $\frac{1}{z}$  это величина, показывающая какая доля реальной частицы вещества, соответствует одному электрону в окислительно-восстановительной реакции. Рассчитаем изменение степени окисления атома азота в азотной кислоте. В реакции 3:  $N^{+5}$  + 1e  $N^{+4}$ . Фактор эквивалентности азотной кислоты равен 1. В реакции 4:  $N^{+5}$  + 4e  $N^{+1}$ . Фактор эквивалентности азотной кислоты равен 1/4. *Правильный ответ 4*.
- 4. Все приведенные реакции относятся к кислотно-основным реакциям ионного обмена. Фактор эквивалентности  $\frac{1}{z}$  это величина, показывающая, какая доля реальной частицы вещества соответствует одному иону водорода в кислотно-основной реакции. В реакциях первой:  $H_3PO_4+3NaOH\rightarrow Na_3PO_4+3H_2O$ , и третьей  $H_3PO_4+3NH_3\rightarrow (NH_4)_3PO_4-\frac{1}{z}(H_3PO_4)=\frac{1}{3}$ , т.к. одной молекуле кислоты в данной кислотно-основной реакции соответствует 3 иона водорода. В четвертой реакции:  $H_3PO_4+NaOH\rightarrow NaH_2PO_4+H_2O$   $\frac{1}{z}(H_3PO_4)=\frac{1}{1}=1$ , т.к. одной молекуле кислоты в данной кислотно-основной реакции соответствует 1 ион водорода. И только во второй реакции  $H_3PO_4+2NH_3\rightarrow$

 $(NH_4)_2HPO_4$  фактор эквивалентности  $\frac{1}{z}(H_3PO_4)=\frac{1}{2}$ , т.к. одной молекуле кислоты в данной кислотно-основной реакции соответствует 2 иона водорода. Правильный ответ 2.

5. Молярная масса эквивалента кислоты рассчитывается как молярная масса кислоты, деленная на число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл с образованием соли.

$$M_{\kappa u c n o m \omega}^{\mathfrak{I}} = \frac{1}{z} M_{(\kappa u c n o m \omega)}$$

Рассчитаем молярные массы эквивалента каждой кислоты:

$$M_{HC1}^{\,9}=rac{36,5}{1}=36,5$$
 г/моль экв  $M_{H_2SO_4}^{\,9}=rac{98}{2}=49$  г/моль экв  $M_{H_2SO_3}^{\,9}=rac{82}{2}=41$  г/моль экв  $M_{H_2O_3}^{\,9}=rac{63}{1}=63$  г/моль экв

Наибольшее значение молярной массы эквивалента получилось для  $HNO_3$ . Правильный ответ 4.

6. Молярная масса эквивалента оксида рассчитывается как молярная масса оксида, деленная на число атомов кислорода, умноженное на 2 (валентность атома кислорода)

 $M^{9}_{o\kappa cu\partial a} = M_{o\kappa cu\partial a} /$ число атомов «O» \*2

Рассчитаем молярные массы эквивалента каждого оксида

$$1.M^{\circ}_{\text{ CuO}} = 79,5/1*2 = 39,75$$
 г/моль экв

$$2.M^{\circ}_{Al2O3} = 102/3*2 = 17$$
 г/моль экв

$$3.M^{\circ}_{co} = 28/1*2 = 14$$
 г/моль экв

$$4.M^{9}_{P2O5} = 142/5*2 = 14,2$$
 г/моль экв

Наибольшее значение молярной массы эквивалента получилось для CuO.

Правильный ответ 1.

7. Правильный ответ 2.

- 8. Молярная концентрация совпадает с молярной концентрацией эквивалента в том случае, если фактор эквивалентности вещества равен 1. Это возможно только для гидроксида натрия. Правильный ответ 1.
- 9. Дано:  $\omega_{\text{CaCl}_2}=10~\%=0,1,~~m_{\text{p-pa}}=2_{\Gamma}.$  Найти:  $m_{\text{p.в.}}$ -?

Запишем формулу для массовой доли растворенного вещества

$$\omega_{\text{(в долях)}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{m_{\text{p-pa}}},$$

выразим  $m_{p.в.} = m_{p-p\,a} \cdot \omega_{(B\, \text{доля}\, x)} = 2 \cdot 0,1 = 0,2\, \Gamma$ 

Правильный ответ 1.

10. Дано:  $V_{p-pa} = 100$ мл = 0,1л;  $m_{глюкозы.} = 18$  г. Найти: С-? Запишем формулу для молярной концентрации и подставим значения (объем раствора берется в литрах)

$${
m M_{C_6H_{12}O_6}}=$$
180 г/моль ;  ${
m C}=\frac{m}{M\cdot V_{_{p\text{-pa}}}(\pi)}=\frac{18}{0.1\cdot 180}=1$  моль/л.

Правильный ответ 2.

- 11. Дано:  $V_{HCl} = 20$  мл = 0,02 л;  $V_{KOH} = 8$  мл;  $T_{KOH} = 0,035$  г/мл. Найти:  $C^{9}_{HCl}$ -?
- 1) запишем уравнение реакции:  $HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$
- 2) закон эквивалентов в общем виде:  $v_{HCl}^{9} = v_{KOH}^{9}$
- 3) выразим число моль эквивалентов соляной кислоты по формуле (2), т.к. надо найти молярную концентрацию эквивалента  $C^9$ :

$$v_{HCl}^{9} = C_{HCl}^{9} \cdot V_{HCl}(\pi)$$

Выразим число моль эквивалентов гидроксида калия по форму-

ле (3), т.к. дан титр раствора щелочи Т: 
$$\nu_{KOH} = \frac{T_{KOH} \cdot V_{KOH}(M\pi)}{M_{VOH}^{3}}$$

4) составим выражение состояния эквивалентности при взаимодействии растворов соляной кислоты и гидроксида калия:

$$C_{\text{HCI}}^{9} \cdot V_{\text{HCI}}(\pi) = \frac{T_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}(\text{M}\pi)}{M_{\text{KOH}}^{9}}$$

5) выразим неизвестную величину  $C_{HCI}^{9}$ :

$$C_{\text{HC1}}^{9} = \frac{T_{\text{кон}} \cdot V_{\text{кон}}(\text{мл})}{M_{\text{кон}}^{9} \cdot V_{\text{HC1}}(\text{л})} = \frac{0,035 \cdot 8}{56 \cdot 0,02} = 0,25$$
мольэкв/л

 $M^{9}_{KOH} = 56/1 = 56$  г/моль экв. Правильный ответ 3.

- 12. Дано:  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}=65$  мл;  $V_{\text{NaOH}}=16{,}25$ мл;  $C^{9}_{\text{NaOH}}=0{,}1$ моль экв/л. Найти:  $C^{9}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  -?
- 1) запишем уравнение реакции:  $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$
- 2) запишем закон эквивалентов в общем виде:  $v_{\text{H}_2\text{SO}_4}^9 = v_{\text{NaOH}}^9$
- 3) выразим число моль эквивалентов серной кислоты по формуле (2), т.к. надо найти молярную концентрацию эквивалента  $C^3$ :

 $v_{H_2SO_4}^9 = C_{H_2SO_4}^9 \cdot V_{H_2SO_4}$ . Выразим число моль эквивалентов гидроксида натрия также по формуле (2), т.к. дана молярная концентрация эквивалента раствора щелочи  $C^9$ :

 $v_{NaOH}^{\vartheta} = C_{NaOH}^{\vartheta} V_{NaOH}$ 

4) Составим выражение состояния эквивалентности при взаимодействии растворов серной кислоты и гидроксида натрия:

$$C_{H_2SO_4}^{\mathfrak{I}} \cdot V_{H_2SO_4} = C_{NaOH}^{\mathfrak{I}} \cdot V_{NaOH}$$

5) выразим неизвестную величину  $C_{H_2SO_4}^{9}$ :

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\mathcal{G}} = \frac{C_{\text{NaOH}}^{\mathcal{G}} \cdot \text{V}_{\text{NaOH}}}{\text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0.1 \cdot 16.25}{65} = 0.025 \text{ моль экв/л}$$

Правильный ответ 1.

- 13. Дано:  $V_{\rm H_2SO_4}=5$  мл;  $V_{\rm NaOH}=4,78$  мл = 0,00478;  $C^{\rm 9}_{\rm NaOH}=0,1012$  моль экв/л. Найти:  $T_{\rm H_2SO_4}$  -?
- 1) запишем уравнение реакции:  $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

- 2) запишем закон эквивалентов в общем виде:  $v_{\rm H_2SO_4} = v_{\rm NaOH}$
- 3) выразим число моль эквивалентов серной кислоты по формуле (3), т.к. надо найти титр раствора серной кислоты Т:

$$\nu^{9}_{\ H_{2}SO_{4}} = \frac{T_{H_{2}SO_{4}} \cdot V_{H_{2}SO_{4}} \, (\text{MJ})}{M_{H_{2}SO_{4}}^{9}} \; , \label{eq:polyanger}$$

выразим число моль эквивалентов гидроксида натрия по формуле (2), т.к. дана молярная концентрация эквивалента раствора шелочи  $C^3$ :

$$\nu^{\mathfrak{I}}_{NaOH} = C^{\mathfrak{I}}_{NaOH} \cdot V_{NaOH}$$

4) составим выражение состояния эквивалентности при взаимодействии растворов серной кислоты и гидроксида натрия

$$\frac{{\rm T_{{\rm H}_{2}}}_{{\rm SO}_{4}}\cdot{\rm V_{{\rm H}_{2}}}_{{\rm SO}_{4}}{\rm (мл)}}{{\rm M}_{{\rm H}_{2}}^{\rm SO}_{4}}{\rm = C_{\rm NaOH}^{\rm 9}\cdot{\rm V}_{\rm NaOH}}{\rm (л)}$$

5) выразим неизвестную величину  $T_{{
m H}_2{
m SO}_4}$  :

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{NaOH}}^{\mathcal{Y}} \cdot V_{\text{NaOH}}(\pi) \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\mathcal{Y}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}(\text{M}\pi)} = \frac{0,\!1012 \cdot 0,\!00478 \cdot 49}{5}$$

=0.00474г/мл

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^9 = 98/2 = 49 \ \text{г/моль экв.}$$

Правильный ответ 3.

14. Дано: 
$$m_{\text{KCI}} = 7,45$$
г;  $C_{\text{AgNO}_3}^{\mathcal{O}} = 0,3$  моль экв/л.

Найти: V<sub>AgNO3</sub> -?

- 1) запишем уравнение реакции:  $AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl + KNO_3$
- 2) запишем закон эквивалентов в общем виде:  $v_{AgNO_3}^{9} = v_{KC1}^{9}$
- 3) выразим число моль эквивалентов нитрата серебра по формуле (2), т.к. дана молярная концентрация эквивалента

$$C^{9}$$
:  $v_{AgNO_{3}}^{9} = C_{AgNO_{3}}^{9} \cdot V_{AgNO_{3}}(\pi)$ .

Выразим число моль эквивалентов хлорида калия по формуле (1),  $^{(1)}_{\text{т.к. дана масса:}} v_{\text{KCl}}^{9} = \frac{m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}^{9}}$ 

4) составим выражение состояния эквивалентности при взаимодействии растворов нитрата серебра и хлорида калия:

$$C_{AgNO_3}^{9} \cdot V_{AgNO_3}(\pi) = \frac{m_{KC1}}{M_{VC1}^{9}}$$

5) выразим неизвестную величину  $V_{AgNO_3}(\pi)$ :

$$\begin{split} V_{\text{AgNO}_3}(\pi) &= \frac{m_{\text{KC1}}}{M_{\text{KC1}}^{9} \cdot C_{\text{AgNO}_3}(\text{м}\pi)} = \frac{7,45}{74,5 \cdot 0,3} = 0,3333\pi = 333,3 \text{ м}\pi \\ M_{\text{KCI}}^{9} &= 74,5/1 \cdot 1 = 74,5 \text{ г/моль экв.} \end{split}$$

Правильный ответ 3.

15.Дано:  $\omega$  (H2SO4конц) = 36,8%,  $\rho$ (H2SO4конц) = 1,25г/мл Сэ(H2SO4разб) = 0,1 моль экв/л, V(H2SO4разб) = 100мл = 0,1 л Найти: V(H2SO4конц)-?

Обозначим индексами «к» и «р» величины для концентрированного и разбавленного растворов, соответственно.

Масса вещества в концентрированном растворе:

$$m_k = \frac{\omega_k \cdot V_k (M\pi) \cdot \rho_k}{100}$$

Масса вещества в разбавленном растворе:

 $m_p = C_{\mathfrak{I}_p} \cdot V_p(\pi) \cdot M\mathfrak{I}_p(H_2SO_4)$ . Т.к. раствор приготовлен путем разбавления массы веществ в концентрированном и разбавленном растворе равны

$$\frac{\frac{\omega_{\text{K}} \cdot \text{V}_{\text{K}} (\text{мл}) \cdot \rho_{\text{K}}}{100} = \text{C}_{\text{Эр}} \cdot \text{V}_{\text{p}} (\text{л}) \cdot \text{Э}_{\text{H}_2 \text{SO}_4}}{100}$$
Отсюда:  $V_{\text{K}} (\text{мл}) = \frac{C \cdot Vp(\text{л}) \cdot M \cdot 100}{\omega \cdot \rho} = \frac{0.1 \cdot 49 \cdot 0.1 \cdot 100}{36.8 \cdot 1.25} = 1,66 \text{мл}$ 

#### ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ II. ТЕРМОДИНАМИКА

1. Процесс, протекающий при постоянной температуре, называется **изотермическим**, при постоянном давлении — **изобарным**, при постоянном объеме — **изохорным**.

Правильный ответ: 1г; 2в; 3б.

2. **Изолированными** называют такие системы, которые не обмениваются массой и энергией с окружающей средой. **Открытыми** называются системы, которые обмениваются массой и энергией с внешней средой. К **закрытым** относятся системы, обменивающиеся с окружающей средой лишь энергией, но не веществом.

Правильный ответ:1в;2а;3б.

3. Возможны два различных способа передачи энергии от системы к внешним телам. Это работа и теплота. Для описания состояния термодинамических систем используютсятермодинамические параметры и функции состояния. Термодинамические параметры — это те свойства системы, которые можно измерить на практике. Для описания простых систем обычно используются давление (Р), объем (V), концентрация (С) и температура (Т). Функции состояния—это величины не зависящие от пути процесса и определяемые только начальным и конечным состоянием системы. К ним относятся внутренняя энергия  $\Delta U$ , энтальпия  $\Delta H$ , энтропия S, энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал  $\Delta G$ .

Правильный ответ 2.

- 4. Правильный ответ 1.
- 5. *Гомогенные* это такие системы, внутри которых свойства меняются непрерывно при переходе от одного места к другому, другими словами, *свойства которых одинаковы в любой точке*. Это физически однородные системы, имеющие одинаковые физические свойства в любых произвольно выбранных частях, равных по объему. Например, смеси различных газов и растворы как жидкие, так и твердые.

**Гетерогенными** называются системы, которые состоят из нескольких физически однородных или гомогенных частей, отделенных поверхностью раздела, при переходе через которую скачком изменяются какие-либо свойства. Другими словами, которые имеют границу раздела фаз.

**Термодинамическая система** — это тело или группа тел, мысленно или физически выделяемая из окружающей среды. Правильный ответ: 1в; 2а; 3б.

- 6. Реакция экзотермическая тепло выделяется в окружающую среду (Q > 0,  $\Delta$ H < 0). Реакция эндотермическая тепло поглощается из окружающей среды (Q < 0, $\Delta$ H > 0). Правильный ответ 4.
- 7. Уравнения реакций, в которых указаны тепловые эффекты (Q), называются термохимическими. Уравнения реакций, в которых указано изменение энтальпии ( $\Delta$ H), называются термодинамическими. *Правильный ответ* 2.
- 8. Полная формулировка первого закона термодинамики закона сохранения энергии: *тепло, подводимое к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил.* Правильный ответ 2.
- 9. Физический смысл первого закона термодинамики. Первый закон термодинамики дает нам один из критериев самопроизвольности: самопроизвольному протеканию реакции способствует уменьшение энергии. Если реакция экзотермическая, то говорят, что энтальпийный фактор способствует протеканию прямой реакции ( $\Delta H < 0$ ). Если реакция эндотермическая, то говорят, что энтальпийный фактор вызывает обратную реакцию ( $\Delta H > 0$ ). Правильный ответ 2.
- 10.  $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$  или  $Q_p = \Delta H$  это математическое выражение первого закона термодинамики в изобарном процессе. Правильный ответ 3.
- 11.  $Q_V = \Delta U$  —это математическое выражение первого закона термодинамики в изохорном процессе. Правильный ответ 4.

12. В системе цилиндр с поршнем, заполненный идеальным газом, энтальния равна сумме внутренней энергии и потенциальной энергии поднятого поршня, т.е. общей энергии расширенной системы (физический смысл энтальпии.

Внутренняя энергия состоит из энергии разных видов движения и взаимодействия входящих в систему частиц: энергия поступательного и вращательного движений молекул и колебательного движения атомов, энергия молекулярного взаимодействия, внутриатомная энергия заполненных электронных уровней, внутриядерная энергия и др.(физический смысл внутренней энергии).

Для описания степени беспорядка используется особая термодинамическая функция, называемая энтропией и обозначаемая S («эс») (физический смысл энтропии - мера беспорядка).

G — функция состояния, определяемая равенством  $\Delta G = \Delta H$  - T  $\Delta S$ , называется *изобарно-изотермическим потенциалом* (т.к. Т и Р являются постоянными) или свободной энергией при постоянном давлении. Физический смысл энергии Гиббса — это функция состояния, отражающая влияние двух тенденций: энергетической (энтальпийный фактор) и статистической (энтропийный фактор).

Правильный ответ 3:1в;2в;3г;4а.

- 13. Величина  $\Delta H^o_{f\ 298}$  стандартная энтальпия образования используется во 2-м следствии из закона Гесса, математическое выражение которого  $\Delta H^o_{p-\mu} = \Sigma \nu_i \ \Delta H^o_{f\ 298\ прод.}$   $\Sigma \nu_i \ \Delta H^o_{f\ 298\ исх.в-в}$  Правильный ответ 2.
- 14. Величина  $\Delta H^o_{crop}$  стандартная энтальпия сгорания используется в 3-м следствии из закона Гесса, математическое выражение которого  $\Delta H^o_{p-H} = \Sigma \nu_i \ \Delta H^o_{crop.\ исх.\ в-в}$   $\Sigma \nu_i \ \Delta H^o_{crop.\ прод.}$  Правильный ответ 3.
- 15.  $\Delta H^o_{f\ 298}$  **стандартная энтальпия образования** это энтальпия образования <u>1 моля данного соединения из простых веществ</u>, отвечающих наиболее устойчивому состоянию элементов при стандартных условиях.

 $\Delta H^{o}_{crop.\ 298}$  — **стандартная энтальпия сгорания** — это энтальпия окисления 1 моля данного вещества кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов при стандартных условиях. *Правильный ответ* 2.

16. Важнейшим постулатом термохимии является закон Гесса, формулировка которого:

ΔН°реакции или тепловой эффект химических реакций, протекающих при постоянном объеме или давлении, не зависит от числа промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы. Правильный ответ 3.

17.  $\Delta H^{o}_{f\ 298}$  — **стандартная энтальпия образования** — это энтальпия образования <u>1 моля данного соединения из простых веществ</u>, отвечающих наиболее устойчивому состоянию элементов при стандартных условиях.

Необходимо выбрать уравнение, где данное вещество, т.е.  $Al_2O_3$ , образуется из простых веществ и при этом должен образоваться 1 моль данного вещества. Это возможно только в 1-м уравнении:  $2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3$ . Правильный ответ 1.

 $18. \Delta H^{\circ}_{\text{сгор. }298}$  — **стандартная энтальпия сгорания** — это энтальпия окисления  $\frac{1}{2}$  моля данного вещества кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов при стандартных условиях. Высшие оксиды — это оксиды, вкоторых элемент проявляет максимальную степень окисления, равную номеру группы, в которой находится элемент.

Необходимо найти уравнение, где данное вещество, т.е. НСНО, сгорает (окисляется кислородом) с образованием высших оксидов и при этом сгорает 1 моль данного вещества. Это возможно в 3-ей реакции:  $HCHO + O_2 = CO_2 + H_2O$ . Правильный ответ 3.

19. В задаче дана  $\Delta H^o_{\rm f~298}$ - стандартная энтальпия образования аммиака. Стандартная энтальпия простых веществ — водорода и азота равна нулю. Решаем задачу по второму следствию из закона Гесса: (исходные в-ва) $3H_2+N_2=2NH_3$ (продукты реакции)

$$\Delta H^{o}_{p-u} = \Sigma v_{i} \Delta H^{o}_{f\,298\,\text{прод.}}$$
 -  $\Sigma v_{i} \Delta H^{o}_{f\,298\,\text{исх.в-в}} = \Delta H^{o}_{p-u} = 2 \cdot \Delta H^{o}_{f\,298\,\text{NH3}} - (3 \cdot \Delta H^{o}_{f\,H2} + \Delta H^{o}_{f\,N2}) =$  = 2' (-46,2) + (3\*0+0)=-92,4 кДж/моль. Правильный ответ 3.

- 20. Физический смысл второго закона термодинамики: самопроизвольно система стремится к увеличению беспорядка.
- $\Delta S > 0$  реакция протекает самопроизвольно; энтропийный фактор вызывает прямую реакцию.
- $\Delta S < 0$  реакция самопроизвольно не протекает; энтропийный фактор вызывает обратную реакцию. *Правильный ответ 1*.
- 21. Формулировка второго закона термодинамики: энтропия изолированной системы в самопроизвольном процессе возрастает, т.е. изменение  $\Delta S$  больше нуля ( $\Delta S > 0$  математическое выражение второго начала термодинамики для изолированной системы).

Правильный ответ 3.

22. В химических реакциях об изменении энтропии можно качественно судить по изменению числа моль газов. Посчитаем изменение числа моль газов в реакции

(исходные в-ва)  $4NH_{3(r)}+5O_{2(r)}=4NO_{(r)}+6H_2O_{(ж)}$  (продукты реакции)

$$\Delta \nu_{\text{газов}} = \nu_{\text{газообр.прод}} - \nu_{\text{газообр.исх.в-в}} = 4 - (4+5) = -5 < 0$$
  $\Delta \nu_{\text{газов}} < 0 \Longrightarrow \Delta S < 0$ .

Реакция протекает с уменьшением числа моль газов, следовательно, с уменьшением энтропии.

Правильный ответ 2.

23. В химических реакциях об изменении энтропии можно качественно судить по изменению числа моль газов. Посчитаем изменение числа моль газов в реакции

(исходные в-ва) 
$$2H_2O_{2(x)} = 2H_2O_{(x)} + O_{2(r)}$$
 (продукты реакции)

$$\Delta v_{\text{газов}} = v_{\text{газообр.прод}}$$
 -  $v_{\text{газообр.исх.в-в}} = 1$  -  $0 = 1 > 0$ 

$$\Delta v_{\text{rasor}} > 0 \Longrightarrow \Delta S > 0$$

Реакция протекает с увеличением числа моль газов, следовательно, с увеличением энтропии.

Правильный ответ 1.

- 24. Критерий самопроизвольности реакции выражают через изменение энергии Гиббса системы:
- $\Delta G < 0$  самопроизвольная реакция;
- $\Delta$  G = 0 реакция находится в состоянии равновесия;
- $\Delta \ G \ge 0$  в данных условиях реакция невозможна (самопроизвольна обратная реакция). *Правильный ответ 2*.
- 25. Реакция будет возможна при любой температуре, если оба фактора и энтальпийный и энтропийный вызывают прямую реакцию.
- $\Delta S > 0$ , следовательно, энтропийный фактор способствует протеканию прямой реакции.
- $\Delta H < 0$  реакция экзотермическая, энтальпийный фактор способствует протеканию прямой реакции. *Правильный ответ 1*.
- 26. Реакция будет возможна при низкой температуре, если энтальпийный фактор вызывает прямую реакцию, а энтропийный фактор вызывают обратную реакцию. В этом случае в уравнении  $\Delta G = \Delta H T\Delta S$  энтальпийный фактор  $\Delta H$ , имеющий отрицательное значение перевешивает при низких температурах энтропийный фактор  $\Delta S < 0 \Longrightarrow$  -T $\Delta S > 0$ . Поэтому при низких температурах значение энергии Гиббса будет меньше нуля  $\Delta G < 0$  и будет протекать прямая реакция.
- $\Delta S < 0$ , следовательно, энтропийный фактор способствует протеканию обратной реакции.
- $\Delta H < 0$  реакция экзотермическая, энтальпийный фактор способствует протеканию прямой реакции. *Правильный ответ 3*.
- 27. Реакция будет возможна при высокой температуре, если энтропийный фактор вызывает прямую реакцию, а энтальпийный фактор вызывают обратную реакцию. В этом случае в уравнении  $\Delta G = \Delta H T\Delta S$  энтропийный фактор  $\Delta S > 0 \rightarrow -T\Delta S < 0$ , имеющий отрицательное значение перевешивает при высоких температурах энтальпийный фактор , имеющий положительное значение. Поэтому при высоких температурах значение энергии Гиббса будет меньше нуля  $\Delta G < 0$ , и будет протекать прямая реакция.
- $\Delta S > 0$ , следовательно, энтропийный фактор способствует протеканию прямой реакции.

 $\Delta H > 0$  — реакция экзотермическая, энтальпийный фактор способствует протеканию обратной реакции. *Правильный ответ 2* 

28. а) В задании известен знак энтальпийного фактора:

 $\Delta H^{o}_{p-n} > 0$ , следовательно, энтальпийный фактор вызывает обратную реакцию.

Качественно оценим изменение энтропии по изменению числа моль газообразных веществ

в реакции 
$$N_2O_{4(r)} \leftrightarrow 2NO_{2(r)}$$
,

$$\Delta v_{{\rm газов}} = v_{{\rm газообр.прод}}$$
 -  $v_{{\rm газообр.исх.в-в}} = 2$ -1 = 1>0

 $\Delta v_{\mbox{\tiny газов}} > 0 \to \Delta S > 0$ , следовательно, энтропийный фактор вызывает прямую реакцию. Энтальпийный и энтропийный фактор действуют в разных направлениях, значит в системе возможно равновесие.

б) В задании известен знак энтальпийного фактора:

 $\Delta H^{o}_{p-u} < 0$ , следовательно, энтальпийный фактор вызывает прямую реакцию.

Качественно оценим изменение энтропии по изменению числа моль газообразных веществ

в реакции 
$$2O_{3(r)} \rightarrow 3O_{2(r)}$$
,

$$\Delta\nu_{\mbox{\tiny \Gammaазов}}\!\!=\nu_{\mbox{\tiny \Gammaазообр.прод}}$$
 -  $\nu_{\mbox{\tiny \Gammaазообр.исх.в-в.}}\!\!=3\text{-}2=1>0$ 

 $\Delta v_{\mbox{\tiny газов}} > 0 \to \Delta S > 0$ , следовательно, энтропийный фактор вызывает прямую реакцию. Энтальпийный и энтропийный фактор действуют в одном направлениях и вызывают прямую реакцию, значит в системе не возможно равновесие.

в) В задании известен знак энтальпийного фактора:

 $\Delta H^{o}_{\ p-n} > 0$ , следовательно, энтальпийный фактор вызывает обратную реакцию.

Качественно оценим изменение энтропии по изменению числа моль газообразных веществ

в реакции 
$$N_2 + 2O_2 = 2NO_2$$

$$\Delta v_{{\rm rason}} = v_{{\rm rasonofp.прод}} - v_{{\rm rasonofp.исх.в-в}} = 2 - 3 = -1 < 0$$

 $\Delta v_{\mbox{\tiny газов}} < 0 \to \Delta S < 0$ , следовательно, энтропийный фактор вызывает обратную<br/>реакцию. Энтальпийный и энтропийный фактор действуют в одном направлениях и вызывают обратную реак-

цию, значит в системе не возможно равновесие. Правильный ответ 1a; 26; 3e

#### ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Закон действующих масс в общем виде: для реакции

$$aA + BB \rightarrow C$$
  $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{K}C_A{}^aC_B{}^b$ ,

Перепишем для данной реакции. В математическое выражение закона действующих масс входят концентрации газов или жидкостей. Т.к. реакция 2NO  $_{\rm r}$  + O $_{\rm 2}$   $_{\rm r}$  = 2NO $_{\rm 2}$   $_{\rm r}$  протекает в газовой фазе, то вещество A - это NO, а B — это O $_{\rm 2}$ , а и b- коэффициенты в уравнении реакции перед соответствующими веществами а=2 b=1. Закон действующих масс применительно к данной реакции

запишется как  $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{C}_{NO}^2 \cdot \overrightarrow{C}_{O_2}$  . Правильный ответ 3.

2. Запишем закон действующих масс для данной реакции A  $_{\scriptscriptstyle \Gamma}$  +  $2B_{\scriptscriptstyle \Gamma} \to AB_{\scriptscriptstyle 2\,\Gamma}$  :

 $\vec{V} = \vec{K} C_A C_B^2$ , подставим численные значения константы скорости реакции  $\kappa = 4 \text{ } \text{л}^2/\text{моль}^2$ , концентрации веществ  $C_A = 0.05 \text{ моль/л}$ ,

 $C_B = 0.2$  моль/л. Возведем в квадрат  $C_B$ :  $V = 4 \cdot 0.05 \cdot (0.2)^2 = 0.008$ . Правильный ответ 2.

3. Запишем закон действующих масс для данной реакции  $2SO_{2r}$ 

$$+ O_{2r} = 2SO_{3ж}$$
 до изменения давления  $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{C}^2{}_{SO_2} \cdot \overrightarrow{C}_{O_2}$ 

При увеличении давления в 2 раза давление каждого газа увеличится в 2 раза

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot (2C)^2 so_2 \cdot 2C_{o_2} = 8\vec{k} \cdot C^2 so_2 \cdot C_{o_2}$$

Скорость реакции увеличится в 8 раз. Правильный ответ 1.

4. Запишем выражение закона действующих масс для реакции $3H_{2\; \Gamma}+N_{2\; \Gamma}=2NH_{3\; \Gamma}$  до изменения концентрации водорода:

$$\vec{V} = \vec{K} C_{H_2}^{3} C_{N_2}.$$

При увеличении концентрации водорода скорость реакции возрастет в  $3^3$  раз:

$$\overrightarrow{V1} = \overrightarrow{K(3C)}_{H_2}^3 C_{N_2} = 27 \overrightarrow{KC}_{H_2}^3 C_{N_2}$$

Скорость реакции увеличилась в 27 раз. Правильный ответ 4.

5. Дано: t<sub>1</sub>=30°C; t<sub>2</sub>=60°C; 
$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}}=27$$
 . Найти:  $\gamma$ -?

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$
 27 =  $\gamma^{\frac{60 - 30}{10}}$  3<sup>3</sup>= $\gamma^3$   $\gamma$ =3. Правильный ответ 1.

6. Дано: 
$$t_1$$
=20°С,  $\gamma$ =4,  $\tau_1$ =16мин=16\*60= 960с,  $\tau_2$ =15с. Найти:  $t_2$ -?

Будем считать условную скорость величиной, обратной времени:

$$V_{t_1} = \frac{1}{\tau_1} \quad \text{if} \quad V_{t_2} = \frac{1}{\tau_2} \; .$$

Температура t<sub>2</sub> неизвестна, запишем:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Подставим все известные величины:

$$\frac{960}{15} = 4^{\frac{t_2 - 20}{10}} = 4^3; \ \frac{t_2 - 20}{10} = 3; \ t_2 = 50^{\circ} \text{C}.$$

Правильный ответ 1.

7. Т.к. в левой и правой части уравнения число моль газообразных веществ одинаково, то давление не оказывает влияния на смещения равновесия в данной реакции. Данная реакция является эндотермической  $\Delta H>0$ , поэтому понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону исходных веществ, т.е. влево. А вот с увеличением  $\tilde{N}_{\hat{I}_2}$ , согласно принципу Ле-

Шателье, увеличится скорость прямой реакции, и равновесие сместится вправо. В сторону продуктов реакции. Правильный ответ 1.

- 8. Изменение концентраций любого из газообразных веществ (СО или  $CO_2$ ) вызовет соответствующее смещение равновесия. Изменение температуры, как увеличение, так и понижение, вызывает смещение равновесия подавляющего большинства реакций. В данном случае на смещение равновесия не оказывает влияния изменение давление, т.к. в левой и правой частях уравнения число моль газообразных веществ одинаково. *Правильный ответ 3*.
- 9. Данная реакция является эндотермической  $\Delta H > 0$ , поэтому понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону исходных веществ, т.е. влево. С уменьшением  $C_{O_2}$ , согласно принципу Ле-Шателье, увеличится скорость обратной реакции, и равновесие сместится влево. При уменьшении давления в газовой системе равновесие смещается в сторону большего числа моль газов, т.к. слева больше число моль газов:  $3O_{2(r)}$  а, справа меньше:  $2O_{3(r)}$ , то равновесие сместиться влево. Тогда как, уменьшением  $C_{O_3}$ , согласно принципу Ле-Шателье, увеличится скорость прямой реакции, и равновесие сместится вправо. *Правильный ответ* 4.
- 10. Чтобы увеличить выход  $NH_3$ , т.е. сместить равновесие вправо, необходимо: 1) увеличить концентрацию  $N_2$  и  $H_2$  и уменьшить концентрацию  $NH_3$ , выводя его из сферы реакции, т.е. повышение концентрации  $NH_3$  и уменьшение концентрации  $N_2$  вызовет смещение равновесия влево; 2) понизить температуру реакционной смеси, т.к. реакция образования  $NH_3$  является экзотермической  $\Delta H < 0$ , следовательно, повышение температуры вызовет смещение равновесия влево; 3) повысить давление смеси газов, т.к. в этом случае возрастает скорость прямой реакции, т.к. в ней участвует большее число моль газообразных веществ. Следовательно, повышение давления вызовет смешение равновесия в сторону выхода продукта реакции. *Правильный ответ 2*.

- 11. Данная реакция является эндотермической  $\Delta H > 0$ , поэтому понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону исходных веществ, т.е. влево. Чтобы сместить равновесие вправо надо увеличить концентрацию исходных веществ ( $CO_2$ ), или уменьшить концентрацию продуктов реакции (CO), в задании предлагается сделать с точностью до наоборот. Значит, смещение равновесия вправо вызовет уменьшение давления т.к. в ходе реакции число моль газообразных веществ увеличивается. Правильный ответ 2.
- 12. Запишем константу равновесия для реакции  $NO + C1_2 \leftrightarrow NOC1_2$ . Константа равновесия обратимой реакции это отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции (веществ, стоящих в реакции справа) к произведению равновесных концентраций исходных веществ (веществ, стоящих в реакции слева), при этом все концентрации возведены в степень стехиометрических коэффициентов. Затем подставим численные значения равновесных концентраций (моль/л): [NO] = 0,1;  $[Cl_2] = 0,4$ ;  $[NOCl_2] = 4$ . Получим значение константы равнове-

$$K = \frac{[NOCl_2]}{[NO][Cl_2]} = \frac{4}{0,1 \cdot 0,4} = 100$$

сия:

Правильный ответ 2.

#### ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ IV. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ. ПОВЕДЕНИЕ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ

1. Муравьиная и сероводородная кислоты относятся к слабым кислотам; гидрат аммиака — к слабым основаниям. Эти вещества обратимо ионизируют в водных растворах. Процесс их ионизации характеризуется константами ионизации, значение которых прведено в справочниках. Процесс распада средней соли — карбоната калия — необратимый и это вещество относится к сильным электролитам. Правильный ответ 2.

- 2. Перечисленные в задании соли: ацетат натрия; сульфат натрия; сульфат калия сильные электролиты. Уксусная кислота слабый электролит (см. таблицу «сильные и слабые электролиты»). Правильный ответ 3.
- 3. Степень диссоциации не зависит от: массы раствора и объема раствора; объема или массы колбы. Степень диссоциации зависит от: температуры; природы растворителя; природы растворенного вещества; наличия одноименных ионов; концентрации раствора электролита (концентрации ионов). Правильный ответ 4.
- 4. Закон разбавления Оствальда связывает константу ионизации и степень диссоциации:

$$K_{\text{ион.}} = \frac{lpha^2 C}{1-lpha}$$
 или  $lpha = \sqrt{\frac{K_{\text{ион.}}}{C}}$ 

Чем сильнее разбавляют слабый электролит, тем больше его степень диссоциации. *Правильный ответ* 1.

5. Константа ионизации — это отношение произведения равновесных концентраций ионов в растворе к равновесной концентрации молекул электролита в растворе. Для уравнения ионизации слабого электролита HA:  $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$  константа ионизации записывается как:

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

Константа ионизации не зависит от: массы раствора; объема раствора; концентрации раствора. Константа ионизации зависит от: природы растворителя; природы растворенного вещества; температуры.

Правильный ответ 4.

6. Добавим к раствору муравьиной кислоты (слабый электролит) некоторую массу формиата натрия (сильный электролит).

HCOOH 
$$\rightleftharpoons$$
 HCOO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>  
HCOONa  $\rightarrow$  HCOO<sup>-</sup> + Na<sup>+</sup>

В результате увеличилась концентрация формиат-ионов (одно-именных ионов), равновесие ионизации муравьиной кислоты сместилось влево, уменьшилась концентрация ионов водорода и, соответственно, уменьшилась степень диссоциации. Константа ионизации муравьиной

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

кислоты не изменилась, т.к. она не зависит от концентрации. Посмотрим, как изменилась концентрация гидроксид-ионов. При 22-25°C произведение концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  есть величина постоянная – ионное произведение воды:

$$K_{\rm w} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Т.е., если уменьшается концентрация ионов  $H^+$ , концентрация ионов  $OH^-$  должна увеличиться и наоборот. Поэтому при добавлении одноименных ионов к раствору кислоты уменьшается концентрация ионов водорода и уменьшается степень диссоциации кислоты. Кислотность раствора понизится, pH увеличится. Правильный ответ 4.

7. Добавим к раствору аммиака  $\,{
m NH_3 \cdot H_2O}\,$  (слабый электролит) некоторую массу нитрата аммония (сильный электролит):

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
  
 $NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$ 

В результате увеличилась концентрация ионов аммония (одноименных ионов), равновесие ионизации гидрата аммиака сместилось влево, уменьшилась концентрация ионов  $OH^-$  и, соответственно, уменьшилась степень диссоциации. Константа ионизации гидрата аммиака не изменилась, т.к. она не зависит от концентрации:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]}$$

Правильный ответ 1.

8. Запишем условие задачи

 $[HNO_2]$  - равновесная концентрация неионизированных молекул кислоты, которая может быть найдена как:

[кислоты] = 
$$C_{K-TIJ,UCX}$$
.  $-C_{K-TIJ,USD,acx}$ .

Т.к. степень ионизации слабого электролита мала  $\alpha \to 0$ , то и концентрация кислоты, израсходованной на ионизацию  $C_{\kappa-\text{ты израсх.}} \to 0$ . Т.е. можно принять, что исходная концентрация кислоты приблизительно равна равновесной концентрации кислоты:  $[HNO_2] \approx C_{\kappa-\text{ты}}$ . По уравнению ионизации кислоты видно, что концентрация ионов водорода равна концентрации анионов:

$$[H^+] = [NO_2^-].$$

Преобразуем  $K_a$  и выразим концентрацию ионов  $H^+$ :

$$\begin{split} K_a &= & \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} \;; \\ K_a &= & \frac{[H^+]H^+]}{C_k^[-_{TbI}]}; \qquad \qquad K_a = & \frac{[H^+]^2}{C_{k-_{TbI}}}; \\ [H^+]^2 &= & K_a & \cdot C_{k-_{TbF}}; \qquad \qquad [H^+] &= \sqrt{5.1 \cdot 10^{-4} \cdot 0.1} = \sqrt{5.1 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-1}} = \sqrt{5.1 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{5.1 \cdot 10^{-6}} = 7.14 \cdot 10^{-3} \text{моль-ион л.} \end{split}$$

Правильный ответ 2.

- 9. Чем меньше значение pH, тем более кислой является среда, тем выше в ней содержание ионов  $H^+$ . В задании приведено значение pOH. Вспомним, что pH + pOH = 14 при 22-25°C и выразим отсюда pH = 14 pOH = 14 2 = 12. Поэтому наиболее кислой является среда при pH = 3. Правильный ответ 1.
- 10. Чем больше значение pH, тем более щелочной является среда, тем выше в ней содержание ионов OH $^-$ . В задании приведена концентрация ионов H $^+$  или ионов OH $^-$ , а также значение pOH. Приведем все эти величины к водородному показателю:  $C_{OH}^- = 10^{-3}$  моль- ион/ л. Можно вычислить pOH. Гидроксильный показатель pOH $^-$  это отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов:

$$pOH = -lg C_{OH^-};$$
  $pOH = -lg 10^{-3} = 3.$ 

Вычислим pH: pH + pOH = 14; pH = 14 - pOH = 14 - 3 = 11. pOH = 2. Можно вычислить водородный показатель:

рН = 14 - pOH = 14 - 2 = 12.  $\text{C}_{\text{H}^+} = 10^{-7} \, \text{моль} - \text{ион} / \, \pi$ . Можно вычислить рН. Водородный показатель (рН) — это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:  $\text{pH} = -\text{lg C}_{\text{H}^+} = -\text{lg }10^{-7} = 7$ . Итак, приведем полученные значения рН: 1. pH = 7; 2. pH = 11; 3. pH = 12; 4. pH = 7. Наиболее щелочной является среда при pH = 12. Правильный ответ 3.

11. Для организма, т.е. при 37°C, pH +pOH=13,61, следовательно.

pH = 6,805 — среда нейтральная; pH < 6,805 — кислая среда; pH > 6,805 — щелочная среда. pH = 6,9 немного больше, чем 6,805, значит среда слабо щелочная.

Правильный ответ 4.

#### 12. Запишем условие задачи

Решение

Запишем уравнение ионизации гидрата

$$NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH_4^-$$

электролита связаны через степень

 $\alpha$  — это отношение числа продиссоциировавших молекул (это концентрация ионов ОН в данном случае) к общему числу молекул электролита в растворе (в данном случае это концентрация основания).

Получаем: 
$$\alpha = \frac{C_{OH^-}}{C_{OCH^-}}$$
, значит  $C_{OH^-} = \alpha C_{OCH^-}$ . Степень

ионизации в данную формулу подставляют в долях единицы. Переведем  $\alpha$  (%) в  $\alpha$  (в долях):

$$\alpha$$
(в долях) =  $\frac{\alpha$  (в %)}{100 %} =  $\frac{1,3\%}{100\%}$  = 0,013;

$$C_{OH^-} = \alpha C_{och.} = 0.013 \cdot 0.01 = 1.3 \cdot 10^{-4}$$
 моль – ион/ л.

Правильный ответ 2.

#### 13. Запишем условие задачи

Дано 
$$C$$
к-ты = 0,01 Запишем уравнение ионизации уксусной кислоты: 
$$\frac{\alpha=1,5\%}{C_{H^+}-?} = \frac{CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+}{COOH}$$
 Концентрации ионов и молекул любого электролита связаны через

степень ионизации α.

а – это отношение числа продиссоциировавших молекул (в данном случае это концентрация ионов  $H^+$ ) к общему числу молекул электролита в растворе (в данном случае это концентрация кислоты). Получаем:

$$\alpha = \frac{C_{H^+}}{C_{\kappa-\text{ты}}},$$
 значит  $C_{H^+} = \alpha C_{\kappa-\text{ты}}.$  степень ионизации в

данную формулу подставляют в долях единицы. Переведем а (%) в α (в долях):

$$\alpha(\text{в долях}) = \frac{\alpha \text{ (в \%)}}{100 \text{ %}} = \frac{1,5\%}{100\%} = 0,015;$$

$$C_{H^+} = \alpha C_{K-TbL} = 0.015 \cdot 0.01 = 1.5 \cdot 10^{-4}$$
 моль – ион/ л.

Правильный ответ 1.

14. Для большей наглядности превратим это задание в задачу. Зададим концентрации и степень ионизации а для слабой кислоты. Пусть Ск-ты = 0,1 моль/л,  $\alpha_{\text{HCOOH}} = 4,2\%$ .

Запишем условие задачи:

Дано 
$$C_{HCOOH} = C_{HNO_3} = 0,1 \text{моль / л}$$
 
$$\frac{\alpha_{HCOOH} = 4,2\%}{\text{pH - ? pOH - ?}}$$
 Решение Посчитаем pH и pOH для муравьиной кислоты (слабый электролит). Уравнение ионизации:

#### Решение

$$HCOOH \leftrightarrow HCOO^- + H^+$$
.

Концентрации ионов  $H^+$ и молекул кислоты связаны через  $\alpha$  — степень иониза-

$$C_{H^{+}} = \alpha C_{\text{K-ты}}, \qquad \qquad \alpha(\text{в долях}) = \frac{\alpha \text{ (в \%)}}{100 \text{ %}} = \frac{4,2\%}{100\%} = 0,042 = 4,2 \cdot 10^{-2};$$

$$C_{H^{+}} = 4,2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 4,2 \cdot 10^{-3}$$
 моль – ион/ л.

Найдем водородный показатель - это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов Н<sup>+</sup>:

$$pH = -lg C_{H^+} = -lg 4, 2 \cdot 10^{-3}.$$

Логарифм произведения равен сумме логарифмов:

$$-\lg 4.2 \cdot 10^{-3} = -\lg 4.2 - \lg 10^{-3} = 3 - \lg 4.2 = 3 - 0.61 = 2.39.$$

lg 4,2 находим по таблице логарифмов, это 0,61. Вспомним, что при  $22\text{-}25^{\circ}\text{C}$  pH + pOH = 14; pOH = 14-2,39=11,61. Проведем аналогичные вычисления для азотной кислоты. Это сильный электролит  $\alpha=1$ . Запишем уравнение диссоциации:

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$
.

$$C_{_{\mathbf{H}^{+}}}=\alpha C_{_{\mathbf{K}-\mathbf{T}\mathbf{b}\mathbf{i}}}=1\cdot 0,1=0,1$$
 моль – ион/ л

$$pH = -lg C_{H^{+}} = -lg 0, 1 = -lg 10^{-1} = 1$$

$$pOH = 14 - 1 = 13$$
.

Получилось: 
$$pH(HCOOH) = 2,39$$
  $pOH(HCOOH) = 11,61$   $pH(HNO_3) = 1$   $pOH = 13$ 

В общем случае получается, что: pH (слабой кислоты) > pH (сильной кислоты), т.к. концентрация ионов  $H^+$  в растворе слабой кислоты меньше, чем в растворе сильной кислоты: pH(HCOOH) > pH(HNO $_3$ ).

Правильный ответ 2.

15. Для большей наглядности превратим это задание в задачу. Зададим концентрации и степень ионизации  $\alpha$  для слабого основания. Пусть Сосн.= 0,1 моль/л,  $\alpha_{\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2 \text{O}} = 1,3\%$ .

Запишем условие задачи:

Дано:

$$C_{\mathrm{NH_3 \cdot H_2O}} = C_{\mathrm{KOH}} = 0,1 \; \text{моль/л}$$
  $\alpha_{\mathrm{NH_3 \cdot H_2O}} = 1,3 \; \%$  pH - ? pOH - ?

Решение:

Посчитаем рН и рОН для гидрата аммиака (слабый электролит). Уравнение ионизации:

$$NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Концентрации ионов ОН и молекул основания связаны

через  $\alpha$  – степень ионизации:

$$C_{OH^-} = \alpha C_{och.},$$
  $\alpha(\text{в долях}) = \frac{1,3\%}{100\%} = 0,013;$ 

$$C_{OH^-} = 0.013 \cdot 0.1 = 1.3 \cdot 10^{-3}$$
 моль – ион/ л.

Найдем гидроксильный показатель – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов  $OH^-$ :

$$pOH = -\lg C_{OH-} = -\lg 1.3 \cdot 10^{-3}$$
.

Логарифм произведения равен сумме логарифмов:

$$-\lg 1.3 \cdot 10^{-3} = -\lg 1.3 - \lg 10^{-3} = 3 - \lg 1.3 = 3 - 0.11 = 2.89.$$

lg 1,3 находим по таблице логарифмов, это 0,11. Из соотношения pH + pOH = 14 при 22-25°C находим: pH = 14 - pOH = 14 - 2,89 = 11,11.

Проведем аналогичные вычисления для гидроксида калия. Это сильный электролит  $\alpha = 1$ . Запишем уравнение диссоциации:

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$
.

$$C_{OH^{-}} = \alpha C_{OCH.} = 1 \cdot 0,1 = 0,1$$
 моль – ион/л

$$pOH = -lg C_{OH^{-}} = -lg 0, 1 = -lg 10^{-1} = 1$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13$$

Получилось:

слабый электролит:

$$pOH_{(NH_3 \cdot H_2O)} = 2,89$$

$$pH_{(NH_2:H_2O)} = 11,11$$

сильный электролит:

$$pOH_{(KOH)} = 1$$

$$pH_{(KOH)} = 13$$

В общем случае получается:

рН (слабого основания) < рН (сильного основания)

рОН (сильного основания) < рОН (слабого основания).

Это связано с тем, что в растворе слабого основания концен-

трация ионов  $OH^-$  меньше, а концентрация ионов  $H^+$  больше.  $pH_{(KOH)} > pH_{(NH_3 \cdot H_2O)}$ .

Правильный ответ 1.

16. Когда речь идет о биологических жидкостях – моче, слюне, желудочном соке или крови, то справедливо соотношение: pH + pOH = 13,61 при  $37^{\circ}C$ 

или 
$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-13,61} = 2,45 \cdot 10^{-14}$$
. Поэтому соотношение

 $C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}$  в данном случае неверно, а также выведенные из него ответы рОН = 6,7 (рОН = 14 - 7,3) и  $C_{OH^-} = 10^{-pOH} = 10^{-6,7}$ . Посчитаем рОН при 37°C:

$$pOH = 13,6-7,3=6,3; C_{OH^-} = 10^{-pOH} = 10^{-6,3} = 5,01 \cdot 10^{-7}$$
  
Правильный ответ 4.

#### 17. Запишем условие задачи

Дано  $v_{NaOH} = 1$ моль  $V_{H_2O} = 10$ л  $V_{H_2O} = 10$ 

$$C_{\text{осн.}} = \frac{v_{\text{осн.}}}{V} = \frac{1}{10} = 10^{-1} \text{ моль/л}$$

Т.к. электролит сильный, то  $\alpha = 1$ 

$$C_{OH^{-}} = \alpha C_{och.} = 1 \cdot C_{och.} = 10^{-1}$$
моль – ион/ л

$$pOH = -\lg C_{OH^{-}} = -\lg 10^{-1} = 1$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13$$
.

Правильный ответ 1.

### 18. Запишем условие задачи

Дано  $V_{HCI} = 0.02$  моль  $V_{H_2O} = 2$  л  $V_{H_2O} = 2$  диирует  $V_{H_2O} = 2$  найдем концентрацию кислоты:

$$C_{K-Tbl} = \frac{V_{K-Tbl}}{V} = \frac{0.02}{2} = 0.01 = 10^{-2}$$
 моль/л

Т.к. электролит сильный, то  $\alpha = 1$ 

$$C_{H^+} = \alpha C_{\text{K-Tы}} = 1 \cdot 10^{-2} = 10^{-2}$$
 моль – ион/ л

$$pH = -lg C_{H^+} = -lg 10^{-2} = 2$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2 = 12.$$

Правильный ответ 3.

#### 19. Запишем условие задачи

Сначала найдем pOH:  $\overrightarrow{pOH} = 14 - \overrightarrow{pH} = 14 - 12 = 2$ 

$$C_{OH^{-}} = 10^{-pOH} = 10^{-2}$$
 моль-ион/л

Концентрации ионов и основания связаны через степень диссоциации:

роксид-ионов.

$$\alpha = \frac{C_{OH^-}}{C_{OCH.}};$$
  $C_{OCH.} = \frac{C_{OH^-}}{\alpha}.$ 

Т.к. электролит сильный, то  $\alpha = 1$ , значит:

$$C_{\text{осн.}} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Вспомним формулу для молярной концентрации — это отношение числа моль растворенного вещества к объему раствора в литрах.

$$C = \frac{v}{V_{p-pa}(\pi)}$$
 или  $C_{KOH} = \frac{m_{KOH}}{M_{KOH} \cdot V_{p-pa}(\pi)}$ . Отсюда:

$$m_{KOH} = C_{KOH} \cdot M_{KOH} \cdot V_{p-pa}(\pi) = 10^{-2} \cdot 56 \cdot 0,5 = 0,28$$
 г Правильный ответ 2.

20. Для большей наглядности превратим это задание в задачу. Пусть концентрация раствора НС1 была 0,01 моль/л. Как изменится рН при 1000 кратном разбавлении?

Решение

$$HC1 \rightarrow H^{+} + C1^{-}$$
.  
 $pH_{1} = pC_{record} = -\lg 0.01 = -\lg 10^{-2} = 2$ 

При разбавлении в 1000 раз С к-ты уменьшается в 1000 раз, значит  $C_{\kappa-\text{ты}2} = 10^{-5} \text{моль}/\text{л}.$ 

$$pH_2 = pC_{K-TM2} = -lg \cdot 10^{-5} = 5$$

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 = 5 - 2 = 3.$$

рН увеличится на 3 единицы.

Правильный ответ 3.

условия. Пусть концентрация 21. Зададим СН<sub>3</sub>СООН была 0,01 моль/л. Как изменится рН при 100 кратном разбавлении?

Дано 
$$C_{K-Tы1} = 0,01 \text{ моль/л}$$
  $Pешение$   $CH_3COOH - слабая кислота. Запир  $PK = 4,76$   $POOH + CH_3COOH + CH_3COOH$$ 

Решение

 $C_{K-TM1} = 0,01$  моль/л  $\Big| CH_3COOH - слабая кислота. Запи$ шем уравнение ионизации

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK + pC_{K-ТЫ})$$

$$pH_1 = \frac{1}{2}(pK + pC_{K-Tbl1}) = \frac{1}{2}(4,76+2) = 3,38$$

При разбавлении в 100 раз Ск-ты уменьшается в 100 раз, значит  $C_{K-TLI} = 10^{-4} \text{ моль}/\text{ л.}$ 

$$pH_2 = \frac{1}{2}(pK + pC_{K-TbI2}) = \frac{1}{2}(4,76+4) = 4,38$$

 $\Delta$ pH = 4,38 – 3,38 = 1. Или в общем виде:

$$\begin{split} & \Delta p H = p H_2 - p H_1 = \frac{1}{2} (p K + p C_{_{K-TM2}}) - \frac{1}{2} (p K + p C_{_{K-TM1}}) = \frac{1}{2} (p C_{_{K-TM2}} - p C_{_{K-TM1}}) = \\ & = \frac{1}{2} p \frac{C_{_{K-TM2}}}{C_{_{K-TM1}}} = -\frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 1. \quad \text{pH увеличитсяна 1 единицу.} \end{split}$$

Правильный ответ 1.

22. Для раствора слабого основания справедливо соотношение:  $pOH = \frac{1}{2} (pK + pCoch.)$ .

Гидроксильный показатель до разбавления:

$$pOH_1 = \frac{1}{2}(pK + pC_{och.1}).$$

Гидроксильный показатель после разбавления:

$$pOH 2_1 = \frac{1}{2} (pK + pC_{och.2}).$$

Раствор разбавили в 10 раз, значит концентрация Сосн. в 10 раз уменьшилась, т.е.

$$\frac{C_{\text{och.2}}}{C_{\text{och.1}}} = \frac{1}{10} = 10^{-1}.$$

$$\begin{split} &\Delta pOH = pOH_2 - pOH_1 = \frac{1}{2}(pK + pC_{\text{och.2}}) - \frac{1}{2}(pK + pC_{\text{och.1}}) = \frac{1}{2}(pC_{\text{och.2}} - pC_{\text{och.1}}) = \\ &= \frac{1}{2}p\frac{C_{\text{och.2}}}{C_{\text{och.2}}} = -\frac{1}{2}\lg 10^{-1} = \frac{1}{2} = 0,5. \end{split}$$

Гидроксильный показатель pOH увеличился на 0,5 единицы. *Правильный ответ* 3.

23. Для сильного основания справедливо выражение:

$$pOH = pCoch.;$$
  $pOH_1 = pC_{och.1}.$ 

При 100 кратном разбавлении концентрация основания в 100 раз уменьшится, значит:

уменьшится, значит.
$$\frac{C_{\text{осн.2}}}{C_{\text{осн.1}}} = \frac{1}{100}; \quad \text{pOH}_2 = \text{pC}_{\text{осн.2}};$$

$$\Delta pOH = pOH_2 - pOH_1 = pC_{och.2} - pC_{och.1} = p\frac{C_{och.2}}{C_{och.1}} = -\lg\frac{1}{100} = -\lg10^{-2} = 2$$

рОН увеличится на 2 единицы.

Правильный ответ 4.

24. Запишем уравнение диссоциации солей, содержащихся в растворе, и определим концентрацию ионов:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$
.

При диссоциации 1 моль хлорида натрия образуется 1 моль ионов  $\mathrm{Na}^+$  и 1 моль ионов  $\mathrm{Cl}^-$ .

 $C_{\text{NaCl}}=0,1$  моль/л, значит  $C_{\text{Na}}=0,1$  моль-ион/л,  $C_{\text{Cl}}=0,1$  моль-ион/л  $\text{BaCl}_2 \to \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ 

При диссоциации 1 моль  $BaCl_2$  образуется 1 моль ионов  $Ba^{2+}$  и 2 моль ионов  $Cl^-$ .

 $C_{BaCl^2}\!\!=\!\!0,\!1$  моль/л, значит  $C_{Ba^2+}\!\!=\!\!0,\!1$  моль-ион/л,  $C_{Cl^-}\!=2\!\cdot\!0,\!1=$   $=0,\!2$  моль-ион/л

Общая концентрация хлорид-ионов составляет:

$$C_{Cl^-} = 0.1 + 0.2 = 0.3$$
 моль-ион/л.

Ионная сила раствора может быть найдена по формуле:

$$I = \frac{1}{2} (C_{Na^{+}} \cdot (+1)^{2} + C_{Cl^{-}} \cdot (-1)^{2} + C_{Ba^{2+}} \cdot (+2)^{2} = \frac{1}{2} (0.1 + 0.3 + 0.1 \cdot 4) = 0.4$$

Правильный ответ 2.

25. Для растворов NaBr и KI ионная сила будет равна их молярной концентрации, и будет иметь наименьшее значение. Например, для раствора NaBr:

$$C_{NaBr} = 0,3$$
моль / л

$$NaBr \rightarrow Na^+ + Br^-$$

$${
m C}_{{
m Na}^+}={
m C}_{{
m Br}^-}=0,3$$
моль — ион / л

$$I = \frac{1}{2} (C_{Na^{+}} \cdot (+1)^{2} + C_{Br^{-}} \cdot (-1)^{2}) = \frac{1}{2} (0.3 + 0.3) = 0.3.$$

Посчитаем ионную силу раствора  $(NH_4)_2SO_4$ :

$$\begin{split} &C_{(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{SO}_4} = 0,3\mathrm{моль}/\pi; \ (\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{SO}_4 \to 2\mathrm{NH}_4^+ + \mathrm{SO}_4^{2-} \\ &C_{\mathrm{NH}_4^+} = 2\cdot 0,3 = 0,6 \ \mathrm{моль}-\mathrm{ион}/\pi; \qquad C_{\mathrm{SO}_4^{2-}} = 0,3 \ \mathrm{моль}-\mathrm{ион}/\pi \\ &I = \frac{1}{2}(C_{\mathrm{NH}_4^+}\cdot(+1)^2 + C_{\mathrm{SO}_4^{2-}}\cdot(+2)^2) = \frac{1}{2}(0,6+0,3\cdot 4) = 0,9. \end{split}$$

Посчитаем ионную силу раствора  $MgSO_4$ :

$${
m C}_{{
m M}\,{
m g}^{2+}} = 0{,}3\ {
m моль} - {
m ион}/\,{
m \pi};$$
  ${
m C}_{{
m SO}_4^{2-}} = 0{,}3\ {
m моль} - {
m ион}/\,{
m \pi}$ 

$$I = \frac{1}{2} (C_{Mg^{2+}} \cdot (+2)^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot (-2)^2) = \frac{1}{2} (0, 3 \cdot 4 + 0, 3 \cdot 4) = 1, 2.$$

Ионная сила выше у раствора  $MgSO_4$ .

Правильный ответ 3.

26. В разбавленных растворах электролитов с одинаковой ионной силой коэффициенты активности ионов с одинаковыми по модулю зарядами одинаковы. В данном случае ионная сила растворов одинакова, значит либо  $f_{NO_2^-} \approx f_{Na^+}$ , либо

$$f_{\text{Cu}^{2+}} \approx f_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Правильный ответ 2.

### ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ V. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

### 1.2; 2.3; 3.4; 4.1; 5.2; 6.2; 7.1; 8.1; 9.1;10.2.

11. Гидрокарбонатная буферная система относится к буферным системам I типа, состоящих из слабой кислоты ( ${\rm H_2CO_3}$ ) и соли этой кислоты и сильного основания (NaHCO $_3$ ). Расчет рН буферных систем I типа ведется по формуле:

$$pH = pK_{_{\text{КИСЛ.}}} + lg \frac{C_{_{\text{СОЛИ}}}V_{_{\text{СОЛИ}}}}{C_{_{\text{К-ТЫ}}}V_{_{\text{К-ТЫ}}}}.$$

Подставляем данные задачи в формулу:

$$pH = 5.8 + lg \frac{0.1 \cdot 100}{0.2 \cdot 50} = 5.8 + lg \frac{10}{10} = 5.8$$
.

pH = 5.8.

Правильный ответ 2.

12. Фосфатная буферная система, относящаяся к буферным системам І типа, состоит из двух солей: дигидрофосфата натрия

 $(NaH_2PO_4)$ , который выполняет роль кислоты, и гидрофосфата натрия  $(Na_2HPO_4)$ , который выполняет роль протолитического основания и является «солью» буферной системы. Подставляем данные задачи в формулу для расчета pH буферных систем

I типа: 
$$pH = pK_{_{\text{кисл.}}} + \lg \frac{C_{_{\text{соли}}}V_{_{\text{соли}}}}{C_{_{_{K-ThJ}}}V_{_{K-ThJ}}}$$
.

«Соль» - это Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (гидрофосфат натрия),

«Кислота» - это  $NaH_2PO_4$  (дигидрофосфат натрия).

$$pH = 6.8 + lg \, \frac{0.03 \cdot 100}{0.3 \cdot 100} = 6.8 + lg \, 0.1 = 6.8 - 1 = 5.8.$$

pH = 5.8.

Правильный ответ 3.

13. Оксигемоглобиновая буферная система относится к буферным системам I типа, состоит из слабой оксигемоглобиновой кислоты  $\mathrm{HHbO}_2$  и соли этой кислоты  $\mathrm{KHbO}_2$ . Используем для

расчета формулу: 
$$pH = pK_{_{\text{кисл.}}} + lg \, \frac{C_{_{\text{соли}}} V_{_{\text{соли}}}}{C_{_{_{\kappa-\text{ты}}}} V_{_{\kappa-\text{ты}}}} \, .$$

pH = 7,2 + lg 
$$\frac{1 \cdot 50}{1 \cdot 5}$$
 = 7,2 + lg 10 = 7,2 + 1 = 8,2.  
pH = 8,2.

Правильный ответ 4.

#### 14. 1; 15.4

16. Аммиачная буферная система относится к буферным системам II типа, состоящих из слабого основания (  $NH_3 \cdot H_2O$ ) и соли этого основания и сильной кислоты (  $NH_4Cl$ ). Для расчета рН буферной системы II типа используется формула:

$$pH = 14 - (pK_{_{OCH}} + lg\frac{C_{_{COJH}}V_{_{COJH}}}{C_{_{OCH}}V_{_{OCH}}}).$$

Подставляем данные задачи в формулу для расчета:

$$\mathrm{pH}=14-(4,74+\lg\frac{0,2\cdot10}{0,2\cdot100})=14-(4,74+\lg0,1)=14-(4,74-1)=10,26$$
  $\mathrm{pH}=10,26.$  Правильный ответ  $I$ .

17. Анилиновая буферная система относится к буферным системам II типа и состоит из слабого основания  $C_6H_5NH_2\cdot H_2O$  и его соли  $C_6H_5NH_3Cl$ . Используем формулу для расчета pH бу-

ферных систем II типа: 
$$pH = 14 - (pK_{_{\text{осн}}} + lg\frac{C_{_{\text{соли}}}V_{_{\text{соли}}}}{C_{_{\text{осн}}}V_{_{\text{осн}}}})$$
 .

Подставляем данные задачи в формулу для расчета:

pH = 
$$14 - (9,38 + \lg \frac{0,02 \cdot 50}{0,2 \cdot 50}) = 14 - (9,38 + \lg 0,1) = 14 - (9,38 - 1) = 5,62.$$
  
pH =  $5,62$ .

Правильный ответ 4.

18. аммиачная буферная система относится к буферным системам II типа и состоит из слабого основания  $NH_3 \cdot H_2O$  и его соли  $NH_4Cl$ . Для расчета рOH буферных систем II типа используется формула:  $pOH = pK_{och} + lg \frac{C_{conu}V_{conu}}{C V}$ .

 $C_{\text{осн}}V_{\text{осн}}$  Подставляем данные задачи в формулу для расчета:

pOH = 
$$4,76 + \lg \frac{0.2 \cdot 100}{0.1 \cdot 20} = 4,76 + \lg 10 = 4,76 + 1 = 5,76.$$

$$pOH = 5,76. pH = 14 - pH = 8,24$$
  
Правильный ответ 2.

19.2; 20. 3; 21. 3; 22. 4; 23. 3; 24. 2; 25. 2; 26. 3; 27. 2; 28. 3; 29. 2; 30. 1

31. Буферная емкость по кислоте  $B_{\kappa}$  (или  $B_{A}$ ) измеряется числом моль эквивалентов посторонней сильной кислоты, добавленных к 1 л раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

$$\mathbf{B}_{_{\mathrm{K}}}(\mathbf{B}_{_{\mathrm{A}}}) = \frac{\mathbf{v}_{_{\mathrm{cundh.K-Tbl}}}^{^{9}}}{\Delta \mathrm{pH} \cdot \mathbf{V}_{\mathrm{6vdepa}}(\mathbf{n})},$$
 моль экв/л

Подставим данные задачи в формулу для вычисления буферной емкости. Учтем, что  $v^{\circ} = C^{\circ}V$ .

$$\begin{array}{c} V_6 = 30 \text{ мл} \\ V_{HCl} = 3 \text{ мл} \\ C_{HCl} = 0.1 \\ \underline{\text{моль/л}} \\ \underline{\Delta pH = 0.1} \\ B_{\kappa} = \frac{v_{HCl}^{9}}{\Delta pH \cdot V_6(\pi)} = \frac{C_{HCl}V_{HCl}}{\Delta pH \cdot V_6} = \frac{0.1 \cdot 3}{0.1 \cdot 30} = 0.1 \text{ моль экв/л} \\ \end{array}$$

 $B_{\kappa} = 0,1$  моль экв/л. Правильный ответ 2:

32. Буферная емкость по основанию измеряется числом моль эквивалентов постороннего сильного основания, которые нужно добавить к буферу объемом 1 л чтобы изменить его рН на единицу.

$$\mathbf{B}_{\mathrm{o}}(\mathbf{B}_{\mathrm{B}}) = \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{сильн.och.}}^{\circ}}{\Delta \mathrm{pH} \cdot \mathbf{V}_{\mathrm{6vdena}}(\pi)},$$
 моль экв/л

Подставим данные задачи в формулу для вычисления буферной емкости. Учтем, что  $v^3 = C^3 V$ .

емкости. Учтем, что 
$$\mathbf{V}^{\mathfrak{I}} = \mathbf{C}^{\mathfrak{I}} \mathbf{V}$$
 . 
$$\mathbf{V}_{B} = 50 \text{ мл} \\ \mathbf{V}_{NaOH} = 5 \text{ мл} \\ \mathbf{C}_{NaOH} = 1 \\ \underline{\mathbf{MODE}} / \mathbf{n} \\ \underline{\mathbf{ApH}} = \mathbf{0}, \mathbf{1} \\ \underline{\mathbf{B}}_{0} = \mathbf{C}^{\mathfrak{I}} \mathbf{V}_{NaOH} = \mathbf{C}^{\mathfrak{I}} \mathbf{V}_{NaOH} = \mathbf{C}^{\mathfrak{I}} \mathbf{V}_{NaOH} = \mathbf{0}, \mathbf{1} \\ \underline{\mathbf{ApH}} \mathbf{0}, \mathbf{0} = \mathbf{0}, \mathbf{0}$$

 $B_0 = 1$  моль экв/л. Правильный ответ 3.

33.Запишем механизм буферного действия ацетатной буферной системы:

- CH<sub>3</sub>COOH CH<sub>3</sub>COONa
- $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$
- добавим постороннюю сильную кислоту НС1. В действие вступит соль буфера:

Получается, что чем больше в буфере соли, тем больше посторонней сильной кислоты можно нейтрализовать. Буферная емкость по кислоте определяется числом моль соли в буфере:  $B_{\kappa}$  .

• добавим постороннее сильное основание NaOH. В действие вступит кислота буфера:

$$CH_3COOH + NaOH \leftrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Получается, что чем больше в буфере кислоты, тем больше постороннего сильного основания можно нейтрализовать. Буферная емкость по основанию определяется числом моль кислоты в буфере: В

буфере: 
$$\mathbf{B}_{o}$$
 .  $\mathbf{v}_{r}^{\downarrow}$ 

Считаем число моль соли и кислоты:

$$\begin{split} \nu_{\text{CH}_3\text{COONa(coли)}} &= C \cdot V(\pi) = 0, 2 \cdot 0, 1 = 0, 02 \text{ моль} \\ \nu_{\text{CH}_3\text{COOH(k-ты)}} &= C \cdot V(\pi) = 0, 1 \cdot 0, 1 = 0, 01 \text{ моль} \\ \nu_c &> \nu_\kappa \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ B_\kappa &> B_o \end{split}$$

Т.к. соли в буфере больше, то буферная емкость по кислоте больше, чем буферная емкость по основанию:  $B_k > B_{\alpha}$ .

Правильный ответ 1.

34. Буферным отношением для БС I типа называют соотношение,  $\nu_{\rm c}/\nu_{\rm k}$  стоящее под логарифмом в формуле для вычисле-

ния pH: 
$$pH = pK_{\kappa-\text{ты}} + lg \frac{\nu_c}{\nu_\kappa}$$
.

Механизм буферного действия:

- HHbO<sub>2</sub> KHbO<sub>2</sub>
- $HHbO_2$   $\longrightarrow$   $H^+ + HbO_2^-$
- $KHbO_2 \rightarrow K^+ + HbO_2^-$
- добавим постороннюю сильную кислоту НС1. Ее нейтрализует соль буфера:

$$KHbO_2 + HCl \leftrightarrow HHbO_2 + KCl$$

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \text{HbO}_2^{\cdot} & + & \text{H}^+ \Longrightarrow & \text{HHbO}_2 \\ \text{осн.} & & \text{к-та} & & \text{сопр.к-та} \end{array}$$

Чем больше в буфере соли, тем больше посторонней кислоты можно нейтрализовать, тем больше буферная емкость по кислоте:  $\mathbf{B}_{\mathbf{k}}$  .

• добавим постороннее сильное основание КОН. Его нейтрализует кислота буфера:

$$HHbO_2 + KOH \leftrightarrow KHbO_2 + H_2O$$

Чем больше в буфере кислоты, тем больше постороннего сильного основания можно нейтрализовать, тем больше буферная

емкость по основанию:  $B_{o}$  . В данной буферной системе буферичичеству  $\stackrel{\downarrow}{\nu}_{\nu}$ 

ная емкость по кислоте больше:  $\mathbf{B}_{k} > \mathbf{B}_{o}$ . Вспомним, какой компонент буферной системы какую буферную емкость харак-

теризует и поставим знак > : 
$$\stackrel{}{\downarrow}$$
 , т.е. в буфере соли было  $\nu_c > \nu_\kappa$ 

больше,

значит буферное отношение  $v_c/v_k > 1$ .

Правильный ответ 1.

- 35. Аммиачная буферная система относится к буферным системам II типа. Запишем механизм буферного действия:
- $NH_3 \cdot H_2O NH_4Cl$
- $NH_3 \cdot H_2O$   $\rightleftharpoons$   $NH_4^+ + OH^-$
- $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$
- добавим постороннюю сильную кислоту НС1. Ее нейтрализует соль буфера:

$$NH_3 \cdot H_2O + HCl \leftrightarrow NH_4Cl + H_2O$$

Чем больше в буфере основания, тем больше посторонней сильной кислоты можно нейтрализовать, тем больше буферная емкость по кислоте:  $\mathbf{B}_{\kappa}$  .

$$\overset{\downarrow}{\mathsf{v}_{\scriptscriptstyle\mathrm{o}}}$$

• добавим постороннее сильное основание NaOH. Его нейтрализует кислота буфера:

$$NH_4Cl + NaOH \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + NaCl$$

Чем больше в буфере соли, тем больше постороннего сильного основания можно нейтрализовать, тем больше буферная емкость по основанию:  $B_{o}$  . В данной буферной системе буферная

емкость по кислоте больше:  $B_k > B_{\rm o}$ . Вспомним, какой компонент буферной системы какую буферную емкость характеризует

и поставим знак > :  $\overset{B_{\kappa}}{\downarrow} > \overset{B_{o}}{\downarrow}$  , значит, в буфере основания было  $v_{o} > v_{c}$ 

больше, т.е. буферное отношение  $v_c / v_o < 1$ .

Правильный ответ 2:  $v_c / v_o < 1$ .

36. ацетатная буферная система — БС I типа.  $\nu_{\rm c}/\nu_{\rm k}<1$  =>  $\nu_{\rm c}<\nu_{\rm k}$ , т.е. в буфере соли меньше, чем кислоты. Соль буфера нейтрализует постороннюю сильную кислоту и характеризует буферную емкость по кислоте:  $\nu_{\rm c}$ .

 $\stackrel{\downarrow}{\mathrm{B}_{\scriptscriptstyle\mathrm{K}}}^{\scriptscriptstyle\mathrm{c}}$ 

Кислота буфера нейтрализует постороннее сильное основание и характеризует буферную емкость по основанию:  $\nu_{_{\rm K}}$  .

 $\mathbf{B}_{\mathsf{o}}^{\mathsf{t}}$ 

В данной буферной системе соли меньше, чем кислоты:  $v_{\rm c} < v_{\scriptscriptstyle K}$ 

 $\nu_{_{c}} < \nu_{_{K}}$   $\downarrow$  , значит и буферная емкость по кислоте меньше, чем  $B_{_{K}} < B_{_{O}}$ 

буферная емкость по основанию. *Правильный ответ 2*:  $B_k < B_o$ .

37. 3; 38. 1; 39. 4; 40. 2; 41. 1; 42.3; 43.2

# ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ VI. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ 1. 2; 2.1; 3.3; 4.3; 5.2

6. Вычисление изотонического коэффициента і ведется по уравнению і =  $1 + \alpha(n-1)$ , где  $\alpha$  – степень диссоциации, взятая в долях единицы. Переводим  $\alpha = 80$  % в доли:  $\alpha = 0.8$  ( $\alpha$  (в долях) =  $\alpha$  (в %): 100 %); n – число частиц, которое образуется при диссоциации электролита в растворе.

Пишем уравнение диссоциации электролита:

 $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{\ 2}$  и определяем n=3, т.к. образуется три иона. Подставляем в формулу: i=1+0,8(3-1)=2,6. Правильный ответ 2.

- 7. Прежде всего, осмотическое давление растворов электролитов будет выше, чем осмотическое давление раствора неэлектролита глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ .  $\pi_{\text{глюкозы}}=CRT;$   $\pi_{\text{электр.}}=iCRT.$  Правильный ответ 3.
- 8. Наименьшее значение осмотического давления будет иметь раствор глюкозы. Из оставшихся трех растворов электролитов, для которых справедлива формула  $\pi_{\text{электр.}} = \text{iCRT}$ , наибольшее осмотическое давление будет иметь тот электролит, у которого больше изотонический коэффициент і. Считаем і для каждого электролита. Т.к. в условии задания не сказано о степени диссоциации, то для всех электролитов принимаем ее равной 1. Все электролиты, приведенные в задании, относятся к сильным.

 $KC1 \rightarrow K^+ + C1^-$ ; диссоциирует с образованием двух ионов: n = 2, i = 1 + 1(2-1) = 2

 $Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_3$ ; диссоциирует с образованием трех ионов: n = 3, i = 1 + 1(3-1) = 3

 $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Fe^{2+} + 3SO_4^{2-}$ ; диссоциирует с образованием пять ионов:  $n=5, \quad i=1+1(5-1)=5$ .

Сравним осмотические давления:

 $\pi_{\text{KCl}} = 2\text{CRT}; \quad \pi_{\text{Ca(NO}_3)_2} = 3\text{CRT}; \quad \pi_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 5\text{CRT}. \quad \text{Мак-симальное осмотическое давление в растворе Fe}_2(\text{SO}_4)_3.$  Правильный ответ 4.

9. В изоэлектрическом состоянии свернутая в плотный клубок макромолекула обладает очень малой гибкостью и число сегментов, играющих роль кинетических единиц, минимально. При значениях рН выше и ниже ИЭТ макромолекула желатина, распрямляясь, становится все более гибкой, что и обуславливает увеличение числа движущихся сегментов, а, следовательно, и рост осмотического давления. В ИЭТ осмотическое давление раствора желатина будет минимальным. Ближе всех к ИЭТ желатина (pJ = 4,8) pH, равное 4,7.

Правильный ответ 3.

10. Запишем формулу для расчета осмотического давления раствора электролита:  $\pi_{\text{электр.}} = iCRT$ . Изотонический коэффициент І для всех электролитов равен 2 (все слои диссоциируют с образованием двух ионов: n = 2; являются сильными электролитами  $\alpha = 1$ , следовательно,  $i = 1 + \alpha(n-1) = 2$ ). Температура постоянна. Изменяться будет только молярная концентрация, которая зависит от молярной массы вещества М:

$$C = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$
 . Подставим в формулу для осмотического дав-

ления: 
$$\pi = \frac{imRT}{MV}$$
. По условию задания массы взятых веществ

одинаковы (т.е.  $\omega = 5$  % для всех растворов). Осмотическое давление будет минимально для той соли, для которой максимальна молекулярная масса. Наибольшая молекулярная масса у NaJ, следовательно, осмотическое давление будет минимальным.

Правильный ответ 3.

# 11.1; 12.16;2в;3а

13. Изотоничными по отношению к цельной крови являются растворы NaCl C = 0.15 моль/л  $\omega = 0.9$  % и глюкозы C = 0.3моль/ $\pi$   $\omega = 5 \%$ .

Правильный ответ 3.

14. Раствор NaCl, изотоничный крови, имеет концентрацию 0,9 %. В задании взят раствор с концентрацией NaCl 3 %, следовательно, более концентрированный, чем изотонический. Учитывая, что  $\pi=iCRT$  (чем больше концентрация, тем больше  $\pi$ ) можно оценить, что  $\pi_{(3\% \text{ p-pa NaCl})} > \pi_{\text{крови}}$ . Следовательно, раствор является гипертоническим. При помещении клеток в гипертонический раствор наблюдается сморщивание клеток, обусловленное потерей воды, перемещающейся из эритроцитов в более концентрированный внешний раствор, т.е. плазмолиз. *Правильный ответ 1*.

- 15. Дистиллированная вода не содержит солей, т.е. является гипотоническим раствором:  $\pi_{\text{дист.воды}} < \pi_{\text{крови}}$ . При помещении клеток в гипотонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называется лизисом. В случае эритроцитов такой процесс называют гемолизом. *Правильный ответ 3*.
- 16. Осмомоляльность количество осмотически активных частиц в растворе. Эта величина определяется концентрацией всех содержащихся в растворителе осмотически активных частиц (моль/кг). Осмомоляльность пропорциональна осмотическому давлению. Если растворы имеют одинаковое осмотическое давление, т.е. изотоничны друг другу, значит, они имеют одинаковую осмомоляльность. Например, раствор глюкозы с  $b(C_6H_{12}O_6)$  = 0,2 моль/кг изотоничен раствору хлорида натрия b(NaCl) = 0,1 моль/кг ( $\alpha_{NaCl}$  = 1), т.к. осмомоляльности этих растворов одинаковы и равны 0,2 моль/кг. Из всего выше сказанного следует, что чем меньше осмотическое давление, тем ниже осмомоляльность и наоборот. Ниже всех осмотическое давление у спинномозговой жидкости, следовательно, и осмомоляльность самая низкая. *Правильный ответ 4*.

#### 17.1.

18. Снижение давления пара над раствором электролитов больше, чем неэлектролитов. Поэтому сахарозу сразу убираем из рассмотрения. Для трех оставшихся электролитов  $\Delta P$  можно

найти по формуле:  $\Delta P = iP^{o} \cdot X_{(x)}$ .  $\Delta P$  будет тем больше, чем больше і. Считаем изотонический коэффициент:

 $KC1 \to K^+ + C1^-$  диссоциирует с образованием двух ионов n = 12,  $\alpha = 1$ , т.е. электролит сильный:

$$i = 1 + \alpha(n-1) = 1 + 1(2-1) = 2$$

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^{-}$$
  $n = 3$ ,  $\alpha = 1$   $i = 1 + 1(3-1) = 3$ 

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl$$
  $n = 3$ ,  $\alpha = 1$   $i = 1 + 1(3-1) = 3$   
 $AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl$   $n = 4$ ,  $\alpha = 1$   $i = 1 + 1(4-1) = 4$ .

Снижение давления пара  $\Delta P$ :  $\Delta P(KC1) = 2P^{\circ} \cdot X_{(x)}$ ;

 $\Delta P(CaC1_2) = 3P^{\circ} \cdot X_{(x)}; \quad \Delta P(A1C1_3) = 4P^{\circ} \cdot X_{(x)},$  будет максимально в случае раствора А1С1<sub>3</sub>. Правильный ответ 4.

19. Формула для расчета понижения давления пара над раствором неэлектролита:  $\Delta P = P^{\circ} \cdot X_{(x)}$ . Подставляем в формулу данные задачи:  $\Delta P = 10 \cdot 0,005 = 0,05$  кПа. Правильный ответ 1. 20. Фруктоза  $C_6H_{12}O_6$  – неэлектролит. Поэтому

$$\Delta t_{_{\text{КИП.}}} = K_{_{96.}} \frac{m_{_{\mbox{\scriptsize $\Phi$PYKTO3M$}}} \cdot 1000}{M_{_{\mbox{\scriptsize $\Phi$PYKTO3M$}}} \cdot m_{H_2O(\Gamma)}} \, . \label{eq:delta_total_loss}$$

Эбулиоскопическая постоянная для воды  $K_{36} = 0.52$  (см. приложения табл.7).  $M_{\phi p \nu \kappa \tau \sigma 3 b} = 180$  г/моль. Считаем повышение температуры кипения:

$$\Delta t_{\text{KMII.}} = \frac{0.52 \cdot 36 \cdot 1000}{180 \cdot 100} = 1.04^{\circ}$$

 $\Delta t_{\text{кип.}} = \Delta t_{\text{кип. p-pa}} - \Delta t_{\text{кип. p-ля}}$ .

Вода кипит при 100°С:

$$\Delta t_{\text{кип. p-pa}} = t_{\text{кип.}} (H_2 O) + \Delta t_{\text{кип.}} = 100 + 1,04 = 101,04 ^{\circ} C$$
 Правильный ответ 2.

21. КС1 – сильный электролит. Он диссоциирует с образованием двух ионов:  $KC1 \to K^+ + C1^ n = 2, \ \alpha = 1$ . Считаем изотонический коэффициент:  $i = 1 + \alpha(n-1) = 1 + 1(2-1) = 2$ 

$$\Delta t_{\text{\tiny KMII.}} = i K_{\text{\tiny 96.}} \frac{m_{KCl} \cdot 1000}{M_{KCl} \cdot m_{p-\text{\tiny JM}(\Gamma)}}.$$

Эбулиоскопическая постоянная для воды  $K_{36} = 0.52$ . Найдем массу воды, учитывая, что плотность воды 1 г/мл.

$$m (H_2O) = \rho \cdot V = 1000 (мл) \cdot 1 (г/мл) = 1000 г$$

$$\Delta t_{\text{Kuii.}} = \frac{2 \cdot 0.52 \cdot 74.5 \cdot 1000}{74.5 \cdot 1000} = 1.04$$

 $\Delta t_{\text{кип. p-pa}} = t_{\text{кип. }}(H_2O) + \Delta t_{\text{кип. }} = 100 + 1,04 = 101,04 ^{o}C$  Правильный ответ 3.

22. Мочевина  $CO(NH_2)_2$  — неэлектролит и у ее раствора будет наименьшее снижение давления насыщенного пара воды, т.к.  $\Delta P = P^{\circ} \cdot X_{(x)}$ . Для электролитов снижение давления насыщенного пара зависит от изотонического коэффициента, т.к.  $\Delta P = iP^{\circ} \cdot X_{(x)}$ . Изотонический коэффициент будет максимальным (i=4) для  $A1C1_3$ , следовательно и  $\Delta P$  будет наибольшим. *Правильный ответ* 2.

23. Этанол – неэлектролит, 
$$\Delta t_{3 \text{ам.}} = K_{\text{кр.}} \frac{m_{\text{этанола}} \cdot 1000}{M_{\text{этанола}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}(\Gamma)}}.$$

 $m(H_2O) = \rho V = 1 \ (\Gamma/\text{мл}) \cdot 100 \ \text{мл} = 100 \ \Gamma$  Криоскопическая постоянная  $K_{\text{кр}} = 1,86 - \text{для воды (берем из справочника)}.$ 

$$\Delta t_{_{3\text{AM.}}} = \frac{1,86 \cdot 46 \cdot 1000}{46 \cdot 100} = 18,6^{\circ}.$$

$$\Delta t_{\text{зам.}} = t_{\text{зам. p-ля}} - t_{\text{зам. p-ра}}.$$

$$t_{\text{зам. p-pa}} = t_{\text{зам. p-ля}} - \Delta t_{\text{зам.}} = 0 - 18,6 = -18,6^{\circ}\text{C}$$
  
Правильный ответ 3.

- 24. Температура замерзания растворов неэлектролитов самая высокая. Для электролитов: чем больше изотонический коэффициент i, тем ниже температура замерзания. Таким образом, в последовательности веществ первым должен стоять неэлектролит или слабый электролит ( $\alpha \to 0$ ), в данном случае это этанол  $C_2H_5OH$ . Далее NaCl ( $\alpha=1, n=2, i=2$ ) и  $CaCl_2$  ( $\alpha=1, n=3, i=3$ ). Правильный ответ 3.
- 25. Наиболее высокую температуру замерзания имеет раствор неэлектролита мочевины. Для электролитов: чем больше изотонический коэффициент, тем ниже температура замерзания.

Для уксусной кислоты, ионизирующей обратимо с образованием двух ионов:  $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^{-} + H^{+}$ 

$$n=2, \quad \ \alpha=0,\!013, \quad i=1+\alpha(n\text{-}1)=1+0,\!013(2\text{-}1)=1,\!0013$$

Для  $KNO_3$  n=2,  $\alpha=1$ , i=2.

Для  $CaC1_2$  n = 3,  $\alpha = 1$ , i = 3.

Таким образом, для  $CaC1_2$  температура замерзания будет ниже:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = i K_{\text{кр.}} b, \quad t_{\text{зам.}} = 0 - i K_{\text{кр.}} b.$$
 Правильный ответ 3.

26. Превратим решение задания в задачу. Пусть массовые доли этанола и глюкозы соответственно равны 10 %. Это значит, что в 100 г раствора содержится 10 г растворенного вещества и 90 г растворителя (т.к. массовая доля показывает сколько грамм растворенного вещества содержится в 100 г раствора). И этанол и глюкоза — неэлектролиты.

$$\Delta t_{\scriptscriptstyle 3 \text{AM.}} = K_{\scriptscriptstyle KP.} b, \qquad K_{\scriptscriptstyle Kp.} = 1,86 \ (\text{для воды})$$
 
$$\Delta t_{\scriptscriptstyle 3 \text{AM.}} = K_{\scriptscriptstyle KP.} \frac{m_{\scriptscriptstyle p.B.} \cdot 1000}{M_{\scriptscriptstyle p.B.} \cdot m_{\scriptscriptstyle p-ЛЯ(\Gamma)}}.$$
 
$$\Delta t_{\scriptscriptstyle 3 \text{AM.}} (\text{этанола}) = \frac{1,86 \cdot 10 \cdot 1000}{46 \cdot 90} = 4,5^{\circ}$$
 
$$t_{\scriptscriptstyle 3 \text{AM. p-pa}} = t_{\scriptscriptstyle 3 \text{AM. p-ля}} - \Delta t$$

$$t_{_{3\mathrm{aM.}}}(\mathrm{этанола}) = 0 - 4,5 = -4,5^{\circ}\mathrm{C}$$
  $\Delta t_{_{3\mathrm{aM.}}}(\mathrm{глюкозы}) = \frac{1,86 \cdot 10 \cdot 1000}{180 \cdot 90} = 1,12^{\circ}$   $t_{_{3\mathrm{aM.}}}(\mathrm{глюкозы}) = 0 - 1,12 = -1,12^{\circ}\mathrm{C}$ 

Сравниваем: т.к. у глюкозы большая молярная масса, то  $\Delta t_{\text{зам}}$  соответственно будет меньше, а  $t_{\text{зам}}$  будет выше, чем у этанола.  $\Delta t_{\text{зам}}$ (этанола) >  $\Delta t_{\text{зам}}$ (глюкозы);  $t_{\text{зам}}$ (этанола) <  $t_{\text{зам}}$ (глюкозы). Правильный ответ 2.

27. Превратим решение задания в задачу. Пусть массовая доля растворенного вещества равна 20 %. Это значит, что в 100 г раствора содержится 20 г растворенного вещества и 80 г растворителя. И мочевина, и глюкоза — неэлектролиты.

$$\begin{split} \Delta t_{\text{кип.}} &= K_{\text{эб.}}b, & K_{\text{эб.}} &= 0,52 \text{ (для воды)} \\ \Delta t_{\text{кип.}} &= K_{\text{эб.}} \frac{m_{\text{р.в.}} \cdot 1000}{M_{\text{р.в.}} \cdot m_{\text{р-ля}(\Gamma)}}. \\ \Delta t_{\text{кип.}} \text{ (мочевины )} &= \frac{0,52 \cdot 20 \cdot 1000}{60 \cdot 80} = 2,16^{\circ} \\ t_{\text{кип. р-ра}} &= t_{\text{кип. р-ля}} + \Delta t_{\text{кип.}} \\ t_{\text{кип.}} \text{ (мочевины )} &= 100 + 2,16 = 102,16^{\circ} \text{C} \\ \Delta t_{\text{кип.}} \text{ (глюкозы )} &= \frac{0,52 \cdot 20 \cdot 1000}{180 \cdot 80} = 0,72^{\circ} \\ t_{\text{кип.}} \text{ (глюкозы )} &= 100 + 0,72 = 100,72^{\circ} \text{C} \end{split}$$

Сравниваем: т.к. у глюкозы большая молярная масса, то  $\Delta t_{\text{кип}}$  соответственно будет меньше, и  $t_{\text{кип}}$  тоже будет меньше, чем у мочевины.

 $\Delta t_{\text{кип}}$  (мочевины) >  $\Delta t_{\text{кип}}$  (глюкозы);  $t_{\text{кип}}$  (мочевины)>  $t_{\text{кип}}$  (глюкозы). Правильный ответ 4.

# ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ VII ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ (ПР)

- 1. Правильная форма записи гетерогенного равновесия должна включать следующие элементы:
- знак обратимости «↔», т.к. речь идет о равновесии;
- стехиометрические коэффициенты, отвечающие числу ионов, возникающих при переходе данного соединения в раствор;
- индексы, указывающие на то, что равновесие установилось между кристаллической фазой (к) в левой части уравнения и насыщенным раствором электролита (насыщ.р-р) в правой части уравнения. Всем этим требованиям удовлетворяет только уравнение 3. *Правильный ответ*: 3.
- 2. Теория ПР применима только для мало- или нерастворимых соединений. Посмотрим в таблицу растворимости. Из всех галогенидов серебра растворим только фторид AgF, следовательно, к нему не применима теория ПР. *Правильный ответ*: 2.

3. Сначала запишем уравнение гетерогенного равновесия. Обязательно ставим знак обратимости « $\leftrightarrow$ », указываем индексами (к) — кристаллическую фазу — осадок  $A1(OH)_3$  и (насыщ.р-р) — насыщенный раствор ионов. Также указываем число ионов, возникающих при переходе данного соединения в раствор.

Уравнение гетерогенного равновесия:

$$A1(OH)_{3(\kappa)} \leftrightarrow A1^{3+} + 3OH^{-}$$
.  
насыш.р-р

Запишем теперь выражение  $\Pi P$ .  $\Pi pu$  этом надо помнить, что выражение  $\Pi P$  — это произведение равновесных концентраций ионов. Равновесные концентрации обозначаются квадратными скобками, в которые заключается ион.

 $[Al^{3+}]$  — равновесная концентрация иона  $Al^{3+}$  — правильная форма записи;

 $[Al]^{3+}$  - неправильная форма записи.

Равновесную концентрацию ионов ОН<sup>-</sup>: [ОН<sup>-</sup>] – нужно возвести в куб, т.к. при переходе  $A1(OH)_3$  в раствор образуется три иона ОН<sup>-</sup>. Выражение ПР для  $A1(OH)_3$ : ПР =  $[A1^{3+}] \cdot [OH^-]^3$ . Правильный ответ: 1.

- 4. Теория ПР справедлива для мало- или нерастворимых веществ. Посмотрим в таблицу растворимости. Из приведенных в задании веществ нерастворимым веществом является только  $BaSO_4$ . Правильный ответ: 4.
- 5. Сначала запишем уравнение гетерогенного равновесия. Обязательно ставим знак обратимости « $\leftrightarrow$ », указываем индексами (к) кристаллическую фазу осадок  $Hg_3(PO_4)_2$  и (насыщ.р-р) насыщенный раствор ионов. Также указываем число ионов, возникающих при переходе данного соединения в раствор.

Уравнение гетерогенного равновесия:

$$Hg_3(PO_4)_{2(\kappa)} \leftrightarrow 3Hg^{2+} + 2PO_4^{3-}$$
.

насыщр - р

Запишем теперь выражение ПР. При этом надо помнить, что выражение ПР — это произведение равновесных концентраций (нельзя ставить знак  $\ll$ -», надо ставить знак  $\ll$ » - умножить).

Равновесные концентрации обозначаются квадратными скобками, в которые заключается ион.

 $[Hg^{2+}]$  — равновесная концентрация иона  $Hg^{2+}$  — правильная форма записи;

 $[Hg]^{2+}$  - неправильная форма записи.

Равновесную концентрацию ионов  $Hg^{2+}$ : [  $Hg^{2+}$ ] — нужно возвести в третью степень (в куб), т.к. при переходе в раствор образуется три иона  $Hg^{2+}$ . А равновесную концентрацию фосфат-ионов  $PO_4^{3-}$ : [  $PO_4^{3-}$ ] - нужно возвести во вторую степень (в квадрат), т.к. образуется два иона  $PO_4^{3-}$ .

Выражение ПР для  $Hg_3(PO_4)_2$ : ПР =  $[Hg^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$ ... Правильный ответ: 1.

- 6. По данным таблицы произведения растворимости  $\Pi P_{\text{CaSO}_4} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ . Образованию осадка отвечает условие  $\Pi K > \Pi P$ . Это условие соблюдается только в одном случае, если  $\Pi K = 5 \cdot 10^{-3}$ . Правильный ответ: 2.
- 7. Раствор, в котором ПК ионов меньше величины ПР называется ненасыщенным (ПК < ПР). *Правильный ответ*: 2.
- 8. Чтобы ответить на вопрос задачи нужно рассчитать ПК. Запишем условие задачи.

Дано: 
$$C_{Pb^{2+}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{моль} - \text{ион}/\text{л}$$
 
$$C_{J^{-}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{моль} - \text{ион}/\text{л}$$
 
$$\Pi P_{PbJ_2} = 1,4 \cdot 10^{-8}$$
 
$$\Pi K - ?$$

Решение:

Запишем уравнение гетерогенного равновесия для осадка  $PbJ_2$ :

$$PbJ_{2(\kappa)} \longleftrightarrow Pb^{2+} + 2J^{-}$$
 ; насыщ.p-p ; Запишем выражение 
$$\Pi P \colon \Pi P = [Pb^{2+}] \cdot [J^{-}]^{2}.$$

Запишем выражение ПК:

$$\Pi \mathbf{K} = \mathbf{C}_{\mathbf{ph}^{2+}} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{I}^{-}}^{2}.$$

Подставим численные значения концентраций ионов:

$$\Pi K = 1.5 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^{-3})^2 = 13.5 \cdot 10^{-9} = 1.35 \cdot 10^{-8} \sim 1.4 \cdot 10^{-8}.$$

Сравним ПК с  $\Pi P = 1.4 \cdot 10^{-8}$ . ПК ~  $\Pi P$ , следовательно, раствор насыщенный. Правильный ответ: 1.

#### 9. Запишем условие задачи.

Я. Запишем условие задачи. Дано: 
$$C_{Pb^{2+}} = 10^{-7} \text{ моль} - \text{ион} / \text{л}$$
 
$$C_{PO_4^{3-}} = 10^{-9} \text{ моль} - \text{ион} / \text{л}$$
 
$$\frac{C_{PO_4^{3-}} = 10^{-9} \text{ моль} - \text{ион} / \text{л}}{\text{ПР - ?}}$$
 
$$\frac{Peшение:}{3апишем}$$
 уравнение гетерогенного равновесия для осадка фосфата свинца: 
$$Pb_3(PO_4)_{2(\kappa)} \leftrightarrow 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}$$
 Запишем выражение ПР и возьмем его значение по данным

$$Pb_3(PO_4)_{2(\kappa)} \leftrightarrow 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}$$
 Запишем выражение ПР и возьмем его значение по данным таблицы произведения растворимости:

$$\Pi P = [Pb^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = 10^{-32}.$$

Запишем выражение ПК:

$$\Pi K = C_{Pb^{2+}}^3 \cdot C_{PO_4^{3-}}^2.$$

Подставим численные значения концентраций ионов:  $\Pi K = (10^{-7})^3 \cdot (10^{-9})^2 = 10^{-39}$ .

ПК < ПР – раствор ненасыщенный, осадка нет. Правильный ответ: 4.

10. Запишем условие задачи. Дополнительно определим, будет ли выпадать осадок. Для этого из справочных таблиц выпишем значение ПР.

Дано: 
$$C_{CaCl_2} = 0{,}001$$
моль/л  $C_{Na_2SO_4} = 0{,}02$ моль/л  $V_{CaCl_2} = V_{Na_2SO_4}$   $O(CaCl_2) = V_{Na_2SO_4}$   $O(CaCl$ 

Решение:

Сначала запишем уравнение реакции ионного обмена:

$$CaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \downarrow +2NaCl_2$$
Для возможного осадка сульфата кальция запишем уравнение гетерогенного равновесия:

$$CaSO_{4(\kappa)} \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$
 насыщ. p - p

Запишем выражение ПР:  $\Pi P = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}].$ 

Запишем выражение ПК:  $\Pi K = C_{Ca^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}}.$ 

Чтобы найти произведение концентраций ионов надо рассчитать концентрации ионов в растворе, полученном при смешивании двух исходных растворов.

Запишем уравнение диссоциации CaCl<sub>2</sub>:

$$CaC1_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2C1^-$$
  
0,001 моль/л 0,0005 моль - ион/л

Исходная концентрация раствора  $CaCl_2$  была 0,001 моль/л, при

диссоциации 1 моль  $CaCl_2$  образуется 1 моль ионов  $Ca^{2+}$ . В первый момент после сливания растворов молярные концентрации взятых реагентов понизятся вдвое (при смешивании равных объемов исходных растворов их общий объем стал в 2 раза больше, чем исходный объем каждого реагента). Следовательно,

концентрация ионов  $\operatorname{Ca}^{2+}$  станет в 2 раза меньше, чем исходная концентрация соли  $\operatorname{CaCl}_2$ :

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{1}{2}C_{CaCl_2} = \frac{1}{2} \cdot 0,001 = 0,0005$$
 моль – ион / л .

Запишем уравнение диссоциации  $Na_2SO_4$ :

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-} \ 0,02$$
 моль/л  $0,01$  моль - ион/л .

При диссоциации 1 моль  $Na_2SO_4$  образуется 1 моль ионов  $SO_4^{2-}$ . Поскольку при смешивании исходных растворов общий объем раствора увеличивается в 2 раза, то концентрация ионов  $SO_4^{2-}$  в 2 раза уменьшится.

$$\mathrm{C_{SO_4^{2^-}}} = \frac{1}{2}\mathrm{C_{Na_2SO_4}} = \frac{1}{2} \cdot 0,02 = 0,01$$
моль — ион / л .

Подставим найденные численные значения концентраций в выражение ПК:

$$\Pi K = C_{Ca^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = 0,0005 \cdot 0,01 = 5 \cdot 10^{-6} \ .$$

Сравним ПК и ПР:  $\Pi P = 2,4 \cdot 10^{-5}$   $\Pi K < \Pi P$ .

Следовательно, раствор ненасыщенный, осадка не будет. *Правильный ответ*: 1.

11. Запишем условие задачи. Дополнительно определим, будет ли выпадать осадок. Для этого из справочных таблиц возьмем значение ПР.

Дано: 
$$V_{AgNO_3} = 10 \text{мл}$$
 
$$C_{AgNO_3} = 0,01 \text{моль/л}$$
 
$$V_{KC1} = 5 \text{мл}$$
 
$$C_{KC1} = 0,1 \text{моль/л}$$
 
$$\frac{\Pi P_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}}{\Pi \text{K} - ?}$$

Решение:

Сначала запишем уравнение реакции ионного обмена:

$$AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl \downarrow + KNO_3.$$

Для возможного осадка хлорида серебра запишем уравнение гетерогенного равновесия:

$$AgCl_{(K)} \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$
  
насыщ.р - р

Запишем выражение  $\Pi P$ :  $\Pi P = [Ag^+] \cdot [CI^-].$ 

Запишем выражение ПК:  $\Pi \mathbf{K} = \mathbf{C}_{\mathbf{Ag}^+} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{Cl}^-} \ .$ 

Чтобы найти произведение концентраций ионов надо рассчитать концентрации ионов в растворе, полученном при смешивании двух исходных растворов. Общий объем раствора стал 15 мл. Запишем уравнение диссоциации AgNO<sub>3</sub>:

 $AgNO_3 \rightarrow \underline{Ag}^+ + NO_3^-$ 

0,01 моль/л 0,0067 моль - ион/л

Из 1 моль  $AgNO_3$  образуется 1 моль ионов  $Ag^+$ . Молярная концентрация  $AgNO_3$  в первый момент после смешивания понизится, и концентрация ионов  $Ag^+$  станет равна:

$$C_{Ag+} = C_{AgNO_3} \cdot \frac{V_{AgNO_3}}{V_{pactbopa}} = 0.01 \cdot \frac{10}{15} = 0.0067$$
 моль - ион/л.

Запишем уравнение диссоциации KCl: KCl  $\to$  K<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>.

Из 1 моль КСl образуется 1 моль ионов  $Cl^-$ . Молярная концентрация КСl в первый момент после смешивания понизится, и концентрация ионов  $Cl^-$  станет равна:

$$C_{Cl^-} = C_{KCl} \cdot \frac{V_{KCl}}{V_{p-pa}} = 0.1 \cdot \frac{5}{15} = 0.033$$
 моль - ион/л.

Подставим найденные численные значения концентраций ионов в выражение ПК:

$$\Pi K = C_{Ag^{+}} \cdot C_{Cl^{-}} = 0,0067 \cdot 0,033 = 2,2 \cdot 10^{-4}$$
.

Сравним ПК и ПР:

$$\Pi P_{AgCl} = 1.7 \cdot 10^{-10}$$
  $\Pi K > \Pi P$ .

Следовательно, раствор пересыщенный, будет выпадать осадок. *Правильный ответ*: 3.

## 12. Запишем условие задачи.

Дано: 
$$\frac{\Pi P_{Ag_2CrO_4} = 1,9 \cdot 10^{-12}}{[Ag^+] - ?} = \begin{array}{c} P \text{ешение:} \\ 3 \text{апишем уравнение гетерогенного} \\ \text{равновесия для хромата серебра} \\ Ag_2CrO_4: \end{array}$$

$$Ag_2CrO_{4(\kappa)} \leftrightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

Запишем выражение ПР: 
$$\Pi P = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}].$$

насыщ.р - р

Выразим концентрацию хромат-ионов  $[CrO_4^{2-}]$  через концентрацию ионов серебра  $[Ag^+]$ . По уравнению гетерогенного равновесия при ионизации  $Ag_2CrO_4$  ионов  $[CrO_4^{2-}]$  получается

в 2 раза меньше, чем ионов  $[Ag^+]$ , т.о.  $[CrO_4^{2-}] = \frac{1}{2}[Ag^+]$ .

Подставим найденную концентрацию хромат-ионов в произведение растворимости:

$$\Pi P = [Ag^+] \cdot [CrO_4^{2^-}] = [Ag^+]^2 \cdot \frac{1}{2} [Ag^+]; \quad \Pi P = \frac{[Ag^+]^3}{2};$$
 $[Ag^+]^3 = 2 \cdot \Pi P; \quad [Ag^+] = \sqrt[3]{2 \cdot \Pi P} = \sqrt[3]{2 \cdot 1,9 \cdot 10^{-12}} = 0,74 \cdot 10^{-4} = 7,4 \cdot 10^{-5}$  моль – ион / л.
Правильный ответ: 2.

13. Запишем условие задачи. Не забудьте, что концентрация ионов в насыщенном растворе — это равновесная концентрация, обозначаемая квадратными скобками:  $[Fe^{2+}]$ .

Дано:
$$[Fe^{2+}] = 6 \cdot 10^{-10}$$
 моль – ион/лРешение:  
Запишем уравнение гетеро-  
генного равновесия:  
 $FeS_{(\kappa)} \leftrightarrow Fe^{2+} + S^{2-}$   
насыщ.р - рЗапишем выражение ПР: $\Pi P = [Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}].$ 

Выразим концентрацию сульфид-ионов  $[S^{2-}]$  через концентрацию ионов железа  $[Fe^{2+}]$ . По уравнению гетерогенного равновесия при ионизации FeS ионов  $S^{2-}$ и ионов  $Fe^{2+}$  получается

одинаковое количество, т.о.  $[S^{2-}] = [Fe^{2+}].$ 

Выражая в произведении растворимости  $[S^{2-}]$  через  $[Fe^{2+}]$ ,получаем:

$$\Pi P = [Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}];$$
  $\Pi P = [Fe^{2+}] \cdot [Fe^{2+}];$   $\Pi P = [Fe^{2+}]^2 = (6 \cdot 10^{-10})^2 = 36 \cdot 10^{-20} = 3,6 \cdot 10^{-19}.$  Правильный ответ: 4.

14. Рассчитаем концентрацию ионов Ca<sup>2+</sup> для каждого из веществ, приведенных в задаче. ПР возьмем из приложения (таблица 5).

1) Дано:
 Решение:

 
$$\Pi P_{(CaF_2)} = 4,0 \cdot 10^{-7}$$
 Запишем уравнение гетерогенного равновесия:

  $[Ca^{2+}] - ?$ 
 $CaF_{2(\kappa)} \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^-$ 

 насыщ.р - р

Запишем выражение ПР:

$$\Pi P = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2.$$

Выразим  $[F^-]$  через  $[Ca^{2+}]$ . По уравнению гетерогенного равновесия при ионизации  $CaF_2$  ионов  $Ca^{2+}$  получается в 2 раза меньше, чем инов  $F^-$ , т.о.:  $[F^-] = 2[Ca^{2+}]$ .

Подставим найденную [F] в ПР:

$$\Pi P = [Ca^{2+}] \cdot 2[Ca^{2+}].$$
  $\Pi P = 2[Ca^{2+}]^2.$   $[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{\Pi P}{2}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-7}}{2}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{20 \cdot 10^{-8}} = 4,47 \cdot 10^{-4}$  моль-ион/л.

$$= 4,47\cdot 10^{-}$$
 моль-ион/л.

2) Дано:
$$\frac{\Pi P_{(CaC_2O_4)} = 2,3\cdot 10^{-9}}{[Ca^{2+}] - ?}$$

$$| P_{emenue} : 3апишем уравнение гетерогенного равновесия: 
$$CaC_2O_{4(\kappa)} \leftrightarrow Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$
 насыщ.р-р$$

$$CaC_2O_{4(\kappa)} \leftrightarrow Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$
 насыщ.р-р

Запишем выражение ПР: 
$$\Pi P = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}].$$

Выразим концентрацию оксалат-ионов  $[C_2O_4^{2-}]$  через  $[Ca^{2+}]$ . По уравнению гетерогенного равновесия при ионизации  ${\rm CaC_2O_4}$  ионов  ${\rm \ C_2O_4^{2-}}$  и ионов  ${\rm \ Ca^{2+}}$  получается одинаковое количество, т.о.  $[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}].$ 

1)  $4,47 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $4,8 \cdot 10^{-5}$ ; 3)  $6,9 \cdot 10^{-5}$ ; 4)  $7,8 \cdot 10^{-3}$ .

Больше всего концентрация ионов кальция в задаче № 4. Правильный ответ: 4.

# 15. Запишем уравнение гетерогенного равновесия:

$$CdS_{(\kappa)} \leftrightarrow Cd^{2+} + S^{2-}$$
  
насыщр – р

Запишем выражение ПР:  $\Pi P = [Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}]$ .

Обозначим молярную концентрацию в насыщенном растворе через S (моль/л). В растворе сульфид кадмия полностью диссоциирован на ионы. Поэтому молярные концентрации каждого иона – и  $\operatorname{Cd}^{2+}$  и  $\operatorname{S}^{2-}$  равны молярной концентрации содержащегося в растворе сульфида кадмия и также могут быть обозначены через S:

$$[Cd^{2+}] = [S^{2-}] = S$$

Подставим S в выражение  $\Pi P_{(CdS)}$ :

$$\Pi P = [Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}]; \quad \Pi P = S \cdot S; \quad \Pi P = S^2; \quad S = \sqrt{\Pi P}.$$

Можно посчитать значение растворимости, взяв  $\Pi P(CdS)$  из справочника.

$$\Pi P_{\text{(CdS)}} = 1,2 \cdot 10^{28};$$

$$S = \sqrt{\Pi P} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-28}} = 1,09 \cdot 10^{-19}$$
(моль/л);

$$S(\Gamma/\pi) = S(\text{моль}/\pi) \cdot M_{CdS};$$

$$S(\Gamma/\pi) = 1{,}09 \cdot 10^{-19} \cdot 144 = 157 \cdot 10^{-19} = 1{,}57 \cdot 10^{-17} \Gamma/\pi.$$

Правильный ответ: 2.

16. Все эти соли состоят из двух ионов. Поэтому растворимость каждой из них может быть найдена по формуле:  $S = \sqrt{\Pi P}$ , т.е. растворимость будет тем меньше, чем меньше величина  $\Pi P$ . Выпишем данные из таблицы произведений растворимости:

$$\Pi P_{BaCO_2} = 8.1 \cdot 10^{-9}; \ \Pi P_{CoCO_2} = 1.45 \cdot 10^{-13};$$

$$\Pi P_{MgCO_3} = 1 \cdot 10^{-5}; \ \Pi P_{PbCO_3} = 3.3 \cdot 10^{-14}.$$

Сравним значения ПР:

$$\Pi P_{PbCO_3} < \Pi P_{CoCO_3} < \Pi P_{BaCO_3} < \Pi P_{MgCO_3}$$
.

Т.к. ПР РЬСО, имеет наименьшее значение, значит РЬСО 3 менее растворимо. Правильный ответ: 4.

17. Запишем условие задачи.

Запишем выражение ПР: 
$$\Pi P = [Ag^{+}]^{2} \cdot [S^{2-}].$$

Обозначим молярную концентрацию в насыщенном растворе через S (моль/л). В растворе сульфид серебра полностью диссоциирован на ионы. Но ионов  $Ag^+$  образуется в 2 раза больше, чем ионов  $S^{2-}$ . Поэтому молярная концентрация  $S^{2-}$  равна молярной концентрации содержащегося в растворе сульфида серебра и может быть обозначена через S:  $[S^{2-}] = S$ , а молярная концентрация ионов серебра в 2 раза больше молярной концентрации  $Ag_2S$  и может быть обозначена как 2S:  $[Ag^+] = 2S$ . Подставим полученные выражения в уравнение ПР:

$$\Pi P = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}];$$
  $\Pi P = (2S)^2 \cdot S;$   $\Pi P = 4S^2 \cdot S = 4S^3;$   $\Pi P = 4(1,08 \cdot 10^{-7})^3 = 5 \cdot 10^{-21}.$  Правильный ответ: 3.

18. Запишем уравнение гетерогенного равновесия:

$$Cr(OH)_{3(\kappa)} \leftrightarrow Cr^{3+} + 3OH^{-}$$
  
насыщ.p-p

Запишем выражение ПР:  $\Pi P = [Cr^{3+}] \cdot [OH^{-}]^{3}$ . Обозначим молярную концентрацию в насыщенном растворе через S (моль/л). В растворе гидроксид хрома (Ш) полностью диссоциирован на ионы. Но ионов ОН образуется в 3 раза больше, чем ионов Cr<sup>3+</sup>. Поэтому молярная концентрация  ${\rm Cr}^{3+}$  равна молярной концентрации содержащегося в растворе гидроксида хрома (Ш) и может быть обозначена через S:

 $[Cr^{3+}] = S$ , а молярная концентрация ионов  $OH^-$  в 3 раза больше молярной концентрации  $Cr(OH)_3$  и может быть обозна-

чена как 3S:  $[OH^-] = 3S$ .

Подставим полученные выражения в уравнение ПР:

$$\Pi P = [Cr^{3+}] \cdot [OH^{-}]^{3}; \ \Pi P = (3S)^{3} \cdot S; \ \Pi P = S \cdot 3^{3} \cdot S^{3} = 27S^{4}.$$
 Правильный ответ: 1.

19. Все соли кальция приведенных в задании кислот растворимы. поэтому причиной смещения гетерогенного равновесия вправо не может быть образование менее растворимого вещества. Причина в образовании более слабого электролита — фосфорной кислоты  $H_3PO_4$ . Выпишем из приложения (таблица 3)

константы ионизации:  $K_{CH_3COOH} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ;

$$K_{H_3PO_4} = 7,5 \cdot 10^{-3};$$
  $K_{CH_3CH_2COOH} = 1,35 \cdot 10^{-5};$   $K_{HCOOH} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$ 

 ${
m HNO_3}$  - сильная кислота, у нее нет константы ионизации. Из всех приведенных кислот только  ${
m HNO_3}$  сильнее  ${
m H_3PO_4}$ . Следовательно, именно в ней будет растворяться осадок  ${
m Ca_3(PO_4)_2}$ .

Схема поведения осадка: 
$$C_{a_3}(PO_4)_{\chi_{k}} \Longrightarrow 3C_a^{2+} + 2PO_4^{3-}$$
6HNO<sub>3</sub>  $\Longrightarrow 6H^{+} + 6NO_3^{-}$ 

Уравнение реакции:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HNO_3 \rightarrow 3Ca(NO_3)_2 + 3H_3PO_4$$
.

Ионы насыщенного раствора связываются с образованием слабого электролита — фосфорной кислоты. Гетерогенное равновесие смещается вправо. Осадок  ${\rm Ca}_3({\rm PO}_4)_2$  растворяется в азотной кислоте. *Правильный ответ*: 3.

20. Возможная причина растворения в образовании менее растворимого осадка, ПР которого меньше.  $PbJ_2$  не растворится в NaJ и  $Pb(NO_3)_2$ , т.к. в данных случаях не возникают условия для связывания ионов насыщенного раствора. Образование осадков возможно при добавлении NaCl и  $Na_2CO_3$ . Выпишем ПР возможных осадков из приложения таблица 5.  $\Pi P_{PbJ_2} = 8.7 \cdot 10^{-9}$ ;  $\Pi P_{PbCl_2} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ ;  $\Pi P_{PbCO_3} = 3.3 \cdot 10^{-14}$ . Карбонат свинца менее растворимое соединение.  $\Pi P_{PbCO_3} < \Pi P_{PbJ_2}$ 

Схема поведения осадка:

$$PbJ_{2(k)} \iff Pb^{2+} + 2J^ Na_2CO_3 \implies 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

Уравнение реакции:

$$PbJ_2 \downarrow +Na_2CO_3 \rightarrow PbCO_3 \downarrow +2NaJ.$$

Ионы насыщенного раствора связываются с образованием осадка,  $\Pi P$  которого меньше. Гетерогенное равновесие смещается вправо. Осадок  $PbJ_2$  переходит в осадок  $PbCO_3$ .

Правильный ответ: 2.

21. При добавлении  $K_2CO_3$ ,  $Na_2C_2O_4$ , KF произойдет образование осадков, ПР которых меньше.

$$\Pi P_{\text{CaSO}_{4}} = 6.1 \cdot 10^{-5}; \ \Pi P_{\text{CaCO}_{3}} = 4.8 \cdot 10^{-9}; \ \Pi P_{\text{CaC}_{2}\text{O}_{4}} = 2.3 \cdot 10^{-9};$$

 $\Pi P_{\text{CaF}_2} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ . Гетерогенное равновесие не сместится только при добавлении  $Ca(NO_3)_2$ , т.к. в данном случае не образуется малорастворимого соединения. *Правильный ответ*: 2.

22. Осадок  ${
m Ni(OH)_2}$  не будет растворяться в NaOH, т.к. это основание, а не амфотерный гидроксид. В  ${
m Ni(NO_3)_2}$  данный осадок также не будет растворяться, т.к. продуктами реакции с добавленным к осадку раствору соли будут сильные электролиты, и связывание ионов насыщенного раствора не произойдет.

В случае добавления раствора  $Na_2CO_3$  возможно образование осадка. Сравним значения ПР:

$$\Pi P_{Ni(OH)_2} = 1,6 \cdot 10^{-14}; \quad \Pi P_{NiCO_3} = 1,4 \cdot 10^{-7};$$
 $\Pi P_{Ni(OH)_2} < \Pi P_{NiCO_3}.$ 

 ${
m NiCO}_3$  более растворимое вещество. Связывание ионов насыщенного раствора не произойдет. А вот в HC1 гидроксид никеля растворится.

Схема поведения осадка:

$$N_1(OH)_{2(x)} \longleftrightarrow N_1^{2+} + 2OH^-$$
  
 $2HC1 \longrightarrow (2H^+/+ 2C1^-)$ 

Уравнение реакции:  $Ni(OH)_2 + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + 2H_2O$ .

Ионы насыщенного раствора связываются с образованием слабого электролита — воды. Гетерогенное равновесие смещается вправо. Осадок  $Ni(OH)_2$  растворяется в соляной кислоте.

Правильный ответ 3.

23. Охарактеризуем константами диссоциативного типа все вещества, участвующие в равновесии: иодид серебра и уксусную кислоту:

$$AgI(TB) \leftrightarrow Ag^+ + \Gamma$$
 (насыщ p-p);  
 $\Pi P_{(AgI)} = 1,5 \cdot 10^{-16}$   
 $CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$ ;

 $K_{\text{(CH3COOH)}} = [H^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,74 \cdot 10^{-5}$ 

Запишем уравнения реакций взаимодействия иодида серебра с уксусной кислотой.

$$AgI \ (\text{TB}) + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOAg + HI$$

$$AgI(TB) + CH_3COOH \rightleftharpoons Ag^+ + CH_3COO^- + H^+ + I^-$$

Запишем общую константу совмещенного равновесия для реакции исходя из определения.

 $K_{\text{равн}} = \Pi \hat{P}_{(\text{AgI})} K_{(\text{CH3COOH})} = 1,5 \cdot 10^{-16} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} = 2,61 \cdot 10^{-21}$   $\mathbf{K}_{\text{равн}} < \mathbf{1}$  и  $\mathbf{K}_{\text{равн}} < \mathbf{1} \cdot \mathbf{10}^{-5}$  иодид серебра в уксусной кислоте не растворяется, равновесие невозможно протекает только обратная реакция. *Правильный ответ 2*.

# ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ VIII. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

1. Чем полярнее жидкость, тем больше у нее поверхностное натяжение. Из рассмотренных жидкостей наибольшую полярность имеет вода, т.к. спирты содержат гидрофобную часть:  $\underbrace{C_2H_5}_{\text{гидрофобнат}} - \underbrace{OH}_{\text{гидрофобнат}}_{\text{часть}} \text{. По мере увеличения длины углеводород-$ 

ного радикала полярность жидкости уменьшается, и поверхностное натяжение увеличивается.

Среди указанных ответов есть раствор КСl, имеется в виду водный раствор хлорида калия. КСl по своей способности изменять поверхностное натяжение относится к ПИАВ (поверхностно-инактивным веществам) и увеличивает  $\sigma$  воды. Т.о. вещества располагаются в ряд:  $\sigma_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} < \sigma_{\text{C}_7\text{H}_5\text{OH}} < \sigma_{\text{H}_2\text{O}} < \sigma_{\text{KClp-p}}.$ 

наибольшее значение о имеет раствор КС1.

Правильный ответ: 3

- 2. Факторы, от которых зависит σ:
- температура;
- природа жидкости;
- наличие примесей;
- природа граничащих фаз.

Факторы, от которых не зависит  $\sigma$ :

- масса жидкости;
- объем жидкости;
- площадь поверхности жидкости;
- количество вещества жидкости.

Если взять одну и ту же жидкость различного объема (1 мл, 1 л, 1 м³ и т.д.) ее  $\sigma$  при этом не изменится. Правильный ответ: 2

3. ПАВ – поверхностно-активные вещества – уменьшают поверхностное натяжение той жидкости, к которой добавлены. Эти вещества обычно дифильные по своей природе, т.е. их молекулы состоят из двух частей: гидрофильной и гидрофобной.

Например, стеарат натрия:  $\underbrace{C_{17}H_{35}}_{\text{гидрофобна}}\underbrace{\text{СООNa.}}_{\text{гидрофильная}}$  Гидрофоб-

ная часть — углеводородный радикал — содержит неполярные или малополярные связи С–С; С–Н. Гидрофильная часть — карбоксильная группа — содержит сильно электроотрицательные атомы О, которые поляризуют связь.

 $\Pi AB$  — это обычно вещества органические, хотя обратное утверждение неверно. Не все органические вещества являются  $\Pi AB$ .

 $\Pi VAB$  — поверхностно-инактивные вещества. Увеличивают  $\sigma$  той жидкости, к которой добавлены. Обычно это вещества неорганические: минеральные кислоты, щелочи, соли.

 $NH_3PO_4, K_2CO_3, NH_4NO_3$  – это неорганические соли – ПИАВ.

Среди приведенных веществ к ПАВ относится только стеарат натрия (Na-мыло)  $C_{17}H_{35}COONa$  .

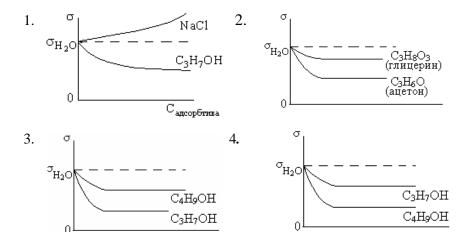
Правильный ответ 3.

- 4.  $NH_4Cl$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  неорганические соли, увеличивают поверхностное натяжение мочи, по своей поверхностной активности относятся к ПИАВ. Соли желчных кислот ПАВ, органические дифильные вещества. *Правильный ответ 1*.
- 5. *Правильный ответ*: добавка ПИАВ увеличивает поверхностное натяжение воды. Следовательно,  $\sigma_{p-pa} > \sigma_{H_2O}$ .

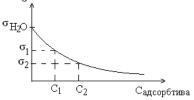
Правильный ответ 3

- 6. *Правильный ответ*: поверхностное натяжение  $\sigma$  это избыточная поверхностная э**нергия единицы** площади поверхности. Ключевое слово энергия. *Правильный ответ* 1.
- 7. При увеличении длины углеводородного радикала увеличивается гидрофобная часть молекулы, поверхностное натяжение снижается, а поверхностная активность вещества увеличивается в 3-3,5 раза. *Правильный ответ* 1.

8. Правило Дюкло-Траубе характеризует адсорбцию ПАВ. Рис. 1 содержит изотерму  $\sigma$  и ПАВ ( $C_3H_7OH$ ) и ПИАВ (NaCl). Рис. 2 показывает изменение поверхностного натяжения веществ, не относящихся к одному гомологическому ряду. Рис. 3 – изотермы поверхностного натяжения расположены неправильно: чем длиннее углеводородный радикал, тем ниже и круче идет изотерма. Только рис. 4 соответствует правилу Дюкло-Траубе: вещества относятся к одному гомологическому ряду, и графики располагаются в нужном порядке. *Правильный ответ* 4.



- 9. Величина адсорбции на поверхности жидкой фазы рассчитывается по уравнению Гиббса:  $\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$ , где  $-\frac{d\sigma}{dC}$  поверхностная активность. *Правильный ответ* 3.
- 10. Проанализируем знак адсорбции ПАВ по изотерме поверхностного натяжения.



Выберем две концентрации  $C_1$  и  $C_2$  так, чтобы  $C_2 > C_1$ . Т.к. с увеличением концентрации ПАВ  $\sigma$  уменьшается, то  $\sigma_2 < \sigma_1$ . Оп-

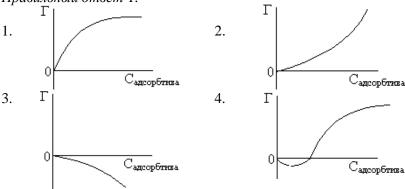
ределим знак поверхностной активности:

$$-rac{d\sigma}{dC}=-rac{\Delta\sigma}{\Delta C}=-rac{\sigma_2-\sigma_1}{C_2-C_1}>0 \;,\;$$
 значит  $\;\Gamma\;-\;$  адсорбция, найденная по

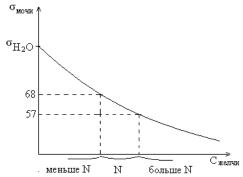
уравнению Гиббса  $\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$ , будет положительная  $\Gamma > 0$ .

Следовательно, величина адсорбции принимает только положительные значения. Это возможно на рис. 1 и 2, но рис. 2 не отражает, что при образовании мономолекулярного слоя наблюдается насыщение — предельная адсорбция, как на рис. 1, когда предельному насыщению соответствует прямая часть графика, параллельная оси X.

Правильный ответ 1.



11. Соли желчной кислоты – ПАВ, снижающие поверхностное натяжение, значит, зависимость поверхностного натяжения мочи от концентрации солей желчных кислот можно представить следующим образом:



Нанесем на график  $\sigma$  мочи в норме: 57-68, проведем линию до графика и опустим перпендикуляр на ось X. Получим отрезок, где содержание желчи в норме. Если желчи будет меньше нормы, то поверхностное натяжение должно быть больше N, если содержание в моче солей желчной кислоты повышенное, то  $\sigma$  должно быть меньше нормы.

 $\sigma = 78$  или 71  $\mathrm{Эрг/cm^2}$ ,  $\sigma$  больше нормы, значит содержание желчи пониженное.

 $\sigma = 53~ \mathrm{Эрг/cm}^2,~ \sigma$  меньше нормы, содержание желчи повышенное. Правильный ответ 4.

12. Величина адсорбции на твердых сорбентах рассчитывается по уравнению Лэнгмюра. Для адсорбции из растворов:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C+B};$$
 для адсорбции газов:  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P+B}.$  Второе

уравнение — это уравнение Гиббса для расчета адсорбции на поверхности жидкости. Правильный ответ 1.

13. Молекулярная адсорбция подчиняется правилу Ребиндера. Адсорбция максимальна в том случае, если полярность адсорбента лежит между полярностью адсорбтива и растворителя. Адсорбция протекает по принципу подобное адсорбируется на подобном.

Неполярный растворитель (  $\mid$  ) не имеет сродства к полярному адсорбенту.

Схема адсорбции полностью:



В данной схеме наблюдается закономерное изменение полярности. Полярность адсорбтива лежит между полярностью адсорбента и растворителя. Схема подчиняется правилу Ребиндера. Адсорбция полная. *Правильный ответ* 1.

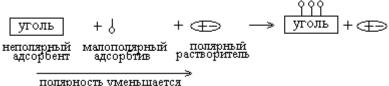
14. Уголь — адсорбент неполярный. По принципу подобное адсорбируется на подобном, на неполярном угле будут адсорбироваться и дифильный адсорбтив своей неполярной частью, и неполярный растворитель:  $\frac{|\gamma|\gamma|}{|\gamma|\gamma\rangle_{\rm ID}}$ 

Это одна из причин неполной адсорбции — сродство к адсорбенту и растворителя и адсорбтива. Вторая причина неполной адсорбции — сродство растворителя и адсорбтива - в растворе образуется сольват ( $\langle \cdot \rangle$ ).

Схема адсорбции полностью:

уголь + Д + I → Уголь + Д I сольв:

Адсорбция неполная. Схема не подчиняется правилу Ребиндера. *Правильный ответ* 3.



Соблюдается правило уравнивания полярностей Ребиндера: полярность адсорбтива лежит между полярностью адсорбента и растворителя. Адсорбция полная. *Правильный ответ* 2.

16. Речь идет об адсорбции из спиртового раствора адсорбтива. Растворитель-спирт ( ) и адсорбтив ( ) - оба дифильные вещества – имеют сродство друг к другу, поэтому в растворе образуют сольват ( ). Кроме того, идет конкуренция за место на адсорбенте между адсорбтивом и растворителем:

Дифильные вещества адсорбируются своей полярной частью. Адсорбция неполная. Схема не подчиняется правилу Ребиндера. Схема адсорбции полностью:



17. Уголь — адсорбент неполярный. Обе причины неполной адсорбции налицо: 1) сродство растворителя и адсорбтива (в растворе образуется сольват ↓ ) и 2) сродство к адсорбенту и растворителя и адсорбтива (оба дифильных вещества адсорбируются своей неполярной частью: ¬ ).

Схема адсорбции полностью:



18. Дана смесь твердых веществ: ⟨+|; ⟨ - дифильное вещество; | - неполярное вещество. Сначала вещества нужно растворить. Подбор растворителя осуществляется по принципу — подобное растворяется в подобном. Оба вещества имеют неполярную часть, значит, их можно растворить в неполярном растворителе — бензоле. Составим часть схемы адсорбции:



Подберем правило Ребиндера для дифильного адсорбтива: неполярный растворитель – малополярный адсорбтив – полярный

адсорбент. Значит, в качестве адсорбента нужно взять мел. Схема адсорбции полностью:

Из смеси дифильного и неполярного веществ на меле адсорбируется только дифильное своей полярной частью. Правильный ответ 4.

- 19. Правильный ответ:  $PbSO_4$  полярный адсорбент. На нем избирательно адсорбируются, согласно первому правилу Панета-Фаянса, ионы, которые достраивают кристаллическую решетку сорбента. Из всех представленных веществ только  $Na_2SO_4$  содержит ионы  $SO_4^{2-}$ , входящие в кристаллическую решетку адсорбента  $PbSO_4$ . Правильный ответ 1.
- 20. По первому правилу Панета-Фаянса на поверхности сорбента  $BaSO_4$  адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки сорбента. Это либо  $SO_4^{2-}$  ионы  $Ba^{2+}$ , либо  $SO_4^{2-}$ . Эти ионы в первую очередь должны окружать адсорбент. Поверхность приобретает заряд.

По второму правилу на заряженной поверхности сорбента могут дополнительно поглощаться ионы противоположного знака - противоионы:

Правильный ответ 2.

## ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ IX. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

#### Ответы к тестовым заданиям раздела І

- 1. 2; 2. 2; 3. 4; 4. 1; 5. 3; 6. 1; 7. 3; 8. 3; 9. 1; 10. 2; 11. 3; 12. 2. 13. 3; 14. 4; 15. 2; 16. 4; 17. 3; 18. 1; 19. 1; 20. 4.
- 21. Запишем уравнение реакции получения золя по реакции обмена (конденсационный метод)

$$BaCl_{2(избыток)} + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_{4 (микрокристаллы)} + 2NaCl$$

Соль  $BaCl_2$  взята в избытке, значит  $BaCl_2$  является стабилизатором. Запишем уравнение диссоциации стабилизатора. Учтем, что в растворе присутствует n моль  $BaCl_2$ .

$$n BaCl_2 \rightarrow nBa^{2+} + 2nCl^{-2}$$

В ядре мицеллы находится нерастворимый в воде микрокристалл  $BaSO_4$ .В данном случае потенциалопределяющие ионы — анионы  $Ba^{2+}$ , противоионы — ионы  $Cl^{-}$ . Мицелла золя сульфата бария, полученного в избытке хлорида бария может быть изображена следующим образом:

Заряд гранулы положительный.

Правильный ответ 2.

22. Запишем уравнение реакции получения золя по реакции гидролиза(конденсационный метод). Реакция обратима, чтобы сместить равновесие реакции гидролиза раствор нагревают, разбавляют или подщелачивают.

$$AlCl_3+3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3$$
 (MHKDOKDHCTAJJJЫ) +3HCl

Соль  $AlCl_3$ , взятая для гидролиза, всегда присутствует в растворе в избытке и потому является стабилизатором. Запишем уравнение диссоциации стабилизатора. Учтем, что в растворе присутствует n моль  $AlCl_3$ .

$$n AlCl_3 \rightarrow nAl^{3+} + 3nCl^{-3}$$

В ядре мицеллы находится нерастворимый в воде микрокристалл  $Al(OH)_3$ .В данном случае потенциалопределяющие ионы — анионы  $Al^{3+}$ , противоионы — ионы  $Cl^{-}$ . Мицелла золя гидроксида алюминия, полученного по реакции гидролиза  $AlCl_3$  может быть изображена следующим образом:

Заряд гранулы положительный.

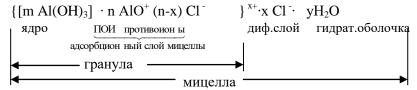
Продукты гидролиза могут взаимодействовать между собой с образование оксохлорида алюминия, который также может выступать в роли стабилизатора:

$$Al(OH)_3 + HCl \rightarrow AlOCl + 2H_2O$$

Запишем уравнение диссоциации стабилизатора:

$$n \text{ AlOCl} \rightarrow n \text{AlO}^+ + n \text{Cl}^-$$

В ядре мицеллы находится нерастворимый в воде микрокристалл  $Al(OH)_3$ .В данном случае потенциалопределяющие ионы – анионы  $AlO^+$ , противоионы – ионы  $Cl^-$ . Мицелла золя гидроксида алюминия, может быть изображена следующим образом:



Заряд гранулы также положительный. По реакции гидролиза образуются коллоидные частицы только с положительным зарядом. *Правильный ответ 3*.

23. В данном случае методом получения золя является механическое диспергирование: серебро измельчили в растворе стабилизатора. Запишем уравнение диссоциации стабилизатора.  $nAgNO_3 \rightarrow nAg^+ + nNO_3^-$ 

В ядре находятся микрочастицы серебра. Потенциалопределяющими ионами являются ионы  $Ag^+$ , противоионами  $NO_3^-$ . Мицелла золя серебра:



Заряд гранулы положительный. Правильный ответ 4.

## 24. Правильный ответ 3.

25. Запишем уравнение реакции получения золя по реакции обмена (конденсационный метод)

$$CaCl_{2(\text{избыток})} + Na_2SO_4 \rightarrow CaSO_4$$
 (микрокристаллы) +2NaCl Соль  $CaCl_2$  взята в избытке, значит  $CaCl_2$  является стабилизатором. Запишем уравнение диссоциации стабилизатора. Учтем, что в растворе присутствует  $n$  моль  $CaCl_2$ .  $n$   $CaCl_2 \rightarrow nCa^{2+} + 2nCl^{-1}$ 

В ядре мицеллы находится нерастворимый в воде микрокристалл  $CaSO_4$ . Потенциалопределяющими являются ионы адсорбирующиеся в первую очередь: по первому правилу Панета-Фаянса на поверхности полярного сорбента в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решетки сорбента. Поскольку реакция проводится в избытке хлорида кальция на поверхности микрокристалла, в первую очередь адсорбируются ионы  $Ca^{2+}$ . В результате этого микрокристалл приобретает положительный заряд; ионы, сообщающие ему этот заряд, называются потенциалопределяющими (ПОИ). *Правильный ответ 3*.

26. Запишем уравнение реакции получения золя по реакции обмена (конденсационный метод)

$$CaCl_2 + Na_2SO_{4(\text{избыток})} \rightarrow CaSO_{4(\text{микрокристаллы})} + 2NaCl$$

Соль  $Na_2SO_4$  взята в избытке, значит  $Na_2SO_4$  является стабилизатором. Запишем уравнение диссоциации стабилизатора. Учтем, что в растворе присутствует n моль  $Na_2SO_4$ .

$$n Na_2SO_4 \rightarrow 2nNa^+ + 2nSO_4^{-2}$$

В ядре мицеллы находится нерастворимый в воде микрокристалл  $CaSO_4$ . Потенциалопределяющими являются ионы, адсорбирующиеся в первую очередь: по первому правилу Панета-Фаянса на поверхности полярного сорбента в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решетки сорбента. Поскольку реакция проводится в избытке сульфата натрия на поверхности микрокристалла, в первую очередь адсорбируются ионы  $SO_4^{-2}$ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный заряд; ионы, сообщающие ему этот заряд, называются потенциалопределяющими (ПОИ). *Правильный ответ 1*.

27. Соли взяты в равных объемах, но концентрация бромида калия 0,002М больше, чем концентрация нитрата серебра 0,001М, следовательно, бромид калия взят в избытке (стабилизатор).

 $AgNO_3+KBr_{(избыток)} \rightarrow AgBr_{(микрокристаллы)}+KNO_3$  Мицелла золя, образующегося при взаимодействии избытка бромида калия с нитратом серебра, имеет следующее строение:



Диффузионный слой мицеллы образован ионами калия. *Правильный ответ 3*.

28. Концентрации солей одинаковы, но обем взятого раствора хлорида магния 20мл больше, чем объем раствора карбоната натрия 10мл, следовательно, хлорид магния взят в избытке.  $MgCl_{2(\mu 36 \text{ыток})} + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_{3 \text{ (микрокристаллы)}} + 2NaCl$ 

Построим мицеллу золя карбоната магния, полученную по реакции обмена в избытке хлорида магния (стабилизатор  $MgCl_2$ ). Запишем уравнение диссоциации стабилизатора:

$$nMgCl_2 \rightarrow nMg^{2+} + 2nCl^{-}$$

В ядре мицеллы располагается карбонат магния. ПОИ — ионы магния, противоионы -  $\text{Cl}^-$ 

$$\{[mMgCO_3] \cdot n Mg^{2+} \ 2(n-x) \ Cl^- \}^{2x+} \cdot 2x \ Cl^- \cdot yH_2O \}$$
 ядро пои противоион ы диф.слой гидрат.оболочка адсорбцион ный слой мицеллы гранула мицелла

Диффузионный слой мицеллы образован хлорид-ионами. *Правильный ответ 4*.

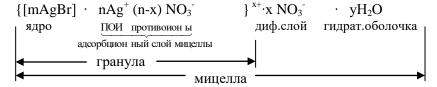
### 29.1. 1; 30. 4.

31. Мицелла золя, образующегося при взаимодействии избытка бромида калия с нитратом серебра, имеет следующее строение:



Коллоидная частица (гранула) заряжена отрицательно, значит, она будет перемещаться в электрическом поле к положительному электроду. *Правильный ответ 3*.

32. Мицелла золя, образующегося при взаимодействии избытка нитрата серебра с бромидом калия, имеет следующее строение:

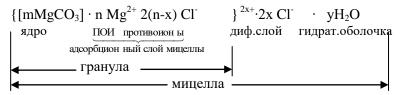


Коллоидная частица (гранула) заряжена положительно, значит, она будет перемещаться в электрическом поле к отрицательному электроду. *Правильный ответ 1* 

#### 33.2; 34.2. 3; 35. 4; 36. 1; 37. 3;

38. Построим мицеллу золя карбоната магния, полученную по реакции обмена в избытке хлорида магния (стабилизатор MgCl<sub>2</sub>). Запишем уравнение диссоциации стабилизатора:  $nMgCl_2 \rightarrow nMg^{2+} + 2nCl^{-}$ 

В ядре мицеллы располагается карбонат магния. ПОИ — ионы магния, противоионы -  $\text{Cl}^-$ 



Гранула золя заряжена. Коагулирующее действие оказывают ионы противоположного знака. В данном случае — анионы электролита. *Правильный ответ 3*.

39. Построим мицеллу золя карбоната кальция, полученную по реакции обмена в избытке карбоната натрия (стабилизатор  $Na_2CO_3$ ). Запишем уравнение диссоциации стабилизатора:  $n\ Na_2CO_3 \rightarrow 2nNa^+ + nCO_3^{-2-}$ 

В ядре мицеллы располагается карбонат магния. ПОИ — ионы магния, противоионы -  ${\rm Cl}^{\scriptscriptstyle -}$ 



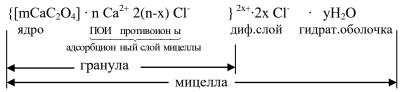
Гранула золя заряжена отрицательно. Коагулирующее действие оказывают ионы противоположного знака. В данном случае — катионы электролита.

Правильный ответ 1.

40. Построим мицеллу золя оксалата кальция, полученную по реакции обмена в избытке хлорида кальция (стабилизатор CaCl<sub>2</sub>). Запишем уравнение диссоциации стабилизатора:

 $nCaCl_2 \rightarrow nCa^{2+} + 2nCl^{-}$ 

В ядре мицеллы располагается оксалат кальция. ПОИ – ионы кальция, противоионы -  ${\rm Cl}^-$ 

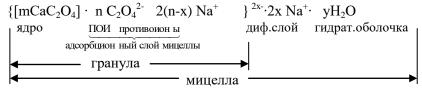


Гранула золя заряжена положительно. Коагулирующее действие оказывают ионы противоположного знака. В данном случае — анионы электролита. Максимальным коагулирующим действием по правилу Щульце-Гарди будет обладать ион с наибольшим по модулю зарядом  $PO_4^{\ 3-}$ .

Правильный ответ 1.

41. Построим мицеллу золя оксалата кальция, полученную по реакции обмена в избытке хлорида кальция (стабилизатор  $Na_2C_2O_4$ ). Запишем уравнение диссоциации стабилизатора: п  $Na_2C_2O_4 \rightarrow 2nNa^+ + nC_2O_4^{-2}$ 

В ядре мицеллы располагается карбонат магния. ПОИ – оксалатионы, противоионы -  $\mathrm{Na}^+$ 



Гранула золя заряжена отрицательно. Коагулирующее действие оказывают ионы противоположного знака. В данном случае — катионы электролита. Максимальным коагулирующим действием по правилу Щульце-Гарди будет обладать ион с наибольшим зарядом  $\mathrm{Al}^{3+}$ . *Правильный ответ 2*.

# 42. 2; 43. 1; 44. 4; 45. 2; 46. 1; 47. 3; 48. 4

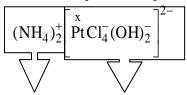
## ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ X. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Заряд комплексного иона – внутренней сферы - равен заряду внешней сферы.



Заряд внешней сферы:  $2\times(-1)=-2$ , значит заряд внутренней сферы, т.е. комплексного иона равен 2+. *Правильный ответ 2*.

2. Сначала определим заряд комплексного иона:



внешняя сфера внутренняя сфера

Заряд внешней сферы:  $2\times(+1)=+2$ , значит заряд внутренней сферы, т.е. комплексного иона равен 2-.

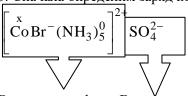
Определим заряд комплексообразователя –x. Складываем заряды к. о. и лигандов.

$$X+4\times(-1) + 2\times(-1) = -2$$

$$X-4-2=-2$$

X = +4. Правильный ответ 3

3. Сначала определим заряд комплексного иона:



Внутренняя сфера Внешняя сфера

Заряд внешней сферы: 2-, значит заряд внутренней сферы, т.е. комплексного иона равен 2+. Определим заряд комплексообразования –х. Складываем заряды к.о. и лигандов:

$$X+(-1)+5\times 0=+2$$

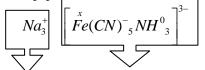
Х=+3. Правильный ответ 2.

- 4. Координационное число определяется по количеству образуемых к.о.  $\sigma$ -связей или количеству лигандов, если они монодентантные, т.е. образуют по одной  $\sigma$ -связи с к.о. и занимают одно место в координационной сфере. В данном комплексном соединении лигандами являются  $NH_3^0$  и  $Cl^-$ , которые относятся к монодентантным. Следовательно, координационное число будет равно числу лигандов: 4+2=6. Правильный ответ 3.
- 5.Лиганд  $C_2O_4^{2-}$ , имеющий структурную формулу  $C_0 \subset C_{O}^{//O}$  бидентантный лиганд. Он образует две  $\sigma$  -связи с к.о.. Поэтому координационное число в 2 раза больше, чем число лигандов, т.е. 6. *Правильный ответ 4*.
- 6.  $NH_3^0$  и  $NO_3^-$  взятые в данном примере являются монодентантными лигандами. Следовательно, координационное число равно числу лигандов. Во всех соединениях, кроме третьего, координационное число равно 4. В соединении  $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$  координационное число равно 6.

Правильный ответ 3.

7. Центральным атомом к.о.- в данном случае может выступать только положительно заряженный ион  ${\rm Mg}^{2+}$ . Его координационное число равно 4 ( чаще всего к.ч. равно заряду иона, умноженному на 2).  ${\rm H}_2{\rm O}$  - нейтральные лиганды, их число должно быть равно 4. Этим условиям отвечает только формула  $[{\rm Mg}({\rm H}_2{\rm O})_4]{\rm Cl}_2$ . *Правильный отвем 2*.

- 8. Между к.о. и лигандами образуется ковалентная полярная связь по обменному или донорно-акцепторному механизму. Правильный ответ 1.
- 9. Чтобы дать правильное название, определим заряд внутренней сферы и степень окисления к.о.



внешняя сфера внутренняя сфера

Заряд внешней сферы:  $3\times(+1)=+3$  равен по абсолютному значению заряду внутренней сферы: 3-. Знак заряда «-» - значит комплексное соединение анионного типа- в названии к.о. будет латинский корень, а также окончание ат.-феррат.

Определим степень окисления к.о. –х. Сумма зарядов лигандов и к.о. равно заряду комплексного иона: -3

$$X+5\times(-1)+0=-3$$
  $X-5=-3$   $X=+2$ 

Данное комплексное соединение смешанного типа. В качестве лигандов выступают  $CN^-$  и  $NH_3$ . Поэтому, в названии комплексного иона первыми перечисляют заряженные лиганды  $CN^-$ (циано), а потом нейтральные  $NH_3$ (аммин). Если лигандов несколько, то их перечисляют в алфавитном порядке.



Натрия пентацианомоноамминферрат (+2). Если лиганд один, то приставка «моно» обычно не пишется. *Правильный ответ 3*.

10. Чтобы дать правильное название, определим заряд внутренней сферы и степень окисления комплексообразователя.

внешняя среда внутренняя среда

Заряд внешней сферы: 4.(-1)=-4 равен по абсолютному значению заряду внутренней сферы: 4+ Знак заряда \*\* - значит комплексное соединение катионного типа — в названии комплексообразователя русский корень — платина. Определим степень окисления комплексообразователя — х. Сумма зарядов лигандов и комплексообразователя равна заряду комплексного иона: +4.  $x + 2 \cdot 0 + 2 \cdot 0 = +4$ 

$$x = +4$$
.

Данное комплексное соединение смешанного типа, в качестве лигандов выступают нейтральные молекулы  $NH_3^{\ 0}$  и  $H_2O^0$  их перечисляют в алфавитном порядке: сначала «аква» а потом «аммин» название катионного комплексного соединения = число заряженных лигандов + название анионных лигандов + число незаряженных лигандов + название нейтральных лигандов + русское название к.о. + в скобках степень окисления комплексообразователя + название аниона внешней среды диаквадиамминплатины (+4) хлорид.

Правильный ответ 2.

11. Чтобы дать правильное название, определим заряд внешней сферы и степень окисления комплексообразователя

$$\left[ \text{Zn}^{x} (\text{H}_{2}\text{O})_{2}^{0} \text{Cl}_{2}^{-} \right]^{0}$$

внутренняя среда

В данном комплексном соединении нет внешней сферы, т.е. заряд внутренней среды равен 0. Это нейтральное комплексное соединение. В нейтральном комплексном соединении дается русское название комплексообразователя. Определим степень окисления комплексообразователя – х. Сумма зарядов лигандов и комплексообразователя равна 0.

$$x+2\cdot0+(-1)\cdot2=0$$
  $x=+2$ .

Данное комплексное соединение смешанного типа. В качестве лигандов выступают нейтральные молекулы  $H_2O$  и  $Cl^-$  заряженные лиганды перечисляем первыми. Название нейтрального комплексного соединения + число заряженных лигандов + название анионных лигандов + число незаряженных лигандов + название нейтральных лигандов + русское название комплексообразователя + в скобках степень окисления к.о. дихлородиаквацинк (+2). Правильный ответ 3.

- 12. Сначала определим какой ион будет выступать в роли комплексообразователяю Это  $Be^{2+}$  Затем определим координационное число этого иона. Обычно координационное число в 2 раза больше, чем заряд иона, значит координационное число равно 4. Составляем формулу  $Na_2^+ \Big[ Be^{+2} (OH)_4 \Big]^{2-}$  название натрия тетрагидроксобериллат (+2). Правильный ответ 3.
- 13. В качестве комплексообразователя здесь выступает  $\mathrm{Al}^{3+}$  Его координационное число обычно равно 6 (в 2 раза больше, чем заряд). Значит формула соединения  $\mathrm{Na}_3[\mathrm{AlF}_6]$  Название натрия гексафтороалюминат (+3). *Правильный ответ 3*.
- 14. Между комплексным ионом и ионами внешней сферы связь полярная, приближается к ионной, поэтому в растворах комплексное соединение ведет себя как сильный электролит и диссоциирует нацело на комплексный ион и ионы внешней среды.

$$Na_3[Al(OH)_6] \rightarrow 3Na^+ + [Al(OH)_6]^{3-}$$
  
Правильный ответ 4.

15. Между комплексообразователем и лигандами связь менее полярная образуется по донорно- акценторному механизму. Комплексные ионы ионизируют обратимо и ступенчато. Комплексные ионы ионизируют обратимо и ступенчато.

I ступень 
$$\left[HgJ_{4}\right]^{2-} \leftrightarrow \left[HgJ_{3}\right]^{-} + J^{-}$$

II ступень 
$$\begin{bmatrix} HgJ_3 \end{bmatrix}^- \leftrightarrow \begin{bmatrix} HgJ_2 \end{bmatrix}^0 + J^-$$
III ступень  $\begin{bmatrix} HgJ_2 \end{bmatrix}^0 \leftrightarrow \begin{bmatrix} HgJ \end{bmatrix}^+ + J^-$ 
IV ступень  $\begin{bmatrix} HgJ \end{bmatrix}^+ \leftrightarrow Hg^{2+} + 4J^-$ 
Суммарно:  $\begin{bmatrix} HgJ_4 \end{bmatrix}^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4J^-$  Третья ступень ионизации отражает уравнение  $\begin{bmatrix} HgJ_2 \end{bmatrix}^0 \leftrightarrow \begin{bmatrix} HgJ \end{bmatrix}^+ + J^-$ 
Правильный ответ 4.

16. Рассмотрим поведение  $K_3[Fe(CN)_6]$  в растворе. Сначала происходит диссоциация комплексного соединения на комплексный ион и ионы внешней среды  $K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$  это необратимый процесс. Комплексные ионы в отличие от комплексных соединений ионизируют обратимо и ступенчато. В растворах устанавливается равновесие между комплексными ионами, ионами – комплексообразователями и свободными лигандами. Запишем уравнение ионизации комплексного иона  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  - всего 6 ступеней.

$$\begin{split} & [Fe(CN)6]^{_{3^{-}}} \leftrightarrow [Fe(CN)_{_{5}}]^{^{2^{-}}} + CN^{^{-}} \\ & [Fe(CN)_{_{5}}]^{^{2^{-}}} \leftrightarrow [Fe(CN)_{_{4}}]^{^{+}} + CN^{^{-}} \\ & [Fe(CN)_{_{4}}]^{^{-}} \leftrightarrow [Fe(CN)_{_{3}}]^{^{0}} + CN^{^{-}} \\ & [Fe(CN)_{_{3}}]^{^{0}} \leftrightarrow [Fe(CN)_{_{2}}]^{^{+}} + CN^{^{-}} \\ & [Fe(CN)_{_{2}}]^{^{+}} \leftrightarrow [FeCN]^{^{2^{+}}} + CN^{^{-}} \\ & [FeCN]^{^{2^{+}}} \leftrightarrow Fe^{^{3^{+}}} + CN^{^{-}} \\ & [FeCN]^{^{2^{+}}} \leftrightarrow Fe^{^{3^{+}}} + CN^{^{-}} \\ & Cуммарно: [Fe(CN)_{_{6}}]^{^{3^{-}}} \leftrightarrow Fe^{^{3^{+}}} + 6CN^{^{-}} \\ & Kohctahta равновесия \end{split}$$

$$K_{_{necm}} = \frac{\left[Fe^{^{3+}}\right] \times \left[CN^{^{-}}\right]^{^{6}}}{\left[\left[Fe(CN)_{^{6}}\right]^{^{3-}}\right]}$$
 называется константой нестойкости

комплексного иона. Правильный ответ 3.

- 17. Запишем уравнение диссоциации комплексного соединения  $[Pt(NH_3)_3Br(NO_2)_2]Cl \rightarrow [Pt(NH_3)_3Br(NO_2)_2]^+ + Cl^-$  В качестве анионов образуется  $Cl^-$ . Правильный ответ 1.
- 18. Запишем суммарное уравнение ионизации комплексного иона  $[AlF_6]^{_{3^-}} \leftrightarrow Al^{_{3^+}} + 6F^-$  и выражение константы нестойкости  $K_{_{necm}} = \frac{[Al^{_{3^+}}] \times [F^-]^6}{[AlF_6]^{_{3^-}}} \quad \text{Концентрация лиганда входит в степени}$
- 6. Правильный ответ 3.
- 19. Чем меньше константа нестойкости  $K_n$  тем меньше степень расхода соответствующего иона, тем он следовательно более устойчив. Из этих четырех комплексных ионов наиболее устойчив  $\left[Co(NH_3)_6\right]^{3+}$ , т.к.  $K_{necm}$  данного иона имеет наименьшую величину.  $\Pi$  равильный ответ 4.
- 20. Процесс ионизации комплексного иона процесс обратимый  $(\leftrightarrow)$ . Уравнения 2,3,4 отражают ионизацию комплексного иона  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  по первым трем стадиям и записаны верно. Ошибка была сделана при написании первого уравнения, т.к. процесс диссоциации комплексного соединения процесс необратимый  $(\rightarrow)$  и должен быть изображен так:

$$K_2ig[Zn(CN)_4ig] \!\! o \! 2K^+ + ig[Zn(CN)_4ig]^{2^-}$$
. Правильный ответ 1.

# ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ПО ТЕМЕ XI. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

1.В формуле серной кислоты проставим известные степени окисления. У водорода степень окисления +1, у кислорода -2. У серы обозначим степень окисления x.

$$H^{+1}_{2}S^{x}O^{-2}_{4}$$

Пользуясь правилом, что сумма всех степеней окисления в молекуле равна нулю, составляем уравнение:

$$2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0$$
  
2 + x - 8 = 0  
x = +6

Правильный ответ 4.

2. В формуле иона аммония проставим известные степени окисления. У водорода степень окисления +1. У азота обозначим степень окисления x.

$$N^{x}H^{+1}$$

Пользуясь правилом, что сумма всех степеней окисления в ионе равна заряду иона, т.е.1 (у иона  $\mathrm{NH_4}^+$  заряд +1) составляем уравнение

$$x + 4 \cdot (+1) = 1$$

$$x + 4 = 1$$

$$x = -3$$

Правильный ответ 3.

# 3.1;4.4;5.3;6.4.

- 7. Посчитаем степени окисления у элементов, входящих в состав данных веществ. В  $\mathrm{Fe^{+2}Cl^{-}_{2}}$ и катион и анион находятся в низшей степени окисления. Это вещество не может быть окислителем.  $\mathrm{Mg^{o}}$  это простое вещество металл, может быть только восстановителем.  $\mathrm{H^{+}Cl^{+7}O^{-2}_{4}}$  хлорная кислота, содержит хлор в степени окисления +7. Это максимальная степень окисления для данного элемента.  $\mathrm{HClO_{4}}$  может быть только окислителем.  $\mathrm{Пра-вильный}$  отвеет 4.
- 8. Определим степени окисления у элементов, входящих в состав данных веществ:
- $K^{+}_{2}Cr^{+6}O^{-2}_{4}$  хромат калия содержит хром в степени окисления +6. Это максимальная степень окисления для данного элемента.  $K_{2}CrO_{4}$  может быть только окислителем.  $Fe^{+3}Cl^{-}_{3}$  хлорид железа (III) содержит катион железа в максимально возможной степени окисления +3, тоже только окислитель. Оксид алюминия  $Al_{2}^{+3}O^{-2}_{3}$ , содержит алюминий в степени окисления +3 макси-

мальная и единственно возможная степень окисления для алюминия. Тоже только окислитель.  $Fe^{+2}Cl_2 -$  хлорид железа (II), содержит катион железа в низшей степени окисления +2. Это вещество не может быть окислителем, может быть только восстановителем. Правильный ответ 3.

- 9. Определим степени окисления у элементов, входящих в состав данных веществ.  $H^+N^{+5}O^{-2}_{\ 3}$  азотная кислота содержит азот в максимальной степени окисления +5 – только окислитель.  ${\rm Fe^{+2}S^{-2}}-{\rm сульфид}$  железа (II) содержит катион  ${\rm Fe^{2+}}$  в низшей степени окисления +2 и анион  ${\rm S^{2-}}$  тоже в низшей степени окисления серы – только восстановитель. К Вг – бромид калия содержит Br в низшей степени окисления – только восстановитель. SO<sub>2</sub> – оксид серы (IV), содержит серу в промежуточной степени окисления +4 (максимальная степень окисления, характерная для серы +6, минимальная -2) – обладает окислительновосстановительной двойственностью, может быть и окислителем и восстановителем. Правильный ответ 3.
- 10. Окислители это вещества, в составе которых есть атомы, способные присоединять электроны. Определим степени окисления у элементов, входящих в состав данных веществ.  $K^+N^{+3}O^{-2}_{\ 2} + K^+Cl^{+5}O^{-2}_{\ 3} \to K^+Cl^- + K^+N^{+5}O^{-2}_{\ 3}$

Запишем электронные уравнения:

 $N^{+3}$ - 2е  $\to N^{+5}$  (азот отдает 2е, значит является восстановителем)  $Cl^{+5}$  +6e  $\rightarrow Cl^{-}$  (хлор принимает 6e, значит является окислителем)  $Cl^{+5}$  входит в состав  $KClO_3$ , значит он выполняет роль окислителя. Правильный ответ 2.

11. Восстановители – вещества, в составе которых есть атомы, способные отдавать электроны. Определим степени окисления у элементов, входящих в состав данных веществ.

$$P^{o} + K^{+}Cl^{+5}O^{-2}_{3} \rightarrow P_{2}^{+5}O^{-2}_{5} + K^{+}Cl^{-2}_{5}$$

Запишем электронные уравнения:  $2P^{\circ}$ -  $10e \rightarrow 2P^{+5}$  (фосфор отдает электроны, значит является восстановителем)

 $Cl^{+5}$  +6e  $\rightarrow Cl^{-}$  (хлор принимает электроны, значит является окислителем). Р выполняет роль восстановителя.

Правильный ответ 1.

- 12. В данной реакции:  $S + H_2SO_4$  (конц.)  $\rightarrow SO_2 + H_2O$ , участвуют S в степени окисления 0 и серная кислота, содержащая серу в максимальной степени окисления +6. Следовательно, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выполняет роль окислителя. Правильный ответ 4.
- 13. Определим степени окисления у элементов, входящих в состав данных веществ.

$$Mn^{+4}O^{-2}_{2} + H^{+}Cl^{-} \rightarrow Mn^{+2}Cl^{-}_{2} + Cl^{o}_{2} + H_{2}O$$

Запишем электронные уравнения:

 $2Cl^{-}$  -  $2e \rightarrow Cl^{\circ}_{2}$  (отдает электроны, значит является восстановителем)

 $Mn^{+4} + 2e \rightarrow Mn^{+2}$  (принимает электроны, значит является окислителем)

СІ входит в состав соляной кислоты, значит НСІ выполняет роль восстановителя. Правильный ответ 2.

14. Определим степени окисления элементов, входящих в состав

веществ, участвующих в реакции:  $Na^+N^{+5}O^{-2}{}_3 \to Na^+N^{+3}O^{-2}{}_2 + O^o{}_2$ . Изменяются степени окисления у  $N^{+5}$  и у  $O^{-2}$   $N^{+5}$  окислитель и  $O^{-2}$  — восстановитель. Это два разных элемента в составе одной и той же молекулы. Тип реакции – внутримолекулярная. Правильный ответ 1.

15. Определим степени окисления элементов, входящих в состав веществ, участвующих в реакции:

$$CH_3C^{+2}HO + Ag_2^+O \rightarrow CH_3C^{+4}OOH + 2Ag_2^0$$

Изменяются степени окисления у углерода (восстановитель) и серебра (окислитель). Это два разных элемента, входящих в состав разных молекул. Тип реакции – межмолекулярная. Правильный ответ 2.

16. Определим степени окисления элементов, входящих в состав веществ, участвующих в реакции:  $C1^{\circ}_{2} + KOH = KC1^{-1} + KC1^{+5}O + H_{2}O$ 

$$C1^{\circ}_{2} + KOH = KC1^{-1} + KC1^{+5}O + H_{2}C$$

Изменяется степень окисления только у одного элемента – хлора. Это один и тот же элемент C1°, в одной и той степени окисления, входящий в состав одной и той же молекулы C1°2, является одновременно и окислителем и восстановителем. Тип реакции – диспропорционирования. Правильный ответ 3.

#### 17.3; 18.2

19. Расставим коэффициенты в уравнении методом ионноэлектронного баланса. Молекулярная схема реакции:

$$Cr_2(SO_4)_3 + NaBiO_3 + NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2CrO_4 + Bi(OH)_3 + Na_2SO_4$$

Ионно-молекулярная схема реакции:

 $2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + Na^+ + BiO_3^- + Na^+ + OH^- + H_2O \rightarrow Na^+ + 2CrO_4^{2-} + Bi(OH)_3 \downarrow + 2Na^+ + 2SO_4^{2-}$ 

Составим уравнение полуреакции процесса окисления:

$$2Cr^{3+} \rightarrow 2CrO_4^{2-}$$

Среда щелочная, т.к. в левой части уравнения есть NaOH. Воду ставим в ту сторону уравнения, где избыток атомов «О». Разница в 8 атомов «О». Следовательно в правую часть уравнения ставим в два раза больше, т.е. 16 ионов ОН<sup>-</sup>:

$$2Cr^{3+} + 16OH^{-} \rightarrow 2CrO_{4}^{2-} + 8H_{2}O$$

Считаем заряды у левой и правой частей уравнения. Слева:  $2\cdot(+3)+16\cdot(-1)=-10$ . Справа:  $2\cdot(-2)+8\cdot0=-4$ . Чтобы из -10 перейти в -4 надо отнять 6е:

 $2 {\rm Cr}^{3+} + 16 {\rm OH}^{-}$  - 6e  $\; \to 2 {\rm CrO_4}^{2-} + 8 \; {\rm H_2O} \;$  процесс окисления

Составим уравнение полуреакции процесса восстановления:

$$BiO_3^- \rightarrow Bi(OH)_3$$

Атомы кислорода уравнены, атомы водорода нет. На каждый лишний атом «Н» в правой части уравнения полуреакции ставим столько же групп  $OH^-$  т.е. 3. В левой части уравнения ставим 3 молекулы  $H_2O$ :

$$BiO_3^- + 3H_2O \rightarrow Bi(OH)_3 + 3OH^-$$

Считаем заряды у левой и правой частей уравнения. Слева:  $-1+3\cdot 0=-1$ . Справа:  $0+3\cdot (-1)=-3$ . Чтобы из -1 перейти в -3 надо 2e:

 $BiO_3^- + 3H_2O^- + 2e^- \longrightarrow Bi(OH)_3 + 3OH^-$  процесс восстановления

Напишем оба уравнения полуреакций. Учтем, что число электронов, отданных восстановителем равно числу электронов принятых окислителем. НОК=6

 $2Cr^{3+}+16OH^{-}+3BiO_{3}^{-}+9H_{2}O \rightarrow 2CrO_{4}^{-2-}+8 H_{2}O + Bi(OH)_{3}+9OH^{-}$  (ионно-молекулярное уравнение).

Сокращаем одинаковые ионы ОН и молекулы воды:

 $2Cr^{3+} + 7OH^{-} + 3BiO_{3}^{-} + H_{2}O \rightarrow 2CrO_{4}^{2-} + 2H_{2}O + 3Bi(OH)_{3}$  (краткое ионно-молекулярное уравнение)

В молекулярной форме уравнение имеет вид  $Cr_2(SO_4)_3 + 3NaBiO_3 + 7NaOH+ H_2O \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 3Bi(OH)_3 + 3Na_2SO_4$ 

Перед окислителем  $NaBiO_3$  стоит коэффициент 3. Правильный ответ 3.

20. Расставим коэффициенты в уравнении методом ионноэлектронного баланса Молекулярная схема реакции:  $MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2 + H_2O$ 

Ионно-молекулярная схема реакции:

 $MnO_2 + H_2O_2 + 2H^+ + SO_4^{2^-} \rightarrow Mn^{2^+} + SO_4^{2^-} + O_2 + H_2O$  Меняет степень окисления кислород и марганец. Составляем уравнения полуреакций с учетом того, что среда кислая.

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O \ H_2O_2 - 2e \rightarrow O_2 + 2H^+ \ 1$$
 ок-ние

 $MnO_2 + 4H^+ + H_2O_2 \rightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O + O_2 + 2H^+$  (ионномолекулярное уравнение).

 $MnO_2 + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O + O_2$  (краткое ионномолекулярное уравнение)

B молекулярной форме уравнение имеет вид  $MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$ 

 $H_2O_2$  – восстановитель, коэффициент перед ним 1.

Правильный ответ 1.

21. Расставим коэффициенты в уравнении методом ионноэлектронного баланса Молекулярная схема реакции: HClO<sub>3</sub> +  $H_2S \rightarrow HCl + S$ 

Меняет степень окисления хлор и сера. Составим уравнения полуреакций с учетом того, что среда кислая

$$HClO_3 + 6H^+ + 6e \rightarrow HCl + 3H_2O$$
 1 вос-ние  $H_2S - 2e \rightarrow S + 2H^+$  3 ок-ние

$$HClO_3 + 6H^+ + 3H_2S \rightarrow HCl + 3H_2O + 3S + 6H^+ HClO_3 + 3H_2S \rightarrow HCl + 3H_2O + 3S$$

Считаем сумму коэффициентов в левой части уравнения 3 (перед  $H_2S$ ) и 1 (перед  $HClO_3$ ). Итого 4. Правильный ответ 3.

22. Расставим коэффициенты в уравнении методом ионноэлектронного баланса. Молекулярная схема реакции:

$$KMnO_4 + C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CO_2 + H_2O + K_2SO_4$$
Ионно-молекулярная схема реакции:

Ионно-молекулярная схема реакции:

$$\begin{array}{l} K^{+} + MnO_{4}^{-} + C_{6}H_{12}O_{6} + 2H^{+} + SO_{4}^{2-} \\ + 2K^{+} + SO_{4}^{2-} \end{array} \rightarrow Mn^{2+} + SO_{4}^{2-} + CO_{2} + H_{2}O_{4}^{2-} + CO_{4}^{2-} + CO_{4}^{2-} + CO_{4}^{2-} + CO_{4}^{2-} + CO_{4}^{2-} + CO_{4}^{2-} \\ \end{array}$$

Краткая ионно-молекулярная схема реакции:

Составим уравнения полуреакций с учетом того, что среда кислая. В уравнении полуреакции с глюкозой надо поставить 6 перед молекулой СО2, чтобы в первую очередь уравнять атомы углерода:

$$\mathrm{MnO}_{4}^{-} + 8\mathrm{H}^{+} + 5\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Mn}^{2+} + 4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$
 | 24 вос-ние  $\mathrm{C}_{6}\mathrm{H}_{12}\mathrm{O}_{6} + 6\,\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$  -24е $\rightarrow$  6СО<sub>2</sub>+ 24H $^{+}$  | 5 ок-ние

$$24\text{MnO}_{4}^{-} + 192\text{H}^{+} + 5\text{C}_{6}\text{H}_{12}\text{O}_{6} + 30\text{H}_{2}\text{O} \rightarrow 24\text{Mn}^{2+} + 96\text{H}_{2}\text{O} + 30\text{CO}_{2} + 120\text{H}^{+}$$

$$24MnO_{4}^{-} + 72H^{+} + 5C_{6}H_{12}O_{6} \rightarrow 24Mn^{2+} + 66H_{2}O_{4} + 30CO_{2}$$

 $24KMnO_4 + 5C_6H_{12}O_6 + 36H_2SO_4 \rightarrow 24MnSO_4 + 30CO_2 + 66H_2O +$ 12K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Сумма всех коэффициентов в уравнении реакции равна 197. *Правильный ответ 3*.

23. Расставим коэффициенты в уравнении методом ионноэлектронного баланса Молекулярная схема реакции:

$$Na_2SO_3 + KIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$
  
Ионно-молекулярная схема реакции:

$$2Na^{+} + SO_{3}^{2-} + K^{+} + IO_{3}^{-} + 2H^{+} + SO_{4}^{2-} \rightarrow I_{2} + 2Na^{+} + SO_{4}^{2-} + 2K^{+} + SO_{4}^{2-} + H_{2}O$$

Краткая ионно-молекулярная схема реакции:

$$SO_3^{2-} + IO_3^{-} + 2H^+ \rightarrow I_2 + SO_4^{2-} + H_2O$$

Меняет степень окисления сера и йод. Учтем, что среда кислая.

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$
 | 5 ок-ние  $2IO_3^{-} + 12H^+ + 10e \rightarrow I_2 + 6H_2O$  | 1 вос-ние

$$5SO_3^{2-} + 5H_2O + 2IO_3^{-} + 12H^+ \rightarrow 5SO_4^{2-} + 10H^+ + I_2 + 6H_2O$$

$$5SO_3^{2-} + 2IO_3^{-} + 2H^{+} \rightarrow 5SO_4^{2-} + I_2 + H_2O$$

$$5Na_2SO_3 +2 KIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Восстановителем в данной реакции является  $Na_2SO_3$ . Следовательно, коэффициент перед молекулой восстановителя 5. Правильный ответ 1.

24. Расставим коэффициенты в уравнении методом ионноэлектронного баланса Молекулярная схема реакции:

$$K_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 {\longrightarrow} S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Ионно-молекулярная схема реакции:

$$2K^{+} + S^{2-} + K^{+} + MnO_{4}^{-} + 2H^{+} + SO_{4}^{2-} \rightarrow S + Mn^{2+} + SO_{4}^{2-} + 2K^{+} + SO_{4}^{2-} + H_{2}O$$

Краткая ионно-молекулярная схема реакции:

$$S^{2\text{-}} + MnO_4^- + 2H^+ \longrightarrow S + Mn^{2\text{+}} + H_2O$$

Меняет степень окисления сера и марганец. Учтем, что среда кислая.

$${\rm MnO}_{4}^{-} + 8{\rm H}^{+} + 5{\rm e}^{-} \rightarrow {\rm Mn}^{2+} + 4{\rm H}_{2}{\rm O}$$
 | 2 вос-ние

$$S^{2-}$$
 -2e  $\rightarrow S$ 

5ок-ние

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5S^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5S$$

 $5K_2S + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5S + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$  Окислителем в данной реакции является  $KMnO_4$ . Следовательно, коэффициент перед молекулой окислителя 2. *Правильный ответ 4*.

25. Расставим коэффициенты в уравнении методом ионно-электронного баланса.

Молекулярная схема реакции:

$$C_2H_4 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + C_2H_4(OH)_2 + KOH$$

Ионно-молекулярная схема реакции:

$$C_2H_4 + K^+ + MnO_4^- + H_2O \rightarrow MnO_2 + C_2H_4(OH)_2 + K^+ + OH^-$$

Краткая ионно-молекулярная схема реакции:

$$C_2H_4 + MnO_4^- + H_2O \rightarrow MnO_2 + C_2H_4(OH)_2 + OH^-$$

Меняет степень окисления углерод и марганец. Составим уравнения полуреакций с учетом того, что среда щелочная.

$$C_2H_4 + 2OH^--2e \rightarrow C_2H_4(OH)_2$$
 | 3 ок-ние  $MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4 OH^-$  | 2 вос-ние

 $3C_2H_4 + 6OH^- + 2MnO_4^- + 4H_2O \rightarrow 3C_2H_4(OH)_2 + 2MnO_2 + 8OH^-$ 

$$3C_2H_4 + 2MnO_4^- + 4H_2O \longrightarrow 3C_2H_4(OH)_2 + 2MnO_2 + 2OH^-$$
  
 $3C_2H_4 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 2MnO_2 + 3C_2H_4(OH)_2 + 2KOH$   
Сумма коэффициентов в уравнении реакции 16.  
Правильный ответ 3.

26. Расставим коэффициенты в уравнении методом ионноэлектронного баланса с учетом кислой среды.

Молекулярная схема реакции:

$$MnO_2 + NaBiO_{3(TB)} + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + BiONO_3 + NaNO_3 + H_2O$$

Ионно-молекулярная схема реакции:

$$MnO_2 + NaBiO_{3(TB)} + H^+ + NO_3^- \rightarrow HMnO_4 + BiO^+ + NO_3^- + Na^+ + NO_3^- + H_2O$$

Краткая ионно-молекулярная схема реакции:

$$MnO_2 + NaBiO_{3(TB)} + H^+ \rightarrow HMnO_4 + BiO^+ + Na^+ + H_2O$$

Меняет степень окисления висмут и марганец. Т.к. указано, что  $NaBiO_{3(тв)}$  берем всю формулу вещества. Марганцовую кислоту пишем в виде молекулы  $HMnO_4$ .

$$3\text{NaBiO}_{3(\text{\tiny TB})} + 12\text{H}^+ + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{BiO}^+ + 3\text{Na}^+ + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{HMnO}_4 + 6\text{H}^+$$

Окислитель  $NaBiO_{3(TB)}$ . Коэффициент перед ним 3. Правильный ответ 3.

27. Восстановителем является этилен С<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

$$C_2H_4 + 2OH-2e \rightarrow C_2H_4(OH)_2$$
 Он отдает 2e. Считаем молярную массу эквивалента восстановителя

М (1/2 — ) = M ( — )/2 = 28/2 = 14 г/мон, акв

 $M (1/z_{\text{вос-ля}}) = M (_{\text{C2H4}})/2 = 28/2 = 14 \ \Gamma/\text{моль экв}.$ 

Правильный ответ 1.

28. Молекулярная схема реакции:  $MnO_2 + NaBiO_{3(\text{тв})} + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + BiONO_3 + NaNO_3 + H_2O$ 

Окислителем является  $NaBiO_{3(tb)}$ . Уравнение полуреакции с участием окислителя

$$NaBiO_{3(TB)} + 4H^{+} + 2e \rightarrow BiO^{+} + Na^{+} + 2H_{2}O$$

 $NaBiO_{3(tb)}$  принимает 2e. Считаем молярную массу эквивалента окислителя:

 $M (1/z_{ok-ля})=M (NaBiO_3)/2=280/2=140$  г/моль экв.

Правильный ответ 2.

29. 1) В реакции  $SO_2 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO$  восстановителем является  $SO_2$ . Уравнение полуреакции с его участием:  $SO_2 + 2H_2O - 2e \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+$ 

Восстановитель  $SO_2$  отдает 2e. Молярная масса эквивалента восстановителя:  $M(1/z_{\text{вос-ля}}) = M(s_{O2})/2 = 64/2 = 34 \text{ г/моль экв.}$ 

2) В реакции  $KNO_2 + KClO_3 \rightarrow KCl + KNO_3$  восстановителем является  $KNO_2$ , он отдает 2e. Уравнение полуреакции с его участием:  $NO_2 + H_2O - 2e \rightarrow NO_3 + 2H^+$ 

 $M (1/z_{\text{вос-ля}}) = M (KNO_2)/2 = 85/2 = 42,5$  г/моль экв.

3) В реакции  $H_2S + KMnO_4 + KOH \rightarrow S + K_2MnO_4 + H_2O$  восстановителем является  $H_2S$ , он отдает 2e. Уравнение полуреакции с его участием:  $H_2S + 2OH^- - 2e \rightarrow S + H_2O$ 

$$M (1/z_{BOC-JIR}) = M (H_2S)/2 = 34/2 = 17$$
 г/моль экв.

Наименьшая молярная масса эквивалента в третьей реакции. *Правильный ответ 3*.

30. 1) В реакции  $P + HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO_2 + H_2O$  окислителем является  $HNO_3$ . Уравнение полуреакции с его участием:

$$NO_3^- + 2H^+ + 1e \rightarrow NO_2 + H_2O$$

 $M (1/z_{ok-ля}) = M (HNO_3)/1 = 63/1 = 63 г/моль экв.$ 

2) В реакции Zn +  $K_2Cr_2O_7$  +  $H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4$  +  $Cr_2(SO_4)_3$  +  $K_2SO_4$  +  $H_2O$  окислителем является  $K_2Cr_2O_7$ . Уравнение полуреакции с его участием:  $Cr_2O_7^{2^2}$  +  $14H^+$  +  $6e \rightarrow 2Cr^{3^+}$  +  $7H_2O$ 

$$M(1/z_{ok-ng}) = M(K_2Cr_2O_7)/6 = 294/6 = 49 г/моль экв.$$

3) В реакции FeS + HNO<sub>3</sub> $\rightarrow$  Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NO + H<sub>2</sub>O окислителем является HNO<sub>3</sub>. Уравнение полуреакции с его участием: NO<sub>3</sub> $^{-}$  + 3H $^{+}$  +3e  $\rightarrow$  NO + 2H<sub>2</sub>O

$$M (1/z_{ok-ля}) = M (HNO_3)/3 = 63/3 = 21$$
 г/моль экв.

Наибольшая молярная масса эквивалента в первой реакции. Правильный ответ 1.

- 31. Чем больше значение  $E^{\circ}$ , тем сильнее окислитель. Выбираем систему, которой соответствует наибольшее значение  $E^{\circ}$ . *Правильный ответ 3*.
- 32. Чем меньше значение  $E^{\circ}$ , тем сильнее восстановитель. Выбираем систему, которой соответствует наименьшее значение  $E^{\circ}$ . Правильный ответ 2.

- 33. Самыми слабыми окислительными свойствами будет обладать система с наименьшим значением Е°. Правильный ответ 4.
- 34. Наименьшие восстановительные свойства проявляет система с наибольшим значением  $E^{o}$ . *Правильный ответ 1*.
- 35. Запишем процесс окисления ионов  $Fe^{2+}$  (восстановитель):  $Fe^{2+}$   $\bar{e} \to Fe^{3+}$ . Значение  $E^o$  восстановителя берем из таблицы. В справочных таблицах все процессы записаны в сторону восстановления. Поэтому, смотрим процесс восстановления:

 ${\rm Fe}^{3+} + \bar{\rm e} \rightarrow {\rm Fe}^{2+} \, {\rm E}^{\rm o} = 0{,}77{\rm B}$ . Стандартный электродный потенциал обратного процесса имеет точно такое же значение:

$$Fe^{2+} - \bar{e} \rightarrow Fe^{3+}, E^{o}_{BOC-JJS} = 0.77 B$$

Теперь к восстановителю  $Fe^{2+}$  подбираем окислитель по принципу  $E^o$  окислителя должно быть больше  $E^o$  восстановителя:  $E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}$ . Возьмем потенциалы полуреакций в кислой среде. В этом случае больше значение  $E^o$ .

- 1. КМnO<sub>4</sub>. Из справочной таблицы: MnO<sub>4</sub> + 8H+ +  $5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+}$  + 4H<sub>2</sub>O,  $E^{o}_{o_{K-ЛЯ}}=1,507$  В. Сравниваем значение ОВ потенциалов:  $E_{o_{K-ЛЯ}}=1,507$ В >  $E_{B-ЛЯ}=0,77$  В. Значит КМnO<sub>4</sub> может окислить ионы Fe<sup>2+</sup>.
- 2.  $K_2Cr_2O_7$ . Из справочной таблицы:  $Cr_2O_7^{2^-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ ,  $E^o_{_{OK-ЛЯ}} = 1,33$  В. Сравниваем значение ОВ потенциалов:  $E_{_{OK-ЛЯ}} = 1,33$  В  $E_{_{B-ЛЯ}} = 0,77$  В. Значит  $K_2Cr_2O_7$ может окислить ионы  $Fe^{2^+}$ .
- 3. І $_2$ . Из справочной таблицы: І $_2$  + 2 $\bar{\rm e} \leftrightarrow$  2 $\Gamma$ ,  $E^{\rm o}_{\rm ок-ля} = 0,54$  В. Сравниваем значение ОВ потенциалов:  $E_{\rm ок-ля} = 0,54$  В <  $E_{\rm в-ля} = 0,77$  В. Значит І $_2$  не может окислить ионы  $Fe^{2+}$ .
- 4. NaBiO $_3$  . Из справочной таблицы: NaBiO $_3$  + 4H+ + 2 $\bar{\rm e}$  ↔ BiO $^+$  + Na $^+$  +2H $_2$ O,  $E^{o}_{_{^{\rm OK-ЛЯ}}}$  = 1,8 B. Сравниваем значение OB потенциалов:  $E_{_{^{\rm OK-ЛЯ}}}$  = 1,8 B >  $E_{_{^{\rm B-ЛЯ}}}$  = 0,77 B. Значит NaBiO $_3$  может окислить ионы Fe $^{2+}$ .

Только в случае  $I_2$  нельзя окислить ионы  $Fe^{2+}$  , т.к.  $E_{\text{ок-ля}} < E_{\text{в-ля}}$ . Правильный ответ 3.

36. Запишем процесс восстановления ионов  ${\rm Cr_2O_7}^2$  (окислитель) и значение  ${\rm E^o}_{{\rm ok-л}{\rm s}}$  :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2^{-2}} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}, \text{ E}^{\text{o}}_{\text{ok-Jig}} = 1,33 \text{ B}.$$

Теперь к окислителю  $\operatorname{Cr_2O_7}^{2-}$  подбираем восстановитель по принципу  $E^\circ$  окислителя должно быть больше  $E^\circ$  восстановителя:  $E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}$ . Если это правило соблюдается, значит реакция идет в прямом направлении. Потенциал восстановителя ищем в полуреакциях, записанных в сторону восстановления, т.е. справа налево.

- 1. КІ. Из справочной таблицы:  $I_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\Gamma$ ,  $E^o_{\text{вос-ля}} = 0,54$  В. Сравниваем значение ОВ потенциалов:  $E_{\text{ок-ля}} = 1,33$  В >  $E_{\text{в-ля}} = 0,54$  В. Значит КІ может восстановить  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ .
- 2.  $H_2C_2O_4$ . В справочной таблице ищем полуреакцию в строке «С»:  $2CO_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2C_2O_4$ ,  $E^o_{BOC-ЛЯ} = -0,49$  В.

Сравниваем значение OB потенциалов:  $E_{\text{ок-ля}} = 1{,}33B > E_{\text{в-ля}} = -0{,}49~B$ . Значит  $H_2C_2O_4$  может восстановить  $Cr_2O_7^{2-}$  до  $Cr^{3+}$ .

3.  $H_2O_2$ . В справочной таблице ищем полуреакцию в строке «О»:  $O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$  ↔  $H_2O_2$ ,  $E^o_{\text{вос-ля}} = 0,69$  В.

Сравниваем значение OB потенциалов:  $E_{\text{ок-ля}}=1{,}33B>E_{\text{в-ля}}=0{,}69~B.$  Значит  $H_2O_2$  может восстановить  $Cr_2O_7^{2-}$  до  $Cr^{3+}$ .

4. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Из справочной таблицы:

 ${
m Co}^{3+}+{
m \bar e} \leftrightarrow {
m Co}^{2+}, {
m \bar E}^{o}_{{}_{{
m BOC}\text{-}{
m JR}}}=1,\!81~{
m B}.$  Сравниваем значение ОВ потенциалов:  ${
m E}_{{}_{{
m OK}\text{-}{
m JR}}}=1,\!33~{
m B} < {
m E}_{{}_{{
m B}\text{-}{
m JR}}}=1,\!81~{
m B}.$  Значит  ${
m Co}({
m NO}_3)_2$  не может восстановить  ${
m Cr}_2{
m O_7}^{2-}$  до  ${
m Cr}^{3+}$ . *Правильный ответ 4*.

- 37. Оценим возможность протекания каждой реакции.
- 1. В реакции  $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$  определим окислитель и восстановитель. Выпишем для них из таблицы стандартные электродные потенциалы. Для восстановителя надо посмотреть такую же полуреакцию, записанную в сторону восстановления.

 $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ ,  $KMnO_4 - o$ к-ль,  $E^o_{o$ к-ля  $} = 1,507$  В.  $SO_3^{2^-} + H_2O - 2\bar{e} \leftrightarrow SO_4^{2^-} + 2H^+$ ,  $Na_2SO_3 - в$ осстановитель,  $E^o_{вос-ля} = E^o_{SO42-/SO32-} = 0,17$  В

 $E_{\mbox{\tiny OK-ЛЯ}} > E_{\mbox{\tiny B-ЛЯ}},$  следовательно, реакция пойдет в прямом направлении.

2. В реакции  $MnO_2 + KOH + Na_2SO_4 \rightarrow KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O$  определим окислитель и восстановитель. Выпишем для них из таблицы стандартные электродные потенциалы.

 $SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$ ,  $Na_2SO_4 - o\kappa$ -ль  $E^o_{o\kappa$ -ля = -0,93 B  $MnO_2 + 4OH^- - 3\bar{e} \rightarrow MnO_4^- + 2H_2O MnO_2 - вос-ль <math>E^o_{boc-ля} = 0,588$  В

 $E_{\text{ок-ля}} < E_{\text{в-ля}}$ , следовательно, реакция пойдет в обратном направлении, в прямом направлении она протекать не будет.

3. В реакции  $KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$  определим окислитель и восстановитель. Выпишем для них из таблицы стандартные электродные потенциалы.

 $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ ,  $KMnO_4 - o\kappa$ -тель,  $E^o_{o\kappa$ -ля = 1,507B.  $2Cl^- - 2\bar{e} \leftrightarrow Cl_2$ ,  $Cl_2 - восстановитель, <math>E^o_{Cl_2/2Cl_-} = 1,35$  B.

 $E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}$ , следовательно, реакция пойдет в прямом направнии. Из представленных реакций невозможна в прямом направлении только вторая. *Правильный ответ 2*.

38. 1. В реакции  $Cu + HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2$  определим окислитель и восстановитель. Выпишем для них из таблицы стандартные электродные потенциалы

$$Cu^{o} - 2e \rightarrow Cu^{2+}$$
,  $Cu^{o}$  - восстановитель,  $E^{o}_{\text{вос-ля}} = 0,34 \text{ B}$ 

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$
,  $HCl -$ окислитель,  $E^{o}_{o_{K-ЛЯ}} = 0$  В

 $E_{\text{ок-ля}} < E_{\text{в-ля}}$ , следовательно, реакция пойдет в обратном направлении, в прямом направлении она протекать не будет.

2. В реакции  $H_2SO_4 + HBr \rightarrow H_2S + Br_2 + H_2O$  определим окислитель и восстановитель. Выпишем для них из таблицы стандартные электродные потенциалы.

$$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \leftrightarrow H_2S + 4H_2O$$
,  $H_2SO_4 - \text{ок-ль } E^{\text{о}}_{\text{ок-ля}} = 0,308 \text{ B}$   $2Br^- - 2\bar{e} \leftrightarrow Br_2$ ,  $Br_2 - \text{восстановитель}$ ,  $E^{\text{o}}_{\text{Br2}/2Br^-} = 1,05 \text{ B}$ .

 $E_{\text{ок-ля}} < E_{\text{в-ля}}$ , следовательно, реакция пойдет в обратном направлении, в прямом направлении она протекать не будет.

3. В реакции  $PbO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + PbCl_2 + H_2O$  определим окислитель и восстановитель. Выпишем для них из таблицы стандартные электродные потенциалы.

$$PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$
,  $PbO_2 - o\kappa$ -ль  $E^o_{o\kappa$ -ля =1,455B  $2Cl^- - 2\bar{e} \leftrightarrow Cl_2$ ,  $Cl_2 - восстановитель$ ,  $E^o_{Cl_2/2Cl_-} = 1,35$  B.

 $E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}$ , следовательно, реакция пойдет в прямом направлении. *Правильный ответ 3*.

39. Если привести в контакт две системы, то система с большим значением  $E^{o}$  будет являться окислителем по отношению к другой.  $E^{o}$  первой системы больше, она — окислитель, полуреакция пойдет в сторону восстановления (присоединения электронов). Другая система с меньшим значением  $E^{o}$  — восстановитель, по-

луреакация пойдет в сторону окисления (отдачи электронов). Вторую полуреакцию переписываем справа налево (в сторону окисления).

$$2HNO_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow N_2 + 4 H_2O$$
   
  $H_2O_2 - 2\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H^+$    
  $1$  Вос-ние  $3$  ок-ние

$$\overline{2HNO_2 + 3H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow N_2 + 4H_2O} + 3O_2 + 6H^+$$
 Сокращаем подобные ионы  $2HNO_2 + 3H_2O_2 \rightarrow N_2 + 4H_2O + 3O_2$  Правильный ответ 1.

40. Если привести в контакт две системы, то система с большим значением Е° будет являться окислителем по отношению к другой. Е° второй системы больше, значит она окислитель, полуреакция пойдет в сторону восстановления (присоединения электронов), т.е. справа налево. Первая система с меньшим потенциалом — восстановитель. Полуреакция пойдет в сторону окисления (отдачи электронов), т.е. слева направо. Поэтому переписываем первую реакцию в сторону окисления.

$$S + 3H_2O - 4\bar{e} \rightarrow H_2SO_3 + 4H^+$$
 1 Ок-ние  $HBrO + H^+ + 2\bar{e} \rightarrow Br + H_2O$  2 вос-ние

S + 3H<sub>2</sub>O +2HBrO + 2H $^+$   $\rightarrow$  H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 4H $^+$  + 2Br $^-$  + 2H<sub>2</sub>O Сокращаем подобные ионы водорода и молекулы воды S +2HBrO + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 2HBr Правильный ответ 3.

# ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ

Выберите один правильный ответ

## Тема I «Виды концентраций. Закон эквивалентов»

РЕАКЦИИ Н ЗНАЧЕНИЕ	ВИВАЛЕНТНОСТИ I <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NaOH→	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +	2H <sub>2</sub> O ИМЕЕТ
1) 1	2) 2	3) 1/2	4) 1/3
	МАССА ЭКВИВА КИСЛОТЫ РАВНА 2) 30		Г/МОЛЬ ЭКВ 4) 60
, ,	МЕРЕНИЯ МОЛЯ.		4)
1) г/мл	2) моль/л 3) м	ИОЛЬ∕КГ ∠	4) моль экв/л
	КОНЦЕНТРАЦИЯ ЛЮКОЗЫ И 720 Г		
1) 0,139	2) 7,2 3	0,025	4) 0,0025
	ОВЛЕНИЯ 0,5Л НЕОБХОДИМА		
1) 0,02	2) 0,0053	3) 5,3	4) 0,56
ТЕЛЯ В 40г Б ω=20% COOT	ТВОРЕННОГО ВЕ ВОДНОГО РАСТВО ВЕТСТВЕННО РА г 2) 8г, 32г 3	ЭРА ХЛОРИ ВНЫ	ІДА НАТРИЯ С
	ОВЛЕНИЯ 1л ИЗО		
	9% И p=1г/мл	неоьході	MMACCA
ХЛОРИДА Н. 1) 90г	АТРИЯ 2) 900г	3) 0,9г	4) 9r

8. МОЛЯРНАЯ КОН	,					
ЭКВ/Л 1Л РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО 24,5Г СЕРНОЙ						
КИСЛОТЫ, СОСТАВЛЯЕТ						
1) 0,5		3) 2	4) 4			
9. НА НЕЙТРАЛИЗ	АЦИЮ 8	МЛ РАСТ	ГВОРА			
ПОТРЕБОВАЛОС						
			ЭКВИВАЛЕН-			
ΤΑ ΡΑСΤΒΟΡΑ Γ						
1) 4	2) 0,25	3) 0,04	4) 16			
10. ДЛЯ ПОЛНОГО	ОСАЖДЕНИ	ІЯ ВСЕГО	СЕРЕБРА ИЗ			
PACTBOPA, COL	<b>ІЕРЖАЩЕГО</b>	3,4 Г НИТР	АТА СЕРЕБРА			
НЕОБХОДИМ ОН	БЪЕМ РАСТВ	ОРА ХЛОРИ	ДА НАТРИЯ С			
$C^{9}_{(NaCl)} = 0,16$ моль	экв/л В МЛ					
1) 0,25	2) 125	3) 4	4) 0,5			
11. ОБЪЕМ В МЛ 0,1						
ПРИ РАЗБАВЛЕ	НИИ 10 МЛ	концентр:	ИРОВАННОГО			
РАСТВОРА ЭТО	Й ЖЕ КИСЛО	ТЫ С ω=18	% И $\rho = 1,082$			
$\Gamma/$ <b>М</b> Л			•			
1) 533,5	2) 1,874	3) 1874	4) 0,5335			
, .	,	•	, .			
Т	И "Тотьког					
1 en	ма II «Термоді	инамика»				
1. ЗАКРЫТАЯ СИСТЕМА						
1) не обменивает		inar aparaŭ	ии моссой ии			
т) не ооменивает	ся с окружан	ощей средои	пи массои, ни			

- энергией
- 2) тело или группу тел, отделенных от окружающей среды физической или воображаемой границей
- 3) обменивается с окружающей средой и массой, и энергией
- 4) обменивается с окружающей средой только энергией

#### 2. ФОРМУЛИРОВКА ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНА-МИКИ

1) тепловой эффект реакции равен сумме изменения внутренней энергии и совершенной работы

- тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме или давлении, не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы
- 3) в изолированной системе самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения энтропии
- 4) скорость реакции прямо пропорциональна концентрациям реагентов
- 3. «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ НЕ ЗАВИСИТ ОТ ТОГО, ПО КАКОМУ ПУТИ ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ ПРЕВРАЩЕНИЕ, А ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ЛИШЬ НАЧАЛЬНЫМ И КОНЕЧНЫМ СОСТОЯНИЕМ СИСТЕМЫ». ЭТО ФОРМУЛИРОВКА
  - 1) правила Вант-Гоффа
  - 2) закона Гесса
  - 3) 1 закона термодинамики
  - 4) II закона термодинамики
- 4. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ  $P_2O_5$  СООТВЕТСТВУЕТ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ
  - 1)  $2P + 5/2O_2 = P_2O_5$
  - 2)  $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$
  - 3)  $P + 5/4O_2 = \frac{1}{2} P_2O_5$
  - 4)  $P_2O_5 = 2P + 5/2O_2$
- 5. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ СГОРАНИЯ  $CH_3OH$  СООТВЕТСТВУЕТ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ
  - 1)  $CH_3OH + O_2 = HCOOH + 4H_2O$
  - 2)  $2CH_3OH + 3O_2 = 2CO_2 + 4H_2O$
  - 3)  $CH_3OH + 3/2O_2 = CO_2 + 2H_2O$
  - 4)  $C + 2H_2 + \frac{1}{2} O_2 = CH_3OH$
- - 1) -483,6 кДж/моль;
  - 2) +483,6 кДж/моль;
  - 3) -241,8 кДж/моль;
  - 4) +241,8 кДж/моль.

- 7. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ВИД ВТОРОГО СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА
  - 1)  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
  - 2)  $\Delta H^{o}_{peakции} = \sum \Delta H^{o}_{f(прод.)} \sum \Delta H^{o}_{f(иcx. B-B)}$
  - 3)  $\Delta H_{f}^{o} = -\Delta H_{pasn.}^{o}$
  - 4)  $\Delta H^{o}_{peakiliu} = \sum \Delta H^{o}_{crop,(\mu cx. B-B)} \sum \Delta H^{o}_{crop,(\pi pog.)}$
- 8. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ 1 ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ
  - 1) самопроизвольному протеканию реакции способствует увеличение беспорядка
  - 2) самопроизвольному протеканию реакции способствует уменьшение энергии
  - 3) самопроизвольному протеканию реакции способствует уменьшение беспорядка
  - 4) самопроизвольному протеканию реакции способствует увеличение энергии
- 9. ФОРМУЛА, ПО КОТОРОЙ НЕЛЬЗЯ РАССЧИТАТЬ  $\Delta G$ РЕАКЦИИ:
  - 1)  $\Delta G^{o} + RT ln K_{p}$
  - 2)  $\frac{Q}{T_2} \frac{Q}{T_1}$ ;
  - 3) ΔH TΔS
  - 4)  $\sum \Delta G^{o}_{f \text{ прод.}} \sum \Delta G^{o}_{f \text{ исх. в-в}}$
- 10. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ ВЕЩЕСТВА
  - кДж;
- 2) кДж/моль
- 1) кДж; 2) кДж/м 3) Дж/моль·К 4) Дж/К
- 11. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ U
  - 1) общая энергия расширенной системы
  - 2) суммарный запас потенциальной и кинетической энергии электронов, ядер и других частиц
  - 3) мера беспорядка или вероятности состояния системы
  - 4) функция состояния, отражающая влияние двух тенденций энергетической и статистической

# 12. $\Delta H < 0, \ \Delta S > 0. \ ВОЗМОЖНО \ САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ ПРИ$

- 1) при любой температуре
- 2) при высокой температуре
- 3) при низкой температуре
- 4) реакция невозможна ни при каких температурах

# 13. ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРЫ СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСИЯ

- 1)  $\Delta G^{o} = \Delta H^{o}$   $T\Delta S^{o}$ , где  $\Delta G \neq 0$
- 2)  $\Delta H^{o} = T \Delta S^{o}$
- 3) pV = vRT
- 4) S = Q/T

### 14. ВОЗМОЖНО ЛИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕ-СИЕ В СИСТЕМЕ $N_{2(\Gamma)} + 2O_{2(\Gamma)} = 2NO_{2(\Gamma)}; \Delta H > 0$

- 1) невозможно, т.к. энтальпийный и энтропийный факторы вызывают прямую реакцию
- 2) невозможно, т.к. энтальпийный и энтропийный факторы вызывают обратную реакцию
- 3) возможно, т.к. энтальпийный и энтропийный факторы действуют в разных направлениях

#### 15. ДЛЯ КАКОЙ ВЕЛИЧИНЫ НЕЛЬЗЯ ОПРЕДЕЛИТЬ АБСОЛЮТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ:

- 1) энтропия
- 2) внутренняя энергия
- 3) температура
- 4) концентрация

## Тема III «Химическая кинетика. Химическое равновесие»

### 1. СКОРОСТЬЮ ГОМОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НАЗЫВАЕТСЯ:

1) промежуток времени, за которое происходит полное превращение исходных веществ в продукты реакции

- 2) число элементарных актов химической реакции, происходящих в ед. времени в единице объема
- 3) время, в течение которого превращается половина взятого количества вещества
- 2. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭТО:
  - 1) энергия, необходимая для отрыва электрона от атома
  - 2) избыточная, по сравнению со средней энергией молекул, необходимая для химического взаимодействия между ними
  - 3) энергия, выделяющаяся (или поглощающаяся) при разложении 1 моль вещества.
- 3. ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ В 10 РАЗ, СКОРОСТЬ ПРЯМОЙ РЕАКЦИИ  $H_{2(r)} + Cl_{2(r)} \leftrightarrow 2HCl_{(r)}$ УВЕЛИЧИТСЯ В РАЗ 1)10 2) 20 3)100 4) 50
- 4. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС ДЛЯ РЕАКЦИИ:  $BaCO_{3\kappa} = BaO_{\kappa} + CO_{2\kappa}$

1) 
$$\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{C}_{CO_2}$$
 2)  $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{p}_{CO_2}$   
3)  $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{C}_{BaCO_3}$  4)  $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k}$ 

- 5. ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ H<sub>2</sub> В 2 РАЗА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ  $3H_{2r} + N_{2r} = 2NH_{3r}$ 
  - 1) уменьшится в 2 раза
  - 2) увеличится в 2 раза
  - 3) уменьшится в 8 раз;
  - 4) увеличится в 8 раз
- 6. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ РАВЕН 2. СКО-РОСТЬ РЕАКЦИИ ВОЗРОСЛА В 8 РАЗ. ТЕМПЕРАТУРУ **УВЕЛИЧИЛИ** 
  - 3) на 27° 4) на 3° 1) на 30° 2) на 9°

- 7. ДАВЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ УМЕНЬШИЛИ В 2 РАЗА . СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ  $2SO_{2r} + O_{2r} = 2SO_{3*r}$ 
  - 1) увеличится в 4 раза
  - 2) уменьшится в 16 раз
  - 3) уменьшится в 8 раз
  - 4) увеличится в раз
- 8. УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{aKT}}{RT}}$$

- 2)  $E_{akt} = \Delta H$
- 3)  $V = k \cdot C$
- 4)  $V = \frac{dC}{dt}$
- 9. КОНЦЕНТРАЦИЯ ВЕЩЕСТВА А 0,1 МОЛЬ/Л. КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ 2A  $_{\Gamma}$  + B  $_{K}$   $\rightarrow$  A $_{2}$ B  $_{KP}$ РАВНА 0,15 Л/МОЛЬ. СКОРОСТЬ ДАННОЙ РЕАКЦИИ PABHA
  - 1) 0.025 2) 0.1
- 3) 0,0015 4) 0,01
- 10. ПРИ 30°С РЕАКЦИЯ ЗАКАНЧИВАЕТСЯ ЗА 8 МИН, А ПРИ 70  $^{\rm O}$ C - 3A 0,5МИН. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЭТОЙ РЕАКЦИИ РАВЕН
  - 1) 5

- 2) 2
- 3)3
- 4) 4

#### 11. ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЕМ НАЗЫВАЕТСЯ

- 1) динамическое равновесие, когда скорости прямой и обратной реакции равны, вследствие чего не меняются со временем концентрации реагирующих веществ
- 2) состояние системы, когда продукты реакции не взаимодействуют друг с другом при тех же условиях, в которых они получены
- 3) состояние системы, в которой концентрации реагирующих веществ меняются со временем
- 4) состояние системы, в которой протекает необратимая химическая реакция

1) 2) 3)		$\Delta H^{o} < 0$ $\Delta H^{o} > 0$	$\Delta S^{o} > 0$	ОВЕСИЯ
	2)		СО <sub>2</sub> во	АВНОВЕСИЕ
	2)		ЕСИЯ	РЕАКЦИИ
	СНОВНЫЕ СОСТОЯНИЕ X 1) температур 2) давление 3) катализатор 4) температур давление	ИМИЧЕСКОГ( a		1Я
P 0	АКЦИЯ ПРОТІ АВНОВЕСНЫІ ,45; [B <sub>2</sub> ] = 0,2; AВНА	Е КОНЦЕНТРА	АЦИИ (В МОЈ	$\Pi$ Ь/ $\Pi$ ): $[A_2] =$
1)	1	2) 3,33	3) 0,3	4) 0,1
П Р	РНСТАНТА РА ІРИ ПАРЦИА ЕАКЦИИ Р <sub>І2</sub> =	ЛЬНЫХ ДАЕ	влениях уч	ІАСТНИКОВ
P 1)	ABHA 2;	2) 5;	3) 1;	4) 8.

#### 18. ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $CO_{(\Gamma)} + 2H_{2(\Gamma)} \leftrightarrow CH_3OH_{(\Gamma)}$ , $\Delta H < 0$ 1) увеличивается выход продуктов 2) состояние равновесия меняется неоднозначно 3) состояние равновесия не изменяется 4) уменьшается выход продуктов ПРИВЕДЕТ 19. УМЕНЬШЕНИЕ ОБЪЕМА СОСУДА СМЕШЕНИЮ РАВНОВЕСИЯ $\mathbf{R}$ TOM НАПРАВЛЕНИИ, ЧТО И ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В РЕАКЦИИ 1) $N_{2(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2NO$ , $\Delta H > 0$ 2) $Fe_2O_{3(\kappa)} + 3H_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2Fe_{(\kappa)} + 3H_2O_{(\Pi ap)}$ , $\Delta H > 0$ 3) $2CO_{(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2CO_{2(r)}$ ; $\Delta H < 0$ 4) $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)} + H_{2(r)}, \Delta H < 0$

К

ЖЕ

#### 20. УВЕЛИЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЫЗЫВАЕТ СМЕЩЕНИЕ СТОРОНУ РАВНОВЕСИЯ В РЕАКЦИИ

- 1) экзотермической
- 2)адиабатической
- 3) эндотермической
- 4) изотермической

#### Tema IV «Свойства растворов электролитов»

- 1. К СЛАБЫМ ЭЛЕКТРОЛИТАМ ОТНОСЯТСЯ
  - 1) ацетат натрия
  - 2) гидрокарбонат калия
  - 3) угольная кислота
  - 4) гидроксид натрия
- 2. СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА В РАСТВОРЕ НЕ ЗАВИСИТ ОТ
  - 1) концентрации электролита
  - 2) температуры

- 3) наличия одноименных ионов
- 4) массы раствора
- 3. В ВОДНЫЙ РАСТВОР СЕРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ДОБАВИЛИ НЕКОТОРУЮ МАССУ СУЛЬФИЛА КАЛИЯ. ЭТО ПРИВЕДЕТ К
  - 1) увеличению  $C_{H^{+}}$
  - 2) уменьшению степени диссоциации
  - 3) уменьшению С
  - 4) увеличению константы ионизации H<sub>2</sub>S.
- 4.  $pOH = -\lg C_{OH^-}$ . ЭТО ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА
  - 1) водородного показателя
  - степени ионизации
  - 3) константы ионизации
  - 4) гидроксильного показателя
- 5. НАИБОЛЕЕ КИСЛОЙ ЯВЛЯЕТСЯ СРЕДА

  - 1) pH = 3 2) pOH = 13

  - 3) pH = 4 4) pOH = 2
- 6. КОНЦЕНТРАЦИЯ  $C_{_{\mathbf{H}^{+}}}$  в 0,1 М РАСТВОРЕ НСООН ( $\alpha=4,2$ 
  - %) СОСТАВЛЯЕТ:

  - 1)  $4.2 \cdot 10^{-1}$  2)  $2.3 \cdot 10^{-2}$
  - 3)  $4.2 \cdot 10^{-3}$  4) 2.38
- 7. Для 0,1 М РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ СПРАВЕДЛИВО СООТНОШЕНИЕ
  - 1)  $pH_{(CH_2COOH)} > pH_{(HCI)}$
  - 2)  $pH_{(CH_3COOH)} = pH_{(HCl)}$
  - 3)  $pH_{(CH_3COOH)} < pH_{(HCI)}$
  - 4)  $pOH_{(CH_3COOH)} > pOH_{(HCl)}$

- 8. ПРИ РАЗВЕДЕНИИ РАСТВОРА ГИДРАТА АММИАКА В 1000 РАЗ ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ
  - 1) увеличится на 3 единицы
  - 2) уменьшится на 3 единицы
  - 3) увеличится на 1,5 единицы
  - 4) уменьшится на 1,5 единицы
- 9. ИОННАЯ СИЛА 0,1 М РАСТВОРА, КАКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ВЫШЕ
  - 1) KC1
  - 2) CaCl<sub>2</sub>;
  - 3) NaNO<sub>3</sub>;
  - 4) A1C1<sub>3</sub>.
- 10. В РАСТВОРАХ  ${
  m K}_2{
  m SO}_4$  и  ${
  m MgCl}_2$  ОДИНАКОВОЙ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
  - 1)  $f_{Mg^{2+}} > f_{K^+}$
  - 2)  $f_{K^{+}} \approx f_{Cl^{-}}$
  - 3)  $f_{SO_4^{2-}} \approx f_{Cl^{-}}$
  - 4)  $f_{Mg^{2+}} \approx f_{K^{+}}$

#### Тема V «Буферные системы»

- 1. К БУФЕРНЫМ СИСТЕМАМ ПЕРВОГО ТИПА ОТНОСИТСЯ:
  - 1) аммиачная
  - 2) анилиновая
  - 3) фосфатная
  - 4) пиридиновая
- 2. БУФЕРНЫЕ СВОЙСТВА МОЖЕТ ПРОЯВЛЯТЬ СМЕСЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
  - 1) KC1, HC1
  - 2) CH<sub>3</sub>COOK, CH<sub>3</sub>COONa

3) NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; 4) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3. В ФОСФАТНОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ РОЛЬ ПРОТОЛИТИЧЕСКОГО ОСНОВАНИЯ ВЫПОЛНЯЕТ
1) $H_3PO_4$
2) Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
3) $NaH_2PO_4$
4) $Na_3PO_4$
4. ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ПОСТОРОННЕГО СИЛЬНОГО ОСНОВАНИЯ К АММИАЧНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ПРОТЕКАЕТ ПРОЦЕСС  1) $H_3O^+ + NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + 2H_2O$ 2) $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H^+$ 3) $NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$ 4) $NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O$
5. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ГИДРОКАРБОНАТНОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ РАВНЫХ ОБЪЕМОВ 0,01 М РАСТВОРА NaHCO $_3$ и 0,1 М РАСТВОРА $_2$ СО $_3$ ( $pK_{H_2CO_3} = 6,35$ ) РАВЕН
1) 5,35 2) 6,35 3) 7,35 4) 8,75 6. рН ОКСИГЕМОГЛОБИНОВОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ,
6. рН ОКСИГЕМОГЛОБИНОВОЙ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ,

1) 5,3 6. pH OF СОСТОЯЩЕЙ ИЗ 0,01М 500 мл ННЬО2 И 0,01 М 5 л КАЛИЕВОЙ СОЛИ ЭТОЙ КИСЛОТЫ  $pK_{HHbO_2} = 7.2$ **PABEH** 

1) 7,2

2) 8,2

3) 6.2

4) 7,8

7. К 200 МЛ ФОСФАТНОГО БУФЕРА ДОБАВИЛИ 100 МЛ 0,01 М РАСТВОРА КОН, ПРИ ЭТОМ рН ИЗМЕНИЛСЯ НА 0,5. БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ ПО ОСНОВАНИЮ В МОЛЬ ЭКВ/Л РАВНА

1) 0,01

2) 0,05

3) 0,1

4) 1

8. К 20 МЛ ГЕМОГЛОБИНОВОГО БУФЕРА ДОБАВИЛИ 2 МЛ 0,2 М РАСТВОРА НС1, ПРИ ЭТОМ рН ИЗМЕНИЛСЯ НА

0,05. БУФЕРНАЯ ЭКВ/Л	ЕМКОСТЬ	по кислот	ТЕ В МОЛЬ
1) 0,1	2) 0,2	3) 0,4	4) 4
9. ДЛЯ АММИАЧ ОБЛАДАЮЩЕЙ Боль $1) \ v_o / v_k > 1$ 3) $v_o / v_o >> 1$	ОЛЬШЕЙ EN 2) v√v	ИКОСТЬЮ ПО $r_0 < 1$	
10. ДЛЯ ГИДРОКАРЬ СОСТОЯЩЕЙ ИЗ МЛ 0,1 М РА УТВЕРЖДЕНИЕ 1) $B_{\kappa} = B_{o}$ 3) $B_{\kappa} < B_{o}$	200 мл 0,05	M PACTBOPA	Н <sub>2</sub> СО <sub>3</sub> и 100
11. ВОЗМОЖНОЕ ЗН БУФЕРНОЙ СИСТ: 1) 3 3) 2			РБОНАТНОЙ
Тема VI «Физико-х	имические (	свойства раств	воров»
1. УРАВНЕНИЕ т РАСЧЕТА ОСМО 1) электролита 3) ВМС			PACTBOPA
2. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕР ПОСТОЯННОЙ В О			Я ГАЗОВОЙ
<ol> <li>л·атм/моль·К</li> <li>л·Па/моль·К</li> </ol>		2) Па/моль·К 4) Дж/моль·К	
3. ИЗОТОНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТА С	$aSO_4 (\alpha = 90)$	%) PABEH	PACTBOPA
1) 2,8	2) 1,9	3) -0,1	4) 91

4. ПРИ ОДИНАКО				
МАКСИМАЛЬНО		ІЕСКОЕ	ДАВЛЕН	ИЕ БУДЕТ
ИМЕТЬ РАСТВО	P			
1) MgSO <sub>4</sub> 2) C	$CuSO_4$ 3) C	$aCl_2$	4) NaCl	
5. ИЗОТОНИЧЕСКИ	M PACT	BOPAM	IR N	ВЛЯЮТСЯ
РАСТВОРЫ,				
1) молярные конц	ентрации кото	рых рав	ны.	
2) осмотические д				ерному
3) осмотические д				1 3
4) моляльные кон				
·	•			
6. ГИПЕРТОНИЧЕСЬ	то оп мих	НОШЕН	ИЮ К	ЦЕЛЬНОЙ
КРОВИ ЯВЛЯЕТО	СЯ РАСТВОР			
1) NaCl $\omega = 5 \%$		$2) C_6H$	$_{12}O_6 C =$	0,3 моль/л
3) NaCl $C = 0.15$	моль/л	$4) C_6H$	$_{12}O_6$ $\omega =$	3 %
7. РАЗРУШЕНИЕ КЛ				
вытекания і				
помещении	их в гипо	отонич	ЕСКИИ	PACTBOP
НАЗЫВАЕТСЯ				
1) плазмолиз		2) лизи		
3) синерезис		4) диал	ІИЗ	
0 114 D 115 114 D 14	на пист	D ( D ( c	TD O DI ITI	енем во
8. ДАВЛЕНИЕ ПАРА	над чист	OIM PAC	IBOMII	EJIEM $P' = \frac{1}{2}$
7 кПа. ПРИ МОЛІ В РАСТВОРЕ РА	ьной доле з	JIEK I P	ОЛИТА (1	$1 = 3, \alpha = 1$
ПАРА НАД РАСТ				АВЛЕНИЯ
1) 350 Па				) 0.25 жПо
1) 550 11a	2) 0,7 KHa	3) 1,03	KIIa 4	) 0,55 KHa
9. ТЕМПЕРАТУРА	кипения	РАСТЕ	ора г	пюкозы
ПРИГОТОВЛЕНН				,
ВОДЫ, СОСТАВ.				1 1 1 11
1) 100,52 2) 101,				
1) 100,52 2) 101,	o. <i>3,77</i> ,	10	1) 70,70	
10. НАИМЕНЬШЕЕ	СНИЖЕНИЕ	ДАВЛІ	н кинз	АСЫЩЕН-

НОГО ПАРА ВОДЫ ПРОИСХОДИТ ПРИ РАСТВОРЕНИИ

- (В ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРАХ МОЛЬНЫЕ ДОЛИ ОДИНАКОВЫ)
- 1)  $C_6H_{12}O_6$  2)  $CaC1_2$  3)  $A1C1_3$  4) NaCl

#### Тема VII «Теория ПР»

- 1. УРАВНЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩЕЕ ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМОГО СОЕДИНЕНИЯ Bi(OH)<sub>3</sub>
- 1)

$$Bi(OH)_3 \rightarrow Bi^{3+} + OH^ Bi(OH)_{3(K)} \rightarrow Bi^{3+} + 3OH^-$$

3)

$$Bi(OH)_3 \rightarrow Bi^{3+} + 3OH^ Bi(OH)_{3(k)} \leftrightarrow Bi^{3+} + 3OH^-$$
 насыщ.р – р

- 2. ПР  $Ca_3(PO_4)_2$  МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ВЫРАЖЕНИЮ
- 1)  $\Pi P = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$ ; 2)  $\Pi P = [3Ca^{2+}] \cdot [2PO_4^{3-}]$ ;
- 3)  $\Pi P = 3[Ca^{2+}] + 2[PO_4^{3-}]$ ; 4)  $\Pi P = [Ca^{2+}]^3 + [PO_4^{3-}]^2$ .
- 3. ИЗВЕСТНА РАСТВОРИМОСТЬ S (моль/л) ВЕЛИЧИНА ПР Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PABHA
- 1)  $S^2$ ; 2)  $4S^3$ ; 3)  $108S^5$ ; 4)  $27S^4$ .

- 4. ПК > ПР. ЭТО УСЛОВИЕ
  - 1) растворения осадка
  - 2) образования насыщенного раствора
  - 3) образования осадка
  - 4) перехода одного осадка в другой
- 5. РАСТВОРИМОСТЬ СаСО3 В ВОДЕ В г/л.

$$\Pi P_{\text{CaCO}_3} = 4.8 \cdot 10^{-9}$$
.

- 1)  $6.9 \cdot 10^{-5}$ ; 2)  $6.9 \cdot 10^{-3}$ ; 3)  $9.6 \cdot 10^{-18}$ : 4)  $7.3 \cdot 10^{-5}$ . 6.  $C_{Cd^{2+}} = 10^{-8}$ ;  $C_{S_2} = 10^{-6}$ ;  $\Pi P_{CdS} = 7.9 \cdot 10^{-27}$ ? РАСТВОР СУЛЬФИДА КАДМИЯ БУДЕТ 1) насыщенным 2) ненасыщенным 4) концентрированным 3) пересыщенным
- 7. ПК ТРУДНОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ, КОТОРАЯ ОБРА-ЗУЕТСЯ ПРИ СМЕШИВАНИИ РАВНЫХ ОБЪЕМОВ PACTBOPA Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,04 M II PACTBOPA Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M PABHO
  - 1)  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 3)  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 4)  $4 \cdot 10^{-8}$ .
- 8. КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ  $Zn^{2+}$  (моль-ион/л) В НАСЫ-**PACTBOPE ШЕННОМ** ВОДНОМ ZnS.  $\Pi P_{ZnS} = 7,4 \cdot 10^{-27} \cdot PABHA$ 
  - 1)  $2.7 \cdot 10^{-13}$ ;

2)  $2.7 \cdot 10^{-14}$ ;

3)  $8.6 \cdot 10^{-14}$ :

- 4)  $8.6 \cdot 10^{-13}$ .
- 9. ОСАДОК AgCl НЕ РАСТВОРЯЕТСЯ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ **PACTBOPA** 
  - 1) NaOH 2) KJ 3) NH<sub>3</sub>; 4) HNO<sub>3</sub>.

- 10. СМЕЩЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО РАВНОВЕСИЯ В СТО-РОНУ РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКА ВаСО3 ПРОИЗОЙДЕТ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ РАСТВОРА
- 1)  $Pb(NO_3)_2$ ; 2) NaCl 3)  $BaCl_2$ ; 4) KJ

11. БУДЕТ ЛИ ОСАДОК СУЛЬФАТА СВИНЦА РАСТВОРЯТЬСЯ В СУЛЬФИДЕ НАТРИЯ

- 1) Het, Kp>1 3) Ла. Kp<1
- 2) Heт, Кp <1
- 3) Да, Kp<1

4) Да, Кр>1

Тема VIII «Поверхностные явления. Адсорбция»

1. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

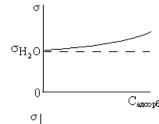
- 1) Дж/ $M^2$
- 2)  $H/M^{2}$
- $3) \text{ моль/м}^2$ 
  - 4) моль/кг

2. ВЕЛИЧИНА ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ В УРАВ-НЕНИИ АДСОРБЦИИ ГИББСА

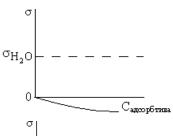
- 1)  $-\frac{d\sigma}{dC}$  2)  $d\sigma \cdot \frac{C}{RT}$  3)  $-\frac{d\sigma}{RT}$  4)  $-\frac{C}{dC}$

3. АДСОРБЦИИ ПАВ СООТВЕТСТВУЕТ ИЗОТЕРМА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ о

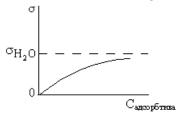
1)



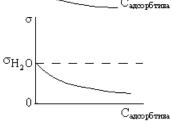
2)



3)



4)



4. ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ПИАВ В ВОДУ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) не изменяется
- 4) становится равным нулю

- 5. ПОВЫШЕННОМУ ПО СРАВНЕНИЮ С НОРМОЙ СОДЕРЖАНИЮ СОЛЕЙ ЖЕЛЧНОЙ КИСЛОТЫ В МОЧЕ ( $\sigma_{\text{мочи}}$  в норме 57-68 эрг/см²) СООТВЕТСТВУЕТ ЗНАЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В МОЧЕ (эрг/см²) 1. 50 2. 60 3. 70 4. 80
- 6. ВЕЛИЧИНА АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ РАССЧИТЫВАЕТСЯ ПО УРАВНЕНИЮ

1) mg = 
$$\sigma \cdot 2\pi r$$
 2)  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C + B}$   
3)  $\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$  4)  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P + B}$ 

- 7. НЕБОЛЬШОЕ ИЗМЕНЕНИЕ, КАКОГО ИЗ ФАКТОРОВ НАИБОЛЕЕ СИЛЬНО ВЛИЯЕТ НА  $\sigma$  ВОДЫ:
  - 1) добавка ПАВ

2) добавка ПИАВ

3) давление газа

- 4) температура
- 8. ИЛЛЮСТРИРУЕТ ПРАВИЛО ПАНЕТА-ФАЯНСА ДЛЯ ТВЕРДОГО АДСОРБЕНТА MnS CXEMA

9. ПАРА «РАСТВОРИТЕЛЬ + АДСОРБЕНТ», НЕОБХОДИ-МЫЕ ДЛЯ ПОЛНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ТВЕРДЫХ ДИФИЛЬНОГО ( ♂ ) И ПОЛЯРНОГО (o) ВЕЩЕСТВ (РАСТВОРИТЕЛЬ РАСТВОРЯЕТ ОБА ВЕЩЕСТВА, А НА ТВЕРДОМ АДСОРБЕНТЕ ПОЛНОСТЬЮ АДСОРБИ-РУЕТСЯ ТОЛЬКО ОДНО ИЗ НИХ)

1)	ŒÐ.	мел
-,	· · · ·	TATOUT

3) ↓, мел

- 4) 🔘, мел
- 10. ВЕЛИЧИНА АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО АДСОРБЕНТА
  - 1) берется в справочных таблицах
  - 2) рассчитывается по уравнению Лэнгмюра:  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{C+B}$
  - 3) рассчитывается по уравнению Гиббса:  $\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$
  - 4) рассчитывается по уравнению: mg =  $\sigma \cdot 2\pi r$

#### Тема IX «Дисперсные системы»

- 1. ХАРАКТЕРНЫМ ПРИЗНАКОМ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ЯВЛЯЕТСЯ
  - 1) гомогенность
- 2) постоянсто состава
- 3) устойчивость
- 4) наличие дисперсной фазы

и дисперсионной среды

- 2. ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМОЙ, В КОТОРОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ ВЫСТУПАЕТ ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО, А ДИСПЕР-СИОННОЙ СРЕДОЙ ЖИДКОСТЬ ЯВЛЯЕТСЯ
  - 1) суспензией

2)аэрозоль

3) пена

- 4) эмульсией
- 3. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ, В КОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЬ (ВОДА) ВЗАИМОДЕЙСТВУЕТ С ЯДРАМИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ, НАЗЫВАЮТСЯ
  - 1) гидрогенными

2) гидрофобными

3) гидрофильными

- 4) гетерогенными
- 4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ, ОСНОВАННЫЕ НА ОБЪЕДИНЕНИИ БОЛЕЕ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ В БОЛЕЕ КРУПНЫЕ, НАЗЫВАЮТСЯ

	<ol> <li>конденсационными</li> <li>дисперсионными</li> </ol>	2) адсорбцион 4) гидролитиче	
5.	ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ВОДЫ К О ЙОДА ОБРАЗУЕТСЯ		
	1) эмульсия 3) раствор НМС	<ul><li>2) раствор ВМ</li><li>4) золь или сус</li></ul>	
	5) pactrop fivic	4) золь или сус	пензия
6.	КОЛЛОИДНАЯ ЧАСТИЦА, ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАСТВОІ ИЗБЫТКОМ ХЛОРИДА БАРИЯ	ПОЛУЧЕНЬ РА СЕРНОЙ К	
	1) заряжена отрицательно	2) заряжена по	
	3) не имеет заряда	4) имеет части	
		отрицательный	й заряд
7.	ДЛЯ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА Ж ГИДРОЛИЗОМ ЕГО ХЛОРИД ЛЯЮЩИМИ ЯВЛЯЮТСЯ ИОНІ	А, ПОТЕНЦИ Ы	АЛОПРЕДЕ-
	1)H <sup>+</sup> 2)Cl <sup>-</sup>	$3)\text{Fe}^{3+}$	4)OCl
8.	В КОЛЛОИДНОЙ ЧАСТИЦЕ, ДЕЙСТВИИ НА РАСТВОР ИЗБЫТКОМ РАСТВОРА ПОТЕНЦИАЛОПРЕДЕЛЯЮЩИ $1)$ А $\mathrm{g}^+$ $2)$ $\Gamma$	НИТРАТА ЙОДИДА	СЕРЕБРА НАТРИЯ,
9.	ПРИ СЛИВАНИИ РАВНЫ РАСТВОРА НИТРАТА БАРИ. СУЛЬФАТА КАЛИЯ ДИФФУЗ БУДЕТ ОБРАЗОВАН ИОНАМИ 1)Ва <sup>2+</sup> 2)SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Я И 0,002М	РАСТВОРА МИЦЕЛЛЫ
10	, , ,	,	4)NO <sub>3</sub>
10.	КОЛЛОИДНАЯ ЧАСТИЦА, ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИЗБЫТКА	ОБРАЗУЮЩ <i>Е</i> А. КАВЕОНАТ.	ЛЯСЯ ПРИ О Выпача
	НИТРАТОМ БАРИЯ В ЭЛЕКТРІ	A KALDOHATA	А КАЛИИ С ПЕ
	1) перемещается к отрицательном		AL.
	2) остается неподвижной	ту электроду	
	3) перемещается к положительно	му электролу	
	4) совершает колебательные двих		
	,г		

11.	С УМЕНЬШЕНИЕМ ЗАРЯДА РУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ 1) не изменяется 3) изменяется неоднозначно	A ИОНОВ ИХ КО 2) увеличи 4) уменьша	вается
12.	КОАГУЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙ ПОЛУЧЕННЫЙ ПО ДАНІ ОКАЗЫВАТЬ Ва $Cl_{2(избыток)}$ + $Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3$ 1) катионы электролита 2) катионы и анионы одновреме 3) анионы электролита 4) нейтральные молекулы	+ 2NaCl	ЗОЛЬ, БУДУТ
13.	ПРОЦЕСС СИНЕРЕЗИСА ЭТС 1) старение геля 3) разжижение геля	2) высаливание гел 4) омоложение гел	
	Тема X «Комплексн	ые соединения»	
1.	СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ Pt +4	4, ЗАРЯД КОМПЛЕІ	КСНОГО
	ИОНА $\left[PtCl_4(OH)_2\right]^x$ РАВ	BEH	
	1) 1- 2) 4+	3) 2-	4) 3-
2.	СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ КОМ КОМПЛЕКСНОМ СОЕДИНЕН		
3.	РАВНА $1) + 2$ $2) + 3$ КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛ СОЕДИНЕНИИ $Na_2[Pt(OH)_2(1)]$ $1)$ $1$ $2$ $1$ $2$ $2$	О ЦЕНТРАЛЬНОГО Я В КОМПЛЕ	+1 ИОНА — ЕКСНОМ
4.	ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ Д ДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО КО РАВНО 6 МОЖНО ПОЛУЧИТ	МПЛЕКСООБРАЗО	

- 1)  $Na[Fe(SCN)_{4}]$ 2)  $Na_3[Fe(SCN)_6]$ 3)  $Fe[Na(SCN)_{\Lambda}]$ 4)  $Fe_5[Na(SCN)_6]_2$ 5. ПРИРОДА СВЯЗИ МЕЖДУ КОМПЛЕКСНЫМ ИОНОМ И ИОНАМИ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ 1) ковалентная полярная связь ионная связь 4. ковалентная неполярная 3) водородная связь
- СОЕДИНЕНИЯ БАРИЙ 6. ФОРМУЛА КОМПЛЕКСНОГО ТЕТРАРОДОНИДОДИАММИНХРОМАТ (+3)

связь

- 1)  $Ba[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$  2)  $Ba[Cr(CN)_4(NH_3)_2]$
- 3)  $Ba[Cr(CN)_{4}(NH_{2})_{2}]_{2}$  4)  $Ba[Cr(SCN)_{4}(NH_{2})_{2}]_{2}$
- 7. НАЗВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ  $Ca[Al(OH)_5H_5O]$ 
  - 1) алюминийаквапентагидроксо кальций (+2)
  - 2) кальция пентагидроксоакваалюминат (+3)
  - 3) кальция аквапентагидроксоалюминат
  - 4) кальций гидроксоакваалюминий (+3)
- 8. ФОРМУЛА И ТИП КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗ СЛЕДУЮЩИХ ЧАСТИЦ  $Co^{3+}$   $CN^{-}$   $Na^{+}$  КООРДИНА-ЦИОННОЕ ЧИСЛО РАВНО 6
  - 1)  $Na_4[Co(CN)_6]$ анионное, ацидокомплекс, моноядерное
  - 2)  $Co[Na(CN)_A]$  катионное, ацидокомплекс, моноядерное
  - 3)  $Na_3[Co(CN)_6]$  анионное, ацидокомплекс, моноядерное
  - 4)  $Na_{4}[Co(CN)_{\epsilon}]$ катионное, цианокомплекс, полиядерное
- 9. УРАВНЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ ИОНА  $[Zn(OH)_A]^{2-}$ ПО третьей ступени
  - 1)  $[ZnOH]^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + OH^-$
  - 2)  $\left[Zn(OH)_{4}\right]^{2-} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4OH^{-}$

	3) $\left[ Zn(OH) \right]_4$	$^{2-} \leftrightarrow  Zn(C) $	$(OH)_3 + OH$	_	
	$4) \left[ Zn(OH)_2 \right]$	$^{0} \leftrightarrow [ZnOH]$	$[I]^+ + OH^-$		
10.	СТЕПЕНЬ, В ЛИГАНДА НЕСТОЙКОСТИ	В ВЫ	РАЖЕНИИ	КОНС	РАЦИЯ ТАНТЫ
	1) 1	2) 2	3) 4		4) 6
		Тема Х	(«OBP»		
1.	СТЕПЕНЬ ОКИ СОЕДИНЕНИИ	ІСЛЕНИЯ	ВИСМУТА	PABHA	+5 B
	1) BiONO <sub>3</sub>	2) NaBiO <sub>3</sub>	3) Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4) S	$r(BiO_2)_2$
2.	ТОЛЬКО ОКИСЛ	ІИТЕЛЕМ І	МОЖЕТ БЫТ	ГЬ	
	1) HI	2) I <sub>2</sub>	3) HIO <sub>3</sub>	4) H	$IO_4$
3.	СВОЙСТВА МО	ЖЕТ ПРОЯ		динение	
	1) Na <sub>2</sub> S	2) KI	3) SO <sub>2</sub>	4) K	$MnO_4$
4.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + KIC ЯВЛЯЮТСЯ 1) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – оки 2) KIO <sub>3</sub> – оки	$ ho_3 + H_2SO$ ислитель, К слитель, Na	$_4$ $\rightarrow$ $I_2$ + $Na_2$ $IO_3$ - $BOCCTAH$ $I_2SO_3$ - $BOCCTAH$	SO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> S повитель ановитель	,
	3) Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> – o 4) Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> – o				
5.	ГИП РЕАКЦИИ	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	112504 5000	i di i obii i obii	
	NaI + NaIO <sub>3</sub> + H 1) внутримоло 2) межмолеку 3) диспропоря	екулярная улярная		)	
6. ]	МОЛЯРНАЯ ВОССТАНОВИТ	MAC	CA	ЭКВИВА ЦИИ	ЛЕНТА

- 1)  $H_2S + HNO_3 \rightarrow S + NO_2 + H_2O$
- 2)  $KClO_3 + S \rightarrow KCl + SO_2$
- 3)  $KNO_2 + KClO_3 \rightarrow KCl + KNO_3$
- 4)  $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$
- 7. КОЭФФИЦИЕНТ ПЕРЕД МОЛЕКУЛОЙ ОКИСЛИТЕЛЯ В РЕАКЦИИ  $Ca + HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$  РАВЕН
  - 1)8

- 2) 2
- 3) 10
- 4) 4
- **8.** САМЫМ СИЛЬНЫМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ДЕЙСТВИЕМ ОБЛАДАЕТ СИСТЕМА
  - 1)  $H_2SO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow S + 3H_2O_*$
- $E^{o} = 0.45 B$
- 2)  $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O_*$
- $E^{o} = 1.507 B$  $E^{o} = 0.34 B$

3)  $Cu^0 - 2e \rightarrow Cu^{2+}$ ,  $Cu^0$ ,

 $E^{o} = -0.49 B$ 

4)  $2CO_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2C_2O_4$ 

- 9. ВОЗМОЖНА РЕАКЦИЯ
  - 1)  $KCl + KNO_3 \rightarrow KNO_2 + KClO_3$
  - 2)  $H_2SO_4 + NO \rightarrow SO_2 + HNO_3 + H_2O$
  - 3)  $S + NO_2 + H_2O \rightarrow H_2S + HNO_3$
  - 4)  $K_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
- 10. НЕ МОЖЕТ ВОССТАНОВИТЬ  $Cr_2O_7^{2-}$  до  $Cr^{3+}$ 
  - 1) MnSO<sub>4</sub>
- $2) K_2S$
- 3) KBr
- 4) FeSO<sub>4</sub>

#### ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ

**Тема І:** 1.3; 2.4; 3.3; 4.1; 5.3; 6.2; 7.4; 8.1; 9.2; 10.2; 11.1

**Тема II:** 1.4; 2.3; 3,2; 4.1; 5.3; 6.2; 7.2; 8.2; 9.2; 10.3; 11.2; 12.1;

13.2; 14.2; 15.2

Тема III: 1.2; 2.2; 3.3; 4.4; 5.4; 6.1; 7.3; 8.1; 9.3; 10.2; 11.1; 12.4;

13.1; 14.2; 15.4; 16.1; 17.4; 18.1; 19.3; 20.3.

**Тема IV:**1.3; 2.4; 3.2; 4.4; 5.2; 6.3; 7.1; 8.3; 9.4; 10.2.

**Тема V:** 1.3; 2.3; 3.2; 4.4; 5.1; 6.2; 7.1; 8.3; 9.2; 10.1; 11.2

**Тема VI:** 1.1; 2.4; 3.2; 4.3; 5.3; 6.1; 7.2; 8.3; 9.2; 10.1

**Тема VII:**1.4; 2.1; 3.3; 4.3; 5.2; 6.3; 7.1; 8.3; 9.4; 10.1; 11.4

**Тема VIII:** 1.1; 2.1; 3.4; 4.1; 5.1; 6.3; 7.1; 8.1; 9.2; 10.2.

**Тема IX:** 1.4; 2.1; 3.3; 4.1; 5.4; 6.2; 7.3; 8.2; 9.3; 10.3; 11.4; 12.3; 13.1.

**Тема Х:**1.3; 2.2; 3.3; 4.2; 5.2; 6.4; 7.2; 8.3; 9.4; 10.3.

**Тема XI:** 1.2; 2.4; 3.3; 4.2; 5.2; 6.4; 7.3; 8.4; 9.4; 10.1

#### ПРИЛОЖЕНИЯ

#### ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

#### Универсальная газовая постоянная,

R = 8,31 Дж/(моль·К) или кПа·л·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.

R = 0.082 л·атм/(моль·К).

Постоянная Больцмана,  $k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

**Постоянная Планка**,  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с.

**Постоянная Фарадея**,  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$ .

Таблица 1

#### МНОЖИТЕЛИ И ПРИСТАВКИ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕСЯТИЧНЫХ КРАТНЫХ И ДОЛЬНЫХ ЕДИНИЦ И ИХ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Множитель, на который умножается основная единица	Наиме- нование	Обозна- чение	Множитель, на который умножается основная единица	Наиме- нование	Обозначение
$10^{12}$	тера	T	0,1	деци	Д
10 <sup>9</sup>	гига	Γ	10 <sup>-2</sup>	санти	c
$10^{6}$	мега	M	10 <sup>-3</sup>	милли	M
$10^{3}$	кило	К	10 <sup>-6</sup>	микро	МК
$10^{2}$	гекто	Γ	10-9	нано	Н
10	дека	да	10 <sup>-12</sup>	пико	П

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ 298К

Вещество	$\Delta H^{o}_{f(298,15K)}$	S°(298,15K),	$\Delta G^{o}_{f(298,15K),}$	ΔH <sup>o</sup> <sub>cr.(298,15K)</sub>
Всщество	кДж/моль	Дж/моль К	кДж/ моль	кДж/моль
Ag K	0	42,7	0	
AgBr <sub>к</sub>	-99,24	107,1	-95,9	
AgCl <sub>к</sub>	-126,8	96,14	-109,7	
AgI <sub>к</sub>	-64,2	114,2	-66,3	
AgF <sub>к</sub>	-202,9	83,7	-184,9	
AgNO <sub>3 K</sub>	-120,7	140,9	-32,2	
Ag <sub>2</sub> O <sub>к</sub>	-30,56	121,7	-10,8	
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3 K</sub>	-506,1	167,4	-437,1	
Al K	0	28,31	0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3 K</sub>	-1675,0	50,9	-1576,4	
Al(OH) <sub>3 K</sub>	-1275,7	71,1	-1139,7	
AlCl <sub>3 K</sub>	-697,4	167,0	-636,8	
$Al_2(SO_4)_{3 \text{ K}}$	-3434,0	239,2	-3091,9	
As <sub>k</sub>	0	35,1	0	
As <sub>2</sub> O <sub>3 K</sub>	-656,8	107,1	-575,0	
As <sub>2</sub> O <sub>5 K</sub>	-918,0	105,4	-772,4	
Au <sub>K</sub>	0	47,6	0	
AuF <sub>K</sub>	-74,3	96,4	-58,6	
AuF <sub>3 K</sub>	-348,5	114,2	-297,5	
Au(OH) <sub>3 K</sub>	-418,4	121,3	-290,0	
AuCl <sub>3 K</sub>	-118,4	146,4	-48,5	
Вк	0	5,87	0	
В <sub>2</sub> О <sub>3 к</sub>	-1264,0	53,9	-1184,0	
В <sub>2</sub> Н <sub>6 г</sub>	31,4	232,9	82,8	
Вак	0	64,9	0	
ВаО к	-556,6	70,3	-528,4	
BaCO <sub>3 K</sub>	-1202	112,1	-1138,8	
Век	0	9,5	0	

Продолжение табл. 2

			просольное	ние таол. 2
Вещество	$\Delta H^{o}_{f(298,15K)}$	S° <sub>(298,15K)</sub> ,	$\Delta G^{o}_{f(298,15K),}$	$\Delta H^{o}_{cr.(298,15K)}$
	кДж/моль	Дж/моль К	кДж/моль	кДж/моль
ВеО к	-598,7	14,1	-581,6	
BeCO <sub>3 K</sub>	-981,6	199,4	-944,8	
Bi <sub>K</sub>	0	57,0	0	
BiCl <sub>3 r</sub>	-277	356,9	-262	
BiCl <sub>3 K</sub>	-379,1	189,5	-318,9	
Br <sub>2 г</sub>	30,9	245,3	3,1	
HBr <sub>r</sub>	-36,2	198,5	-53,2	
С(алмаз)	1,9	2,4	2,9	
С <sub>(графит)</sub>	0	5,7	0	
СОг	-110,5	197,4	-137,3	
CO <sub>2 r</sub>	-393,5	213,6	-394,4	
COC1 <sub>2 r</sub>	-223,0	289,2	-210,5	
CS <sub>2 r</sub>	115,3	237,8	65,1	
CS <sub>2 ж</sub>	87,8	151,0	63,6	
Сак	0	41,6	0	
CaO <sub>k</sub>	-635,1	39,7	-604,2	
CaF <sub>2 K</sub>	-1214,0	68,9	-1161,0	
CaCl <sub>2 K</sub>	-785,8	113,8	-750,2	
CaC <sub>2</sub>	-62,7	70,3	-67,8	
Ca(OH) <sub>2 K</sub>	-986,2	83,4	-896,8	
CaSO <sub>4 K</sub>	-1424,0	106,7	-1320,3	
CaSiO <sub>3 K</sub>	-1579,0	87,5	-1495,4	
Са <sub>3</sub> (РО <sub>4</sub> ) <sub>2 к</sub>	-4125,0	240,9	-3899,5	
CaCO <sub>3 K</sub>	-1206,0	92,9	-1128,8	
Cl <sub>2 r</sub>	0	223,0	0	
HCl <sub>r</sub>	-92,3	186,7	-95,3	
HCl *	-167,5	55,2	-131,2	
HClO *	-116,4	129,7	80,0	
Cr <sub>K</sub>	0	23,8	0	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3 K</sub>	-1141,0	81,1	-1146,8	

Продолжение табл. 2

	Прооолжение таол. 2					
Вещество	$\Delta H^{o}_{f(298,15K),}$	S° <sub>(298,15K)</sub> ,		$\Delta H^{o}_{cr.(298,15K)}$		
	кДж/моль	дж/моль к	кДж/моль	кДж/моль		
Cu <sub>K</sub>	0	33,3	0			
Cu <sub>2</sub> O <sub>к</sub>	-167,4	93,9	-146,4			
CuO <sub>k</sub>	-165,3	42,6	-127,2			
Cu(OH) <sub>2 K</sub>	-443,9	79,5	-356,9			
CuF <sub>2 K</sub>	-530,9	84,5	-485,3			
CuCl <sub>2 K</sub>	-205,9	113,0	-166,1			
CuBr <sub>2 K</sub>	-141,4	142,3	-126,8			
CuI <sub>2 K</sub>	-21,3	159,0	-23,8			
CuS <sub>K</sub>	-48,5	66,5	-48,9			
CuSO <sub>4 K</sub>	-771,1	113,3	-661,9			
CuCO <sub>3 K</sub>	-594,9	87,9	-518,0			
$Cu(NO_3)_2$	-307,1	193,3	-114,2			
Fe <sub>K</sub>	0	27,2	0			
FeO <sub>K</sub>	-263,7	58,8	-244,4			
FeCl <sub>2 K</sub>	-341,0	119,7	-302,1			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3 K</sub>	-821,3	89,9	-741,0			
Fe(OH) <sub>3 K</sub>	-824,3	96,2	-694,5			
GeO <sub>K</sub>	-305,4	50,2	-276,1			
GeO <sub>2 K</sub>	-539,7	52,3	-531,4			
Н <sub>2 г</sub>	0	130,6	0			
Н <sub>2</sub> О г	-241,8	188,7	-228,8			
Н <sub>2</sub> О ж	-285,8	70,0	-237,5			
H <sub>2</sub> O <sub>2 ж</sub>	-187,4	105,9	-117,6			
I <sub>2 к</sub>	0	116,7	0			
I <sub>2 г</sub>	62,2	260,6	19,4			
HIг	25,9	206,3	1,3			
HIO *	-158,9	24,3	-98,7			
КОН к	-425,9	59,4	-374,5			
КНк	-56,9	67,9	-38,5			
LiOH	-487,6	42,8	-443,1			
Mg K	0	32,5	0			

Окончание табл. 2

	Окончание табл. 2						
Вещество	$\Delta H^{o}_{f(298,15K)}$	S° <sub>(298,15K)</sub> ,	$\Delta G^{o}_{f(298,15K)}$	$\Delta H^{o}_{cr)}$			
	кДж/моль	дж/моль К	кДж/моль	кДж/моль			
$Mg(OH)_{2 \text{ K}}$	-924,7	63,1	-833,7				
$N_{2\Gamma}$	0	191,5	0				
$N_2O_{\Gamma}$	81,5	220,0	103,6				
$NO_{\Gamma}$	90,4	210,6	86,7				
NO <sub>2 r</sub>	33,9	240,4	51,8				
$N_2O_{4\Gamma}$	9,4	304,3	98,3				
NH <sub>3 г</sub>	-46,2	192,5	-16,6				
HNO <sub>3 ж</sub>	-173,0	156,2	-79,9				
NH <sub>4</sub> Cl <sub>k</sub>	-315,4	94,6	-343,6				
NH <sub>4</sub> OH <sub>ж</sub>	-366,7	180,0	-263,8				
NaOH <sub>K</sub>	-426,6	64,2	-377,0				
NaCl <sub>k</sub>	-410,9	72,4	-384,0				
Na <sub>2</sub> SO <sub>4 K</sub>	-1384,0	149,4	-1266,8				
О <sub>2 г</sub>	0	205,0	0				
Р (красный)	-18,41	22,8	-13,181				
$P_2O_5$	-1492	114,5	-1348,8				
PС1 <sub>3 г</sub>	-277,0	311,7	-286,3				
PС1 <sub>5 г</sub>	-369,5	362,9	-324,6				
НРО₃ ж	-982,4	150,6	-902,9				
$H_3PO_{4        $	-1271,9	200,8	-1147,1				
PbO <sub>K</sub>	-217,9	67,4	-188,5				
PbO <sub>2 K</sub>	-276,6	76,4	-219,0				
PbSO <sub>4 K</sub>	-218,1	147,3	-811,2				
PbS <sub>k</sub>	-94,3	91,2	-92,7				
PbOH <sub>K</sub>	-413,8	70,7	-364,4				
S (ромбич.)	0	31,9	0				
SO <sub>2 r</sub>	-296,9	248,1	-300,2				
SO <sub>3 r</sub>	-395,6	256,7	-371,2				
SiO <sub>2</sub>	-910,9	41,8	-856,7				
SnO <sub>K</sub>	-286,0	56,5	-1256,9				
SnO <sub>2 K</sub>	-580,0	52,3	-519,3				

Таблица 2а ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ 298К

OTT MIN IL	OTTAIN TECKNA DEMECTO III II 250K						
Вещество и агрегатное	$\Delta_{\rm f} { m H}^{ m o}$ ,	$\Delta_{\rm f} { m G}^{ m o}$ ,	S°,	$\Delta_{cr}H^{o}$ ,			
состояние	кДж/	кДж/	Дж/	кДж/			
Состояние	МОЛЬ	МОЛЬ	(моль·К)	МОЛЬ			
	Углевос	дороды					
$CH_{4(r)}$	-74,8	-50,7	186	-890			
$C_2H_{2(\Gamma)}$	+226	+209	220	-1300			
$C_2H_{4(\Gamma)}$	+52	+68	220	-1411			
$C_2H_{6(\Gamma)}$	-84,7	-32,8	230	-1560			
$C_2H_{4(\Gamma)}$ , пропен	+20,4	+62,8	267	-2058			
$C_2H_{4(\Gamma)}$ ,циклопропан	+53,3	+104,5	237,6	-2091			
$C_3H_{8(r)}$	-104	-23,5	270	-2220			
$C_4H_{8(r)}$ , бутен-1	-0,13	+71,4	306	-2717			
$C_4H_{8(r)}$ , <i>цис</i> -бутен-2	-7	+66	301	-2710			
$C_4H_{8(r)}$ , <i>транс</i> -бутен-2	-11,2	+63	297	-2707			
$C_4H_{10(\Gamma)}$ , бутан	-126	-17	310	-2878			
$C_5H_{12(r)}$ , пентан	-146	-8,2	348	-3537			
$C_6H_{6(x)}$ , бензол	+49	+124	173	-3268			
$C_6H_{6(\Gamma)}$ , бензол	+83	+130	269	-3302			
$C_6H_{12(ж)}$ , циклогексан	-156	+26,8	204	-3920			
С <sub>6</sub> Н <sub>14(ж)</sub> ,гексан	-199	-4,4	296	-4163			
$C_6H_5CH_{3(\Gamma)}$ ,толуол	+50	+122	321	-3953			
$C_7 H_{16(ж)}$ , гептан	-224	+1,0	329				
$C_8H_{18(ж)}$ ,октан	-250	+6,4	361	-5471			
$C_8H_{18(ж)}$ ,изооктан	-255			-5461			
$C_{10}H_{8(TB)}$ , нафталин	+78	201	167	-5157			
$C_6H_4(CH_3)_{2(x)},$	24.4	110	249	4552			
п-ксилол	-24,4	110	248	-4553			
$C_6H_5C_2H_{5(ж)}$ , этилбен-	12.5	120	255				
30Л	-12,5	120	255				
$C_6H_5C_2H_{3(ж)}$ ,стирол	104	202	238				
$C_{14}H_{10({}_{TB})}$ ,антрацен	129	286	207	-7067			
$C_{14}H_{10(тв)}$ , фенантрен	116	272	212	-7050			
Галогенпроизводные углеводородов							
CH <sub>3</sub> C1 <sub>(r)</sub> -82 -59 234							
			1				

Продолжение табл. 2а

	Прооолжение таол. 2а						
Вещество и агрегатное	$\Delta_{\rm f} { m H}^{ m o}$ ,	$\Delta_{\rm f} { m G}^{ m o},$	S°,	$\Delta_{cr}H^{o}$ ,			
состояние	кДж/	кДж/	Дж/	кДж/			
	МОЛЬ	МОЛЬ	(моль·К)	МОЛЬ			
$CH_2C1_{2(r)}$	-88	-59	271				
$CHC1_{3(r)}$	-100	-67	296				
$CC1_{4(\Gamma)}$	-107	-64	309				
$CH_3Br_{(r)}$	-35,6	-26	246				
$CH_2Br_{2(\Gamma)}$	-4,2	-5,9	294				
CHBr <sub>3(r)</sub>	25	16	331				
$CBr_{4(r)}$	50	36	358				
Cn	ирты и ф	ренолы					
СН <sub>3</sub> ОН <sub>(ж)</sub> , метанол	-239	-166	127	-726			
$\mathrm{CH_3OH}_{(\Gamma)}$ , метанол	-201	-162	240	-764			
$C_2H_5OH_{(ж)}$ , этанол	-278	-175	161	-1368			
$C_2H_5OH_{(r)}$ , этанол	-235	-168	283	-1409			
С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> ОН <sub>(ж)</sub> ,пропанол-1	-305	-171	193	-2010			
С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> ОН <sub>(ж)</sub> ,пропанол-2	-319	-181	180	-1987			
$C_4H_9OH_{(ж)}$ , бутанол	-326	-161	226	-2672			
$C_5H_{11}OH_{(ж)}$ , пентанол	-358	-161	255	-3321			
$C_3H_5(OH)_{3(ж)}$ ,глицерин	-669	-477	204	-1661			
$C_6H_5OH_{(тв)}$ , фенол	-165	-51	146	-3054			
$C_6H_4(OH)_{2(TB)},$	262	217	1.40	2061			
гидрохинон	-363	-217	140	-2861			
Аль	дегиды и	кетоны					
НСНО(г), метаналь	-109	-102,6	219	-571			
СН <sub>3</sub> СНО <sub>(ж)</sub> , этаналь	-192	-128	160	-1166			
СН <sub>3</sub> СНО <sub>(г)</sub> , этаналь	-166	-129	250	-1192			
$C_2H_5CHO_{(\Gamma)}$ ,пропаналь	-192	-130	305				
$CH_3C(O)CH_{3(ж)}$ ,ацетон	-248	-155	200	-1790			
С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> СНО <sub>(ж)</sub> ,бутаналь	-239	-119	257				
$CH_3C(O)C_2H_{5(ж)}$ , бутанон	-273	-151	239				
$C_6H_4O_{2(TB)}$ , хинон	-187	-86	161				
Карбоновые кислоты							
НСООН <sub>(ж)</sub> , муравьиная	-425	-361	129	-255			
	-423 -410	-335	92	-233			
НСОО-(водн)	-410	-333	92				

Продолжение табл. 2а

			лооолжение		
Вещество и агрегатное	$\Delta_{\rm f} {\rm H}^{\rm o}$ ,	$\Delta_{\rm f} { m G}^{ m o},$	S°,	$\Delta_{cr}H^{o}$ ,	
состояние	кДж/	кДж/	Дж/	кДж/	
	МОЛЬ	моль	(моль·К)	МОЛЬ	
$CH_3COOH_{(ж)}$ , уксусная	-485	-390	160	-875	
СН <sub>3</sub> СООН <sub>(водн)</sub>	-486	-396	179		
${ m CH_3CO_2^-}_{ m (водн)}$ , ацетат-ион	-486	-369	87		
$C_2H_5COOH_{(ж)}$ , пропионовая	-511				
С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> СООН <sub>(ж)</sub> ,масляная	-524	-377	255		
С <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH <sub>(тв)</sub> , стеариновая	-949			-11275	
$H_2C_2O_{4(TB)}$ ,щавелевая	-830	-702	120	-254	
$C_6H_5COOH_{(тв)},$ бензойная	-385	-245	168	-3227	
СН <sub>3</sub> СН(ОН)СООН <sub>(тв)</sub> молочная	-694			-1344	
CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	-686	-539	222		
Пируват-ион <sub>(водн)</sub>	-596	-472	171,5		
	пожные з	эфиры	,	I	
СН <sub>3</sub> СООСН <sub>3(ж)</sub> , метил-	-407	yp			
$CH_3COOC_2H_{5(ж)}$ , этилацетат	-479	-333	259	-2231	
$C_2H_5COOCH_{3(ж)}$ , метилпропинат	-473				
СН <sub>3</sub> СООСН(СН <sub>3</sub> ) <sub>2(ж)</sub> , изопропилацетат	-519				
$CH_3COOC_2H_{3(ж)}$ , винилацетат	-350				
Углеводы					
$C_6H_{12}O_{6(TB)}$ , D-глюкоза	-1275	-911	212	-2810	
$C_6H_{12}O_{6({ m вод }{ m H})}, \ D$ -глюкоза	-1264	-917	270		
Глюкозо-1-фосфорная кислота		-1790			
$C_6H_{12}O_{6(тв)}$ , D-фруктоза	-1266			-2827	

Окончание табл. 2а

			жончание	тиол. 2и
Вещество и агрегатное со-	$\Delta_{\rm f} {\rm H}^{\rm o}$ ,	$\Delta_{\rm f} { m G}^{ m o}$ ,	S°,	$\Delta_{cr}H^{o}$ ,
стояние	кДж/	кДж/	Дж/	кДж/
	МОЛЬ	МОЛЬ	(моль·К)	МОЛЬ
$C_{12}H_{22}O_{11(TB)}$ , сахароза	-2222	-1543	360	-5645
$C_{12}H_{22}O_{11(\text{водн})},$	-2215	-1551	404	
сахароза				
Другие кислоро	дсодерж	ащие сое	динения	
$C_2H_4O_{2(r)}$ , этиленоксид	-52,6	-13,1	242	-1306
$\mathrm{CH_3OCH_{3(r)}}$ , диметиловый	-184	-113	267	
эфир	-104	-113	207	
$C_2H_5OC_2H_{5(x)}$ ,	-279	-123	253	-2727
диэтиловый эфир		-123	233	-2121
$C_4H_8O_{2(ж)}$ , диоксан	-401	-236	197	-2317
$C_4H_6O_{3(x)}$ , уксусный ан-	624	-489	269	
гидрид	024	-409	209	
Азотсоде	ржащие	соединен	шя	
$CO(NH_2)_{2(TB)}$ , мочевина	-334	-197	105	-634
$CH_3NH_{2(\Gamma)}$ , метиламин	-23	32,2	243	-1085
$(CH_3)_2NH_{(\Gamma)},$	10.0		272	17.60
диметиламин	-18,8	68	273	-1769
$(CH_3)_3N_{(r)},$	2.4	00	200	2442
триметиламин	-24	99	289	-2443
$C_5H_5N_{(ж)}$ , пиридин	140	190	283	-2755
$C_6H_5NH_{2(x)}$ ,анилин	31	149	191	-3396
$C_6H_5NO_{2(x)}$ ,нитробензол	16	146	224	-3093
Нитроглицерин	367			-1541
п-нитрофенол				-2884
Тринитрофенол	-238			-2593
Аминоки		า บานจนนก	ды	2070
Аспарагиновая кисло-				
_	-978	-731	174	
Та <sub>(тв)</sub>	-537	-378	103,5	-981
Глицин (тв)	-523			-901
Глицин (водн)		-380	169	
Лейцин (водн)	-643	-352	208	
Цистеин (тв)	-533	-343	170	
Глицилглицин (водн)	-734	492	231	
Лейцилглицин <sub>(водн)</sub>		-464		

 $\it Tаблица~3$  КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ (Ка) И СИЛОВЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ (рКа) ВАЖНЕЙШИХ КИСЛОТ ПРИ 298К

Кислота	Ka	$pK_a = -lg K_a$
Азотистая НОО2	5,1·10 <sup>-4</sup>	3,29
Аминоуксусная (глицин)	$1,7\cdot 10^{-10}$	9,78
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH		
α-аминопропионовая (α-аланин)	1,35·10 <sup>-10</sup>	9,87
CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH		9,67
Аскорбиновая C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	$9,1\cdot10^{-5}$	4,04
Бензойная C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	6,31·10 <sup>-5</sup>	4,20
Борная Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub>	5,8·10 <sup>-10</sup>	9,24
Бромноватистая HOBr	$2,1\cdot10^{-9}$	8,68
Винная $H_6C_4O_6$	9,12·10 <sup>-4</sup>	3,04
	4,3·10 <sup>-5</sup>	4,37
Вода	1,82·10 <sup>-16</sup>	15,74
Глюконовая $C_6H_{12}O_7$	1,38·10 <sup>-4</sup>	3,86
$\Gamma$ лутаминовая $C_5H_7O_4NH_2$	4,7·10 <sup>-5</sup>	4,33
1 лутаминовая С <sub>5</sub> 11 <sub>7</sub> О <sub>4</sub> 111 <sub>2</sub>	$1,2\cdot 10^{-10}$	9,92
Гемоглобин HHb	6,31·10 <sup>-9</sup>	8,20
Оксигемоглобин ННьО2	$1,12\cdot10^{-7}$	6,95
Дихлоруксусная СНС1 <sub>2</sub> СООН	5,0.10-2	1,30
Муравьиная НСООН	1,8·10 <sup>-4</sup>	3,74
Пероксид водорода H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2,0.10^{-12}$	11,70
Пропановая CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
Роданистоводородная HSCN	1,4 ·10 <sup>-1</sup>	0,85
Салициловая $C_6H_4(OH)COOH$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Селенистая Н <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	3,5 ·10 <sup>-3</sup>	2,46
Селенистая 1125еО3	5,0 ·10 <sup>-8</sup>	7,30
Селенистоводородная H <sub>2</sub> Se	3,0 ·10 <sup>-4</sup>	3,89
Селенистоводородная п25е	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,00
Серная Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-
Серпал 112504	1,2 ·10 <sup>-2</sup>	1,92
Сернистая Н <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,76
Серинетал 112503	6,3 ·10 <sup>-8</sup>	7,21

### Окончание табл. 3

I/	T/	I/ 1 I/
Кислота	K <sub>a</sub>	$pK_a = -lg K_a$
Сепородополицея Ц С	6,0 ·10 <sup>-8</sup>	7,22
Сероводородная H <sub>2</sub> S	$1,3 \cdot 10^{-13}$	12,90
Синильная HCN	6,2 ·10 <sup>-10</sup>	9,21
Трихлоруксусная СС1 <sub>3</sub> СООН	2,0 ·10 <sup>-1</sup>	0,70
N H CO	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
Угольная H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,7 ·10 <sup>-11</sup>	10,33
Уксусная СН <sub>3</sub> СООН	1,8 ·10 <sup>-5</sup>	4,75
Фенол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1,3 ·10 <sup>-10</sup>	9,90
	$7.5 \cdot 10^{-3}$	2,12
Фосфорная (орто) Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Фтористоводородная НБ	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,17
Хлоруксусная CH <sub>2</sub> C1COOH	1,4 ·10 <sup>-3</sup>	2,85
Illene Hener H C O	5,4 ·10 <sup>-2</sup>	1,27
Щавелевая H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Этанол C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	< 10 <sup>-15</sup>	> 15
Surrenues HOOC(CH )COOH	6,9 ·10 <sup>-5</sup>	4,19
Янтарная НООС(CH <sub>2</sub> )СООН	$3,3 \cdot 10^{-6}$	5,48
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$5,75 \cdot 10^{-10}$	9,24
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$2,19 \cdot 10^{-11}$	10,66
$C_6H_5NH_3^+$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	4,63
$C_5H_5NH^+$	5,6 ·10 <sup>-6</sup>	5,25
$\mathrm{H_{3}O}^{+}$	54,94	-1.74

 $\it Tаблица~4$  СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ рН РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ

Система	рН	Система	рН
Артериальная кровь	7,35-7,45	Дистиллирован-	
Венозная кровь	7,26-7,36	ная вода в кон- такте с воздухом	5,6
Сыворотка крови	7,35-7,45	Морская вода	8,0
Спинномозговая	7,35-7,45	Апельсиновый	2,6-4,4
жидкость		сок	
Водянистая влага	7,4	Томатный сок	4,3
глаза			
		Яичный белок	8,0
Слюна	6,35-6,85	Содержимое тонкого кишечника	7,0-8,0
Чистый жел. сок	0,9		
Сок поджелудочной железы	7,5-8,0		
Желчь в протоках	7,4-8,5	Моча	4,8-7,5
Желчь в пузыре	5,4-6,9	Кал	7,0-7,5
Кожа (внутриклеточная жидкость)	6,2-7,5	Слезная жидкость	7,4
Печень (внутри клеточная жидкость)	6,2-7,5	Молоко	6,6-6,9
Купфферовские клет- ки	6,4-6,5	Клетки в центре долек	6,7-6,9
Клетки по периферии долек	7,1-7,4		

# ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ (25°C)

Соединение	ПР	Соединение	ПР
Al(OH) <sub>3</sub>	5,1·10 <sup>-33</sup>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,5·10 <sup>-33</sup>
AgCl	1,6.10-10	Fe(OH) <sub>3</sub>	3,8·10 <sup>-38</sup>
AgBr	$1.7.7 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,65\cdot10^{-15}$
AgCN	$1.4 \cdot 10^{-16}$	FeS	$3.7 \cdot 10^{-19}$
AgI	$1,5.10^{-16}$	$MgCO_3$	1,0.10-5
$Ag_2S$	$3.9 \cdot 10^{-50}$	MnS	1,4·10 <sup>-15</sup>
$Ag_2SO_4$	1,5·10 <sup>-9</sup>		
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,1.10-12	Mn(OH) <sub>2</sub>	4,0.10-14
BaCrO <sub>4</sub>	2,3·10 <sup>-10</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	$1.6 \cdot 10^{-14}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.1 \cdot 10^{-10}$	NiCO <sub>3</sub>	$1,4.10^{-7}$
BaCO <sub>3</sub>	$8.1 \cdot 10^{-9}$	NiS	$3.0 \cdot 10^{-21}$
Bi(OH) <sub>3</sub>	$4,3\cdot10^{-31}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	2,0.10-16
$Bi_2S_3$	1,6.10-72	PbCl <sub>2</sub>	2,4·10 <sup>-4</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6.7 \cdot 10^{-31}$	PbI <sub>2</sub>	$8,7\cdot10^{-9}$
Co(OH) <sub>2</sub>	6,0.10-16	PbCrO <sub>4</sub>	1,8·10 <sup>-14</sup>
CoS	3,1·10 <sup>-23</sup>	PbCO <sub>3</sub>	3,3·10 <sup>-14</sup>
CoCO <sub>3</sub>	$1.45 \cdot 10^{-13}$	PbSO <sub>4</sub>	$1.0 \cdot 10^{-8}$
CdS	1,2.10 <sup>28</sup>	PbS	1,1.10-29
CuS	$4.0 \cdot 10^{-38}$	$Sb_2S_3$	$1,0.10^{-30}$
$Cu_2S$	$2,5\cdot10^{-50}$	$Sn(OH)_2$	$5,0.10^{-26}$
CaF <sub>2</sub>	4,0.10-7	Sr(OH) <sub>2</sub>	3,2·10 <sup>-4</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	5,47·10 <sup>-6</sup>	SrSO <sub>4</sub>	3,2.10-7
CaCO <sub>3</sub>	4,8.10-9	$Zn(OH)_2$	1,3.10-17
CaSO <sub>4</sub>	6,1.10-5	ZnS	$7,4\cdot10^{-27}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3\cdot10^{-9}$	ZnCO <sub>3</sub>	$2,7\cdot10^{-8}$
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	1,6.10-58	HgS	4,0.10-53

Таблица 6

### ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

	( )
Биологическая жидкость	Осмотическое давление (атм)
Плазма крови	7,40
Цельная кровь	7,63
Спинномозговая жидкость	6,86
Слезная жидкость	10,80

Таблица 7 КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Раствори-	Формула	t <sub>зам.</sub>	$K_{\kappa p.}$	t <sub>кип.</sub> ,	К <sub>эб,</sub>	
тель	Формула	°C	К·кг·моль	°C	К·кг·моль	
Ацетон	$C_3H_6O$				1,50	
Бензол	$C_6H_6$	5,45	5,07	80,2	2,57	
Вода	H <sub>2</sub> O	0,00	1,86	100,0	0,52	
Диэтило- вый эфир	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O- -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-177,0	1,79	34,6	2,02	
Камфора	$C_{10}H_{10}O$	178,4	39,8	204,0	6,09	
Нафталин	$C_{10}H_{8}$		6,98		5,65	
Серная кисл.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0,15			
Уксусная кислота	CH₃COOH	16,64	3,9	117,8	3,10	
Хлороформ	CHC1 <sub>3</sub>		4,68		3,88	
Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-114,0		78,0	1,15	

Таблица 8 КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ИОНОВ (f) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ионы		Ионная сила раствора, Ј									
ИОНЫ	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	0,1		
$H^{+}$	0,98	0,97	0,91	0,90	0,87	0,81	0,80	0,79	0,85		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ,Ag <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ,Li <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> Br,I, NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub>	0,98	0,96	0,90	0,87	0,75	0,67	0,62	0,55	0,44		
OH-,F-, ClO <sub>4</sub>	0,98	0,96	0,90	0,87	0,76	0,68	0,63	0,56	0,46		
$Na^+, H_2PO_4^-$	0,98	0,96	0,90	0,87	0,77	0,73	0,70	0,67	0,63		
Pb <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,90	0,87	0,66	0,62	0,36	0,29	0,25	0,22	0,18		
Sr <sup>2+</sup> ,Ba <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> ,S <sup>2-</sup>	0,90	0,87	0,67	0,63	0,38	0,30	0,26	0,24	0,20		
Ca <sup>2+</sup> ,Cu <sup>2+</sup> ,Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	0,90	0,87	0,68	0,64	0,41	0,33	0,28	0,25	0,21		
$Mg^{2+},Be^{2+}$	0,91	0,87	0,69	0,65	0,45	0,37	0,34	0,28	0,23		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,80	0,73	0,40		0,10						
Al <sup>3+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ,Cr <sup>3+</sup>	0,80	0,74	0,45		0,18						

Таблица 9 КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ С БИОЛИГАНДАМИ

Лиганд	$\mathrm{Mg}^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	$Zn^{2+}$
Глицин	3,54·10 <sup>-7</sup>	4,17·10 <sup>-2</sup> (*)	3,63·10 <sup>-4</sup> (*)	1,58·10 <sup>-8</sup>	5,62·10 <sup>-10</sup>	2,69·10 <sup>-11</sup>	2,57·10 <sup>-16</sup>	1,10.10-10
Цистеин	> ·10 <sup>-4</sup> (*)	-	7,94·10 <sup>-5</sup> (*)	1,7·10 <sup>-12</sup>	1,26·10 <sup>-17</sup>	5,01·10 <sup>-20</sup>	-	2,00.10-19
Серин	-	~ 0,32(*)	-	$10^{-7}$	10 <sup>-7</sup>	-	$2,88 \cdot 10^{-15}$	-
Аспарагиновая	$3,72 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	_	6,61·10 <sup>-11</sup>	$4,07 \cdot 10^{-13}$	4,47·10 <sup>-16</sup>	7,08·10 <sup>-11</sup>
кислота	(*)	(*)	(*)	-	-			
Гистидин	-	-	1,82·10 <sup>-8</sup>	5,01·10 <sup>-10</sup>	1,38·10 <sup>-14</sup>	$1,26\cdot 10^{-16}$	4,68·10 <sup>-19</sup>	$1,32 \cdot 10^{-13}$
Лизин	-	-	10 <sup>-2</sup> (*)	3,16·10 <sup>-5</sup> (*)	1,58·10 <sup>-7</sup>	1,58·10 <sup>-9</sup>	2,0.10-14	$2,51\cdot10^{-8}$
Глутаминовая	$1,26\cdot 10^{-2}$	$8,91 \cdot 10^{-3}$	5,01.10-4	$2,51\cdot10^{-5}$	3,47·10 <sup>-9</sup>	4,57·10 <sup>-11</sup>	3,98·10 <sup>-15</sup>	3,47·10 <sup>-10</sup>
кислота	(*)	(*)	(*)	(*)				
Аспарагин	~ 10 <sup>-4</sup>	-	$\sim 3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,16\cdot10^{-7}$	$7,41\cdot10^{-9}$	$2,51\cdot 10^{-11}$	$1,26\cdot 10^{-15}$	$2,0\cdot 10^{-9}$
Глицилглицин	8,7·10 <sup>-2</sup> (*)	5,75·10 <sup>-2</sup> (*)	7,08·10 <sup>-3</sup>	-	1,32·10 <sup>-6</sup>	-	2,19·10 <sup>-12</sup>	2,69·10 <sup>-7</sup>
Глицилглицил- глицин	-	-	3,89·10 <sup>-2</sup> (*)	-	2,57·10 <sup>-6</sup>	-	2,75·10 <sup>-11</sup>	4,79.10-7
Пролин	> 10 <sup>-4</sup>	-	$3,16\cdot10^{-6}$	5,01·10 <sup>-9</sup>	5,01·10 <sup>-10</sup>	-	$1,58\cdot 10^{-17}$	6,31·10 <sup>-11</sup>

Примечание: в таблице приведены константы нестойкости  $K_{1-2}$ ; отмеченные (\*) –  $K_1$  (по 1-й ступени)

## Tаблица 10 **КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ** ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ (25°C)

$M^{n+}$	Лиганд	Константа	$M^{n+}$	Лиганд	Константа
$Ag^+$	NH <sub>3</sub>	$K_{1-2} = 5.9 \cdot 10^{-8}$	$Ag^+$	$\mathrm{NO_2}^-$	$K_{1-2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$
$Cd^{2+}$	$NH_3$	$K_{1-4} = 2.8 \cdot 10^{-7}$	$Cd^{2+}$	$\mathrm{NO_2}^-$	$K_{1-3} = 1,5 \cdot 10^{-4}$
Co <sup>2+</sup>	$NH_3$	$K_{1-4} = 8.5 \cdot 10^{-6}$	$Al^{3+}$	$C_2O_4^{2}$	$K_{1-3} = 5.0 \cdot 10^{-17}$
Co <sup>2+</sup>	$NH_3$	$K_{1-6} = 4,1 \cdot 10^{-5}$	Cr <sup>3+</sup>	$C_2O_4^{2}$	$K_{1-3} = 3.6 \cdot 10^{-16}$
Co <sup>3+</sup>	$NH_3$	$K_{1-6} = 6.2 \cdot 10^{-36}$	Fe <sup>3+</sup>	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 6.3 \cdot 10^{-21}$
Cu <sup>2+</sup>	$NH_3$	$K_{1-4} = 1, 1 \cdot 10^{-12}$	Mn <sup>3+</sup>	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 3.8 \cdot 10^{-20}$
Hg <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	$K_{1-4} = 5,0 \cdot 10^{-20}$	Co <sup>2+</sup>	Салицилат- ион	$K_{1-2} = 3.8 \cdot 10^{-12}$
Ni <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	$K_{1-4} = 3,4 \cdot 10^{-8}$	Ni <sup>2+</sup>	Салицилат- ион	$\mathbf{K}_{1-2} = 1, 8 \cdot 10^{-12}$
Zn <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	$\mathbf{K}_{1-4} = 8.3 \cdot 10^{-12}$	Cu <sup>2+</sup>	Салицилат- ион	$\mathbf{K}_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-21}$
Bi <sup>3+</sup>	Br <sup>-</sup>	$\mathbf{K}_{1-6} = 3.0 \cdot 10^{-10}$	Fe <sup>3+</sup>	Салицилат- ион	$K_{1-3} = 5,4 \cdot 10^{-37}$
$Hg^{2+}$	Br <sup>-</sup>	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-21}$	Ca <sup>2+</sup>	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 9.8 \cdot 10^{-10}$
Pt <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup>	$K_{1-4} = 3,2 \cdot 10^{-21}$	Fe <sup>3+</sup>	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-12}$
Bi <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	$K_{1-6} = 3.8 \cdot 10^{-7}$	Ca <sup>2+</sup>	Цитрат-ион	$K_1 = 2, 1 \cdot 10^{-5}$
Pt <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-16}$	$Mg^{2+}$	Цитрат-ион	$K_1 = 1, 1 \cdot 10^{-4}$
Bi <sup>3+</sup>	I <sup>-</sup>	$K_{1-6} = 7,98 \cdot 10^{-20}$	Cu <sup>2+</sup>	Цитрат-ион	$K_1 = 1.3 \cdot 10^{-6}$
$Hg^{2+}$	I <sup>-</sup>	$K_{1-4} = 1,5 \cdot 10^{-30}$	$Hg^{2+}$	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$
Pb <sup>2+</sup>	I <sup>-</sup>	$K_{1-4} = 1, 2 \cdot 10^{-4}$	$Al^{3+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 3, 2 \cdot 10^{-17}$
$Ag^+$	CN <sup>-</sup>	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-20}$	Ba <sup>2+</sup>	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-8}$
$Au^{2+}$	CN <sup>-</sup>	$K_{1-2} = 5,0 \cdot 10^{-30}$	Bi <sup>3+</sup>	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 4.0 \cdot 10^{-28}$
$Cd^{2+}$	CN <sup>-</sup>	$K_{1-4} = 7.8 \cdot 10^{-18}$	Ca <sup>2+</sup>	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 2.6 \cdot 10^{-11}$
Co <sup>2+</sup>	CN <sup>-</sup>	$K_{1-6} = 8, 1 \cdot 10^{-20}$	Cd <sup>2+</sup>	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 3.5 \cdot 10^{-17}$
Co <sup>3+</sup>	CN⁻	$K_{1-6} = 1,0 \cdot 10^{-64}$	Co <sup>2+</sup>	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 4.9 \cdot 10^{-17}$
Cu <sup>+</sup>	CN⁻	$K_{1-4} = 2.0 \cdot 10^{-30}$	Co <sup>3+</sup>	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-41}$
Fe <sup>2+</sup>	CN <sup>-</sup>	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-37}$	Cr <sup>3+</sup>	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 4.0 \cdot 10^{-21}$
Fe <sup>3+</sup>	CN <sup>-</sup>	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-44}$	Cu <sup>2+</sup>	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 1.6 \cdot 10^{-19}$
Ni <sup>2+</sup>	CN <sup>-</sup>	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-31}$	Fe <sup>2+</sup>	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 6.3 \cdot 10^{-15}$
$Zn^{2+}$	CN⁻	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-20}$	Fe <sup>3+</sup>	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 5.9 \cdot 10^{-25}$
Al <sup>3+</sup>	F <sup>-</sup>	$K_{1-6} = 2, 1 \cdot 10^{-21}$	Hg <sup>2+</sup>	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-22}$
Fe <sup>3+</sup>	$F^{-}$	$K_{1-6} = 7.9 \cdot 10^{-17}$	$Mg^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 7.6 \cdot 10^{-10}$
$Ag^+$	SCN <sup>-</sup>	$K_{1-2} = 5.9 \cdot 10^{-9}$	Mn <sup>2+</sup>	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-15}$
Bi <sup>3+</sup>	SCN <sup>-</sup>	$K_{1-6} = 5.9 \cdot 10^{-5}$	Pb <sup>2+</sup>	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 9, 1 \cdot 10^{-19}$
Co <sup>2+</sup>	SCN <sup>-</sup>	$K_{1-3} = 1,6 \cdot 10^{-2}$	$\mathrm{Tl}^{\scriptscriptstyle +}$	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 2.9 \cdot 10^{-7}$

#### Окончание табл. 10

$M^{n+}$	Лиганд	Константа	$M^{n+}$	Лиганд	Константа
Cu <sup>2+</sup>	SCN <sup>-</sup>	$K_{1-3} = 3.0 \cdot 10^{-7}$	T1 <sup>3+</sup>	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 1.6 \cdot 10^{-38}$
Fe <sup>3+</sup>	SCN <sup>-</sup>	$K_{1-6} = 5.9 \cdot 10^{-4}$	$Zn^{2+}$	ЭДТА <sup>4–</sup> -ион	$K_1 = 5.5 \cdot 10^{-17}$
$Hg^{2+}$	SCN <sup>-</sup>	$K_{1-4} = 6.3 \cdot 10^{-22}$	$\mathrm{Mg}^{2+}$	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 3.5 \cdot 10^{-7}$
$Ag^+$	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 7,1 \cdot 10^{-15}$	Ca <sup>2+</sup>	Глицинат-ион	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$
$Cd^{2+}$	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 6.3 \cdot 10^{-9}$	Mn <sup>2+</sup>	Глицинат-ион	$K_1 = 3.6 \cdot 10^{-4}$
Cu <sup>+</sup>	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1,9 \cdot 10^{-14}$	Fe <sup>2+</sup>	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,6 \cdot 10^{-8}$
Pb <sup>2+</sup>	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-4} = 6.3 \cdot 10^{-8}$	$Co^{2+}$	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 5,6 \cdot 10^{-10}$
$Hg^{2+}$	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-34}$	Ni <sup>2+</sup>	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,7 \cdot 10^{-11}$
$Ag^+$	$SO_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1,0 \cdot 10^{-9}$	Cu <sup>2+</sup>	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2.6 \cdot 10^{-16}$
Cu <sup>+</sup>	$SO_3^{2-}$	$K_{1-3} = 4,4 \cdot 10^{-10}$	$Zn^{2+}$	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1, 1 \cdot 10^{-10}$
$Hg^{2+}$	$\mathrm{SO_3}^{2-}$	$K_{1-3} = 1, 1 \cdot 10^{-25}$	$Zn^{2+}$	Цистенат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-19}$

### Таблица 11

### КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ БИОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексы									
с аргинином			лглицином	с г.	пицилаланином				
$\text{Co}^{2+}$ $\text{K}_{1-3} = 7,08 \cdot 10^{-10}$			= 0,22		$K_{1-3} = 1,86 \cdot 10^{-6}$				
	$Zn^{2+}$	К1	$=10^{-3}$	$Zn^{2+}$	$K_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$				
$Zn^{2+}$ $K_{1-2} = 11,58 \cdot 10^{-8}$									
	Друг	ие к	сомплексы						
Карбоксипептидаза А-	Zn			1	)-11				
Карбоксипептидаза А-	Hg		10 <sup>-21</sup>						
Fe <sup>3+</sup> -цистеин (состав 1	$K_{1,2} = 7,94 \cdot 10^{-33}$								
Сu <sup>+</sup> -цистеин (состав 1:	1)	•	$K_1 = 6.31 \cdot 10^{-20}$						

Таблица 12

# КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ d-ЭЛЕМЕНТОВ С БИОЛИГАНДАМИ

ПАВ	Формула	KKM,
		моль/л
Анио	нные ПАВ	
Миристат натрия	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COONa	$6.9 \cdot 10^{-3}$ (a)
Олеат натрия	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COONa	$1,1\cdot10^{-3}$ (a)
		$2,1\cdot10^{-3}$ (6)
Додецилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$8,1\cdot10^{-3}$ (a)
		$8,3\cdot10^{-3}$ (6)
Kamu	онные ПАВ	
Додециламмоний хлорид	$C_{12}H_{25}NH_3Cl^-$	$1,5\cdot 10^{-2}$ (a)
Тэтрадодециламмоний	C II MII CI-	2,8·10 <sup>-3</sup> (a)
хлорид	$C_{14}H_{25}NH_3Cl^-$	2,8°10 (a)
Неино	генные ПАВ	
Додециловый эфир тэтра-	С П О(С П О) П	4,0·10 <sup>-5</sup> (б)
этиленгликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$	4,0.10 (0)
Додециловый эфир гекса-	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>5</sub> H	8,7·10 <sup>-5</sup> (б)
этиленгликоля	$C_{12}\Pi_{25}O(C_{2}\Pi_{4}O)_{5}\Pi$	0,710 (0)

Примечание: величина ККМ определялась кондуктометрически (а) и по изменению поверхностного натяжения (б).

Таблица 13

# ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ НА ГРАНИЦЕ С СОБСТВЕННЫМ ПАРОМ ПРИ 293 К

Раукастра	Формала	$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup> при температуре, °C							
Вещество	Формула	10	20	30	40	50			
Ацетон	$C_3H_6O$	25,00	23,70	22,01	21,16	19,90			
Бензол	$C_6H_6$	30,24	28,88	27,49	26,14	24,88			
Вода	$H_2O$	74,22	72,75	71,15	69,55	67,91			
Глицерин	$C_3H_8O_3$	ı	59,40	59,0	58,50	58,00			
Толуол	$C_7H_8$	25,70	28,53	27,32	26,15	25,04			
Уксусная кисло-	$C_4H_8O_2$	28,80	27,80	26,80	25,80	24,80			
та									
Этиловый спирт	$C_2H_5OH$	23,14	22,03	21,48	20,20	19,80			
Хлороформ	CHC1 <sub>3</sub>	28,50	27,14	25,89	-	-			
Сыворотка крови			46-47						
Насыщ. р-р NaCl			101						

Таблица 14

### ДЕСЯТИЧНЫЕ ЛОГАРИФМЫ

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0	0414	0792	1139	1461	1761	2041	2304	2553	2788
2	3010	3222	3424	3617	3802	3979	4150	4314	4472	4624
3	4771	4914	5051	5185	5315	5441	5563	5682	5798	5911
4	6012	6128	6232	6335	6435	6532	6628	6721	6812	6902
5	6990	7076	7160	7243	7324	7404	7482	7559	7634	7709
6	7782	7853	7924	7993	8062	8129	8195	8261	8325	8388
7	8451	8513	8573	8633	8692	8751	8808	8865	8921	8976
8	9031	9085	9138	9191	9243	9294	9345	9395	9445	9494
9	9542	9590	9638	9685	9731	9777	9823	9868	9912	9956

Таблица 15 СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (298 K)

Элемент	$E^{o}_{Me^{n+}/Me^{o}}$ , B	Элемент	$E^{o}_{Me^{n+}/Me^{o}}$ , B
Li	-3,045	$Tl(Tl^{+})$	-0,336
K	-2,925	Co (Co <sup>2+</sup> )	-0,27
Rb	-2,925	Ni (Ni <sup>2+</sup> )	-0,24
Cs	-2,923	$\operatorname{Sn}(\operatorname{Sn}^{2+})$	-0,14
Ca	-2,87	Pb (Pb <sup>2+</sup> )	-0,126
Na	-2,714	Fe (Fe <sup>3+</sup> )	-0,04
Mg	-2,37	$H(H^{+})$	0,000
Be	-1,85	Sn (Sn <sup>4+</sup> )	+0,01
Al	-1,66	Cu (Cu <sup>2+</sup> )	+0,337
$Mn (Mn^{2+})$	-1,18	$Co(Co^{3+})$	+0,46
$\operatorname{Cr}\left(\operatorname{Cr}^{2+}\right)$	-0,91	Cu (Cu <sup>+</sup> )	+0,53
$Cr (Cr^{3+})$	-0,74	$Hg (Hg_2^{2+})$	+0,789
Zn	-0,763	Ag	+0,799
Fe (Fe <sup>2+</sup> )	-0,440	$Hg (Hg^{2+})$	+0,854
Cd	-0,403	$Au (Au^{3+})$	+1,50
		Au (Au <sup>+</sup> )	+1,68

### СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (298 K)

Элемент	Уравнение полуреакции	E°, B
Ag	$\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + \bar{e} \leftrightarrow Ag + 2NH_3$	+0,80
Al	$AlO_2^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow Al_{TB}^- + 2H_2O$	-1,262
	$A1(OH)_{3 \text{ TB.}} + 3e \leftrightarrow A1_{\text{TB.}} + 3OH^{-}$	-2,31
	$A1^{3+} + 2e \leftrightarrow A1^{+}$	-2,76
As	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrow AsO_2^{-} + 4OH^{-}$	-0,67
AS	$2AsO_4^{3-} + 10H^+ + 4e \leftrightarrow As_2O_{3 \text{ TB.}} + 5H_2O$	+1,27
Au	$Au^{3+} + 2e \leftrightarrow Au^{+}$	+1,41
Bi	$NaBiO_{3 TB.} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow BiO^+ + Na^+ + 2H_2 O$	+1,8
	$Bi_2O_{5 \text{ TB.}} + 10H^+ + 4e \leftrightarrow 2Bi^{3+} + 5H_2O$	+1,759
	$Br_{2 \times} + 2e \leftrightarrow 2Br^{-}$	+1,05
	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \leftrightarrow Br^- + 6OH^-$	+0,61
Br	$HBrO_3 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow HBrO + 2H_2O$	+1,46
	$2BrO_3^{-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrow Br_{2 \times} + 4OH^{-}$	+0,45
	$BrO^{-} + H_2O + 2e \leftrightarrow Br^{-} + 2OH^{-}$	+0,76
С	$CO_{2\Gamma} + 2H^+ + 2e \leftrightarrow CO + H_2O$	-0,12
C	$2\text{CO}_{2\Gamma} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
	$C1_{2r} + 2e \leftrightarrow 2C1^{-}$	+1,35
	$2C1O_4^{-} + 16H^{+} + 14e \leftrightarrow C1_{2r} + 8H_2O$	+1,39
Cl	$C1O_4^- + 2H^+ + 2e \leftrightarrow C1O_3^- + H_2O$	+1,19
	$2C1O_3^{-} + 12H^{+} + 10e \leftrightarrow C1_{2r} + 3H_2O$	+1,47
	$2HC1O + 2H^{+} + 2e \leftrightarrow C1_{2r} + H_{2}O$	+1,63
	$Co^{3+} + e \leftrightarrow Co^{2+}$	+1,81
Co	$Co_3O_{4 \text{ TB.}} + 8H^+ + 2e \leftrightarrow 3Co^{2+} + 4H_2O$	+2,11
	$Co_2O_{3 \text{ TB.}} + 6H^+ + 2e \leftrightarrow 2Co^{2+} + 3H_2O$	+1,75
	$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	-0,41
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2^-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3^+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr(OH)}_{3 \text{ TB.}} + 5\text{OH}^{-}$	-0,13
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,477
Cu	$Cu^{2+} + \bar{e} \leftrightarrow Cu^{+}$	+0,16
F	$F_2 + 2e \leftrightarrow 2F$	+2,87
Fe	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,77
	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e \leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	+1,70
Ga	$Ga^{3+} + 2e \leftrightarrow Ga^{+}$	-0,40

Продолжение табл. 16

Элемент	Уравнение полуреакции	E°, B
	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_{2r}$	0,000
	$H_2 - 2e \leftrightarrow 2H^-$	-2,25
Н	$2H_2O + 2e \leftrightarrow H_{2r} + 2OH^-$	-0,83
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2H_2O$	+1,776
	$HO_2^- + H_2O + 2e \leftrightarrow 3OH^-$	+0,88
Hg	$Hg_2Cl_{2 \text{ TB.}} + 2e \leftrightarrow 2Hg_{xx} + 2C1^{-}$	+0,27
	$I_2 + 2e \leftrightarrow 2I$	+0,54
	$IO_4^- + 2H^+ + 2e \leftrightarrow IO_3^- + H2O$	+1,653
	$IO_4^- + 7H^+ + 6e \leftrightarrow HIO + 3H_2O$	+1,235
I	$HIO_4 + 7H^+ + 8e \leftrightarrow \Gamma + 4H_2O$	+1,215
	$IO_3^- + 4H^+ + 4e \leftrightarrow IO^- + 2H_2O$	+0,972
	$2HIO_3 + IOH^+ + 10e \leftrightarrow I_2 + 6H_2O$	+1,169
	$HIO_3 + 5H^+ + 6e \leftrightarrow I^- + 3H_2O$	+1,078
	$MnO_4^- + e \leftrightarrow MnO_4^{-2}$	+0,576
	$MnO_4 + 2H_2O + 3e \leftrightarrow MnO_{2 \text{ TB.}} + 4OH$	+0,588
Mn	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,507
	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrow MnO_{2 \text{ TB.}} + 4OH^{-}$	+0,51
	$MnO_{2 \text{ TB.}} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
	$NO_3^- + 2H^+ + e \leftrightarrow NO_{2\Gamma} + H_2O$	+0,775
	$NO_3^- + 2H^+ + 2e \leftrightarrow NO_2^- + H_2O$	+0,835
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow NO_{\Gamma} + 2H_2O$	+0,96
	$2NO_2 \Gamma + 8H^+ + 8e \leftrightarrow N_2 \Gamma + 4H_2O$	+1,363
N	$NO_2^- + 2H^+ + e \leftrightarrow NO_r + H_2O$	+1,202
	$2HNO_2 + 6H^+ + 6e \leftrightarrow N_{2r} + 4H_2O$	+1,454
	$NO_2^- + 7H^+ + 6e \leftrightarrow NH_{3r} + 2H_2O$	+0,789
	$2NO_{r} + 4H^{+} + 4e \leftrightarrow N_{2r} + 2H_{2}O$	+1,678
	$N_{2r} + 6H^+ + 6e \leftrightarrow 2NH_{3r}$	+0,057
Ni	$Ni_2O_{3 \text{ TB.}} + 6H^+ + 2e \leftrightarrow 2Ni^{2+} + 3H_2O$	+1,753
INI	$Ni_3O_{4 \text{ TB.}} + 8H^+ + 2e \leftrightarrow 3Ni^{2+} + 4H_2O$	+1,977
О	$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	+1,229
	$O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^-$	+0,401
	$O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O_2$	+0,69
	$O_{3 \Gamma} + 2H^+ + 2e \leftrightarrow O_{2 \Gamma} + H_2O$	+2,076

Окончание табл. 16

Dravare	Vacantina	
Элемент	Уравнение полуреакции	E°, B
	$P_{\text{kpac.}} + 3H^+ + 3e \leftrightarrow PH_{3r}$	-0,111
	$P_{\text{бел.}} + 3H^+ + 3e \leftrightarrow PH_{3 \Gamma}$	-0,063
P	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
	$PO_4^{3-} + 8H^+ + 5e \leftrightarrow P_{\text{kpac.}} + 4H_2O$	-0,128
	$PO_4^{3-} + 8H^+ + 5e \leftrightarrow P_{6e.L} + 4H_2O$	-0,156
	$Pb^{4+} + 2e \leftrightarrow Pb^{2+}$	+1,694
DL	$PbO_{2 \text{ TB.}} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
Pb	$PbO_{2}_{TB}+4H^{+}+SO_{4}^{2-}+2e \leftrightarrow PbSO_{4}+$	+1,685
	$2H_2O$	
Re	$ReO_4^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow ReO_{2 \text{ TB.}} + 2H_2O$	+0,51
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \leftrightarrow SO_3^{2-} + 2OH^{-}$	-0,93
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e \leftrightarrow S^{2-} + 4H_2O$	+0,149
S	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e \leftrightarrow H_2S + 4H_2O$	+0,308
S	$S_2O_8^{2-} + 2e \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,010
	$S_4O_6^{2-} + 2e \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+0,219
	$S_{TB.} + 2e \leftrightarrow S^{2-}$	-0,476
	$S_{TB.} + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2S_{\Gamma}$	+0,142
Sb	$Sb_{TB.} + 3H^+ + 3e \leftrightarrow SbH_3$	-0,510
S <sub>o</sub>	$Se_{TB.} + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2Se \Gamma$	-0,399
Se	$Se_{TB.} + 2e \leftrightarrow Se^{2-}$	-0,924
Sn	$\operatorname{Sn}^{4+} + 2e \leftrightarrow \operatorname{Sn}^{2+}$	+0,154
	$\mathrm{SnO_3}^{2^-} + 6\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e} \leftrightarrow \mathrm{Sn}^{2^+} + 3\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	+0,844
	$SnO_3^{2-} + 3H^+ + 2e \leftrightarrow HSnO_2^- + H_2O$	+0,374
Те	$Te_{TB.} + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2Te_{\Gamma}$	-0,739
	$Te_{TB.} + 2e \leftrightarrow Te^{2-}$	-1,14
T1	$T1^{3+} + 2e \leftrightarrow T1^{+}$	+1,26
V	$2VO_4^{3-} + 10H^+ + 4e \leftrightarrow V_2O_3 + 5H_2O$	+1,238

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА ОСНОВНАЯ

- 1.Ю.А. Ершов. Общая химия. М.-Высшая школа.2018. 560 с.
- 2.А.В. Жолнин. Общая химия. Учебник. – ГЭОТАР-Медиа. 2019. – 400 с.
- 3.В.А. Попков. Общая и биоорганическая химия. М.: «Академия», 2017. 368 с.
- 4.С.А. Пузаков, В.А. Попков, А.А. Филиппова. Сборник задач и упражнений по общей химии. М.: Высшая школа, 2017. 255с.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. Учебно-методическое пособие по общей химии. Р.П.Лелекова, А.И. Орехова, Н.А.Белоконова. Екатеринбург, 2016, 119 с.