

Министерство образования и науки Украины
Сумский государственный университет

4195

Сборник задач по курсу
«Медицинская химия»
для студентов-иностранцев
специальности 1201 «Медицина»
дневной формы обучения



Сумы
Сумский государственный университет
2017

СОДЕРЖАНИЕ

С.

ТЕМА 1. Комплексные соединения.....	4
ТЕМА 2. Растворы.....	5
ТЕМА 3. Термодинамика, кинетика и химическое равновесие	13
ТЕМА 4. Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимия.....	19
ТЕМА 5. Коллоидная химия.....	26
Список использованной литературы.....	30

ТЕМА 1. Комплексные соединения

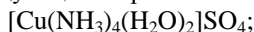
Пример 1.1. Составить координационные формулы комплексных соединений по следующим эмпирическим формулам:

а) $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$.

Координационные числа меди (II) и железа (III) равны шести.

Решение. Комплексообразователями в указанных комплексных соединениях являются Cu^{2+} и Fe^{3+} , лигандами – молекулы NH_3 , H_2O и ионы CN^- .

Нейтральные молекулы NH_3 и H_2O координируются вокруг центрального иона Cu^{2+} с помощью электронодонорных атомов N и O соответственно. Образуется внутренняя сфера – комплексный катион, к которому притягиваются противоионы $-\text{SO}_4^{2-}$ (внешняя координационная сфера). Координационную формулу катионного комплексного соединения записывают следующим образом:



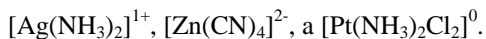
б) отрицательно заряженные ионы CN^- координируются вокруг иона Fe^{3+} , образуя внутреннюю сферу – анионный комплексный ион, к которому притягиваются ионы K^+ (внешняя координационная сфера). Координационную формулу анионного комплекса записывают следующим образом: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Пример 1.2. Определить, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. К какому типу по заряду комплексного иона относятся эти соединения? Дать им название.

Решение. Прежде всего следует определить комплексообразователь и лиганды, которые составляют внутреннюю сферу комплексного соединения. Внутренняя сфера комплекса выделяется квадратными скобками. Если во внутреннюю сферу входит атом металла, то он является комплексообразователем. Следовательно, комплексообразователь первого соединения – Ag, второго – Zn, третьего – Pt. Координационное число комплексообразователя определяется числом лигандов, входящих во внутреннюю сферу комплексного соединения. Отсюда координационное число иона серебра равно двум, иона цинка и иона платины – четырем.

Определим заряд комплексных ионов. Для этого воспользуемся принципом электронейтральности молекулы комплексного соединения. Согласно этому принципу молекула в целом электронейтральна, а составляющие ее ионы несут на себе некоторые заряды, равные степеням окисления, сумма которых равна нулю.

Зная, что циан-ион и ион хлора имеют заряд 1-, ион калия 1+, а молекулы аммиака электронейтральны, найдем заряды комплексных ионов:



Используя все тот же принцип электронейтральности, найдем степень окисления ионов – комплексообразователей. В соединении $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ хлор имеет степень окисления 1-, молекула аммиака – электронейтральна и степень окисления серебра 1+. Рассуждая аналогично, найдем степени окисления: цинка – 2+ и платины – 2+.

В зависимости от знака заряда комплексного иона различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. В приведенной задаче $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – катионный, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ – анионный, а $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – нейтральный комплексы.

Названия приведенных комплексных соединений следующие:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – диамминсеребра (I) хлорид;

$[\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ – тетрацианоцинкат (II) калия;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина.

ТЕМА 2. Растворы

Пример 2.1. Рассчитать массы соли NaCl и воды, необходимые для приготовления 70 г раствора с массовой долей 0,10.

Решение. Для расчета массы растворенного вещества преобразуем формулу (8.2):

$$m_{\text{вещ}} = \omega \cdot m_{\text{р-ра}},$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,1 \cdot 70 = 7 \text{ г.}$$

Тогда масса воды

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{вещ}} = 70 - 7 = 63 \text{ г.}$$

Пример 2.2. Навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой 4,41 г растворили в 200 г воды и получили раствор с плотностью 1,015 г/мл. Определить массовую долю, молярную, нормальную и моляльную концентрации, а также мольную долю и титр вещества.

Решение. Масса раствора состоит из суммы масс растворенного вещества и растворителя:

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + m(\text{H}_2\text{O}) = 4,41 + 200 = 204,41 \text{ г.}$$

Массовую долю вычислим по формуле (8.2):

$$\omega(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{4,41}{204,41} = 0,022 \quad (\text{или } 2,2 \%).$$

Объем раствора рассчитывается по отношению его массы к плотности:

$$V = \frac{m_{p-ра}}{\rho_{p-ра}} = \frac{204,41 \text{ г}}{1,015 \text{ г/мл}} = 204,41 \text{ мл} = 0,2014 \text{ л.}$$

Молярная и эквивалентная массы вещества составляют

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ г/моль},$$

$$m_{\text{эkv}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{B \cdot n} = \frac{294}{2} = 147 \text{ г/моль-эkv.}$$

Количество вещества и количество эквивалентов вещества равны:

$$v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m}{M} = \frac{4,41 \text{ г}}{294 \text{ г/моль}} = 0,015 \text{ моль},$$

$$n_{\text{эkv}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m}{m_{\text{эkv}}} = \frac{4,41 \text{ г}}{147 \text{ г/моль-эkv}} = 0,03 \text{ моль-эkv.}$$

Молярная концентрация

$$C_M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{v}{V} = \frac{0,015 \text{ моль}}{0,2014} = 0,074 \text{ моль/л.}$$

Нормальность раствора

$$C_N = \frac{n}{V} = \frac{0,03 \text{ моль-эkv}}{0,2014 \text{ л}} = 0,148 \text{ моль-эkv/л.}$$

Моляльность

$$C_m = \frac{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,015 \cdot 1000}{200} = 0,075 \text{ моль/1кг H}_2\text{O.}$$

Для определения мольной доли сначала необходимо рассчитать количество вещества растворителя:

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{200}{18} = 11,111 \text{ моль},$$

тогда

$$\chi(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + v(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,015}{0,015 + 11,111} = 0,0014.$$

Титр определим по формуле (8.9):

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{4,41 \text{ г}}{201,4 \text{ мл}} = 0,0219 \text{ г/мл}.$$

Пример 2.3. Чему равна молярная концентрация 98 % раствора серной кислоты, плотность которого составляет 1,84 г/мл?

Решение. Масса 1 л (или 1000 мл) раствора

$$m_{\text{р-ра}} = \rho \cdot V = 1,84 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1840 \text{ г}.$$

Массу вещества найдем после преобразования формулы (8.1):

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C \cdot m_{\text{р-ра}}}{100 \%} = \frac{98 \% \cdot 1840 \text{ г}}{100 \%} = 1803,2 \text{ г}.$$

Тогда молярная концентрация

$$C_M = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V} = \frac{1803,2 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 18,4 \text{ моль/л}.$$

Пример 2.4. В трех стаканах содержится по 100 мл 0,1 М раствора Na_2SO_4 с плотностью 1,012 г/мл. К одному из них прибавили 60 мл воды, ко второму – 10 г сухого Na_2SO_4 , а из третьего выпарили 20 г воды. Как изменилась массовая доля в каждом случае?

Решение. Для определения массовой доли исходного раствора $\omega_{\text{исх}}$ необходимо вычислить массу раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = \rho \cdot V = 1,012 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 101,2 \text{ г}$$

и массу вещества, считая объем 100 мл = 0,1 л:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = C_M \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 142 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 1,42 \text{ г}.$$

Тогда массовая доля исходного раствора

$$\omega_{\text{исх}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{1,42 \text{ г}}{101,2 \text{ г}} = 0,014 \quad (\text{или } 1,4 \%).$$

Принимая во внимание, что масса полученного в первом стакане раствора увеличилась на массу прибавленной воды ($m(\text{H}_2\text{O}) = \rho \cdot V = 1 \text{ г/мл} \cdot 6 \text{ мл} = 60 \text{ г}$)

$$m_{\text{р-ра1}} = m_{\text{р-ра}} + m(\text{H}_2\text{O}) = 101,2 + 60 = 161,2 \text{ г,}$$

вычислим массовую долю ω_1 :

$$\omega_1 = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра1}}} = \frac{1,42 \text{ г}}{161,2 \text{ г}} = 0,0088 \quad (\text{или } 0,88 \%).$$

Значит, в первом стакане массовая доля уменьшилась в

$$\frac{\omega_{\text{исх}}}{\omega_1} = \frac{0,014}{0,0088} = 1,6 \text{ раза.}$$

Во втором стакане после добавления 10 г Na_2SO_4 масса раствора составляет

$$m_{\text{р-ра2}} = 101,2 + 10 = 111,2 \text{ г,}$$

а масса вещества

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_2 = 1,42 + 10 = 11,42 \text{ г.}$$

Массовая доля во втором растворе

$$\omega_2 = \frac{11,42 \text{ г}}{111,2 \text{ г}} = 0,1027 \quad (\text{или } 10,27 \%).$$

Массовая доля во втором растворе возросла в

$$\frac{\omega_2}{\omega_{\text{исх}}} = \frac{0,1027}{0,014} = 7,3 \text{ раза.}$$

Масса раствора в третьем стакане после выпаривания воды

$$m_{\text{р-ра3}} = 101,2 - 20 = 81,2 \text{ г.}$$

Массовая доля в третьем растворе

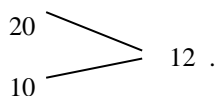
$$\omega_3 = \frac{1,42 \text{ г}}{81,2 \text{ г}} = 0,0175 \quad (\text{или } 1,75 \%).$$

В третьем растворе массовая доля тоже увеличилась в

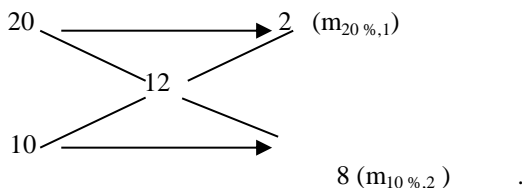
$$\frac{\omega_3}{\omega_{\text{исх}}} = \frac{0,0175}{0,014} = 1,2 \text{ раза.}$$

Пример 2.5. Какие массы каждого раствора с массовой концентрацией NaCl 10 % и 20 % нужно взять для приготовления 300г 12 % раствора?

Решение. Задачи такого типа проще решать по так называемому «правилу креста». Для этого составляют диаграмму, в верхней части которой записывают концентрацию более концентрированного раствора, в нижней – концентрацию более разбавленного, а в середине – заданную концентрацию раствора, который нужно приготовить:



Далее от большей концентрации (в нашем примере 20 %) отнимают значение концентрации того раствора, что надо приготовить (12 %), и полученную величину (20 – 12 = 8) размещают в нижней части диаграммы по диагонали. В верхней части (по диагонали) записывают разность между значениями концентраций раствора, который необходимо приготовить, и более разбавленного раствора (20 – 10 = 2). Окончательно диаграмма будет иметь вид



Откуда следует, что для приготовления заданного раствора следует взять 2 части (по массе) 20 % и 8 частей 10 % раствора. Расчет выполняют по формуле

$$m_{20\% \text{p-ра}} = \frac{m_{20\%,1} \cdot m_{\text{p-ра}}}{m_{20\%,1} + m_{10\%,2}} = \frac{2 \cdot 300}{2 + 8} = 60 \text{ г,}$$

$$m_{10\% \text{p-ра}} = \frac{m_{10\%,2} \cdot m_{\text{p-ра}}}{m_{20\%,1} + m_{10\%,2}} = \frac{8 \cdot 300}{2 + 8} = 240 \text{ г.}$$

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Пример 2.6. В 0,9 л воды растворено 54 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Рассчитать изменение давления насыщенного пара растворителя над раствором, а также температуры кипения и замерзания данного раствора.

Решение. Масса 0,9л (или 900мл) воды равна 900 г, учитывая, что плотность воды 1 г/мл. Молярная масса глюкозы $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$.

Для вычисления понижения давления насыщенного пара растворителя (т. е. воды – в нашем примере) над раствором воспользуемся уравнением (8.11):

$$\Delta P = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 - P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 \frac{V_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}.$$

Давление насыщенного пара воды при температуре кипения $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 101325 \text{ Па}$, тогда

$$\Delta P = 101325 \text{ Па} \frac{54 \text{ г}/180 \text{ г/моль}}{90 \text{ г}/18 \text{ г/моль} + 54 \text{ г}/180 \text{ г/моль}} =$$

$$= 101325 \text{ Па} \frac{0,3 \text{ моля}}{50 \text{ моль} + 0,3 \text{ моль}} = 604 \text{ Па.}$$

Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы для воды равны

$$K_E = 0,52^0, \quad K_K = 1,86^0.$$

В соответствии со вторым законом Рауля повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора следующие:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot 1000}{V_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,52 \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 900} = 0,17^0,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 900} = 0,62^{\circ}.$$

При атмосферном давлении температуры кипения и замерзания воды соответственно равны 373,15 К (100 °С) и 273,15 К (0 °С), поэтому:

$$T_{\text{кип}} = T_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta T_{\text{кип}} = 373,15 + 0,17 = 373,32 \text{ К},$$

$$T_{\text{зам}} = T_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta T_{\text{зам}} = 273,15 - 0,62 = 272,53 \text{ К}.$$

По шкале Цельсия это составляет

$$t_{\text{кип}} = 100 + 0,17 = 100,17^{\circ}\text{C},$$

$$t_{\text{зам}} = 0 - 0,62 = -0,62^{\circ}\text{C}.$$

Пример 2.7. Определить давление насыщенного пара растворителя над раствором, который получен при растворении 12г карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в 180 г воды, при 100 °С.

Решение. Молярные массы: $M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60\text{г/моль}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{г/моль}$.

Количество вещества карбамида и воды:

$$v(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = \frac{m}{M} = \frac{12}{60} = 0,2 \text{ моля};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{180}{18} = 10 \text{ моль}.$$

В соответствии с тонометрическим законом Рауля

$$P_1^0 - P_1 = P_1^0 N_2,$$

откуда

$$P_1 = P_1^0 - P_1^0 N_2 = P_1^0 \left(1 - \frac{v_1}{v_1 + v_2} \right).$$

Подставим соответствующие данные

$$P_1 = 101,325 \left(1 - \frac{0,2}{10 + 0,2} \right) = 99,338 \text{ кПа}.$$

Пример 2.8. Вычислить молярную массу неэлектролита, если давление насыщенного пара растворителя над его 8 % раствором в этиловом спирте при 20 °С составляет 7,02 кПа, а давление пара над чистым растворителем при той же температуре – 7,22 кПа.

Решение. В каждом 100 г 8 % раствора содержится 8 г неэлектролита и 92 г этилового спирта. Молярная масса этилового спирта $M(C_2H_5OH) = 46$ г/моль, а молярную массу неэлектролита обозначим $M_{неэл}$. Тогда мольная доля неэлектролита

$$N_{неэл} = \frac{v_{неэл}}{v(C_2H_5OH) + v_{неэл}} = \frac{8 / M_{неэл}}{92/46 + 8/M_{неэл}}.$$

Воспользуемся уравнением (9.11):

$$\frac{P_{C_2H_5OH}^0 - P_{C_2H_5OH}}{P_{C_2H_5OH}^0} = N_{неэл}.$$

Подставив соответствующие значения и решив полученное уравнение относительно $M_{неэл}$, вычислим молярную массу неэлектролита:

$$\frac{7,22 - 7,02}{7,22} = \frac{8 / M_{неэл}}{2 + 8 / M_{неэл}},$$

$$M_{неэл} = 140 \text{ г/моль}.$$

Пример 2.9. Какую массу глицерина $C_3H_8O_3$ необходимо растворить в 100 г воды, чтобы полученный раствор закипел при 101 °С?

Решение. $M(C_3H_8O_3) = 92$ г/моль;

$$\Delta T_{кип} = T_{кип. раствора} - T_{кип. H_2O} = 101 - 100 = 1^\circ.$$

Из второго закона Рауля

$$\Delta T_{кип} = K_E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{р-ля}}$$

имеем

$$m = \frac{\Delta T_{кип} \cdot M \cdot m_{р-ля}}{K_E \cdot 1000} = \frac{1 \cdot 92 \cdot 100}{0,52 \cdot 1000} = 17,7 \text{ г}.$$

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ. ЗАКОН ВАНТ-ГОФФА

Пример 2.10. Определить осмотическое давление при 7 °С для раствора, в 200 мл которого содержится 11,4 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Решение. Молярная масса сахара $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342$ г/моль, объем раствора 200 мл = 0,2 л.

$$C_M = \frac{\text{Молярная концентрация}}{M \cdot V} = \frac{m}{342 \cdot 0,2} = 0,17 \text{ моль/л.}$$

Выразив температуру по шкале Кельвина ($T = 7 + 273 = 280$), найдем осмотическое давление

$$\pi = C_M RT = 0,17 \cdot 8,314 \cdot 280 = 388 \text{ кПа.}$$

Пример 2.11. Определить молекулярную массу анилина, если его раствор с концентрацией 1 % и плотностью 1 г/мл при 0 °С имеет осмотическое давление 244 кПа.

Решение. Поскольку плотность раствора 1 г/мл, то его объем, который занимает раствор массой 100 г, равен $V = m/\rho = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$. По формуле (8.19) рассчитаем молярную массу анилина

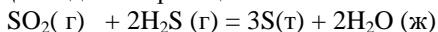
$$M = \frac{m R T}{\pi \cdot V} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 273}{244 \cdot 0,1} = 93 \text{ г/моль.}$$

Молекулярная масса численно равна молярной массе, поэтому $M_r(\text{анилина}) = 93$.

ТЕМА 3. Термодинамика, кинетика и химическое равновесие

Пример 3.1. Вычислить тепловой эффект реакции между оксидом серы (IV) и сероводородом по данным энтальпий образования веществ (кДж/моль): $\Delta H_f^0(SO_2) = -296,9$; $\Delta H_f^0(H_2S) = -20,15$; $\Delta H_f^0(H_2O)_{(ж)} = -285,84$. Относится ли данная реакция к экзотермическим?

Решение. Для заданной реакции



тепловой эффект рассчитывается по следствию из закона Гесса:

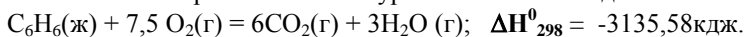
$$\Delta H_{298}^0 = 3\Delta H_f^0(S) + 2\Delta H_f^0(H_2O) - \Delta H_f^0(SO_2) - 2\Delta H_f^0(H_2S) =$$

$$= 3 \cdot 0 + 2(-285,84) - (-296,9) - 2(-20,15) = -234,4 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta H_{298}^0 < 0$, то реакция экзотермическая.

Пример 3.2. Тепловой эффект реакции горения моля жидкого бензола с образованием диоксида углерода и водяного пара равен – 3135,58 кДж. Написать термохимическое уравнение и вычислить энтальпию образования $C_6H_6(ж)$.

Решение. Термохимическое уравнение имеет вид



Согласно закону Гесса тепловой эффект данной реакции

$$\Delta H_{298}^0 = 6\Delta H_f^0(CO_2) + 3\Delta H_f^0(H_2O(г)) - \Delta H_f^0(C_6H_6(ж)) - 7,5\Delta H_f^0(O_2),$$

откуда энтальпия образования жидкого бензола

$$\Delta H_f^0(C_6H_6(ж)) = 6\Delta H_f^0(CO_2) + 3\Delta H_f^0(H_2O(г)) - 7,5\Delta H_f^0(O_2) - \Delta H_{298}^0.$$

Пользуясь справочными данными относительно энтальпий образования соответствующих веществ, получим

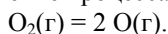
$$\Delta H_f^0(C_6H_6(ж)) = 6(-393,51) + 3(-241,83) - 7,5 \cdot 0 - (-3135,58) =$$

$$= +49,03 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку протекание химической реакции сопровождается разрушением одних химических связей и образованием других, то по известным значениям энергии химических связей можно вычислить энтальпию химической реакции или по известной энтальпии – энергию связи.

Пример 3.3. Вычислить энергию связи, или энергию диссоциации молекулы O_2 , если по справочным данным $\Delta H_{f,0}^0 = 247,5 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Уравнение процесса диссоциации молекулы кислорода



Исходя из следствия из закона Гесса, имеем

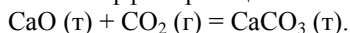
$$\Delta H_{\text{дисс}}^0(O_2) = 2\Delta H_f^0(O) - \Delta H_f^0(O_2) = 2 \cdot 247,5 - 0 = 495 \text{ кДж/моль,}$$

т. е. энергия связи равна тепловому эффекту диссоциации:

$$E_{O-O} = E_{\text{дисс.}}(O_2) = \Delta H_{\text{дисс}}^0(O_2).$$

Пример 3.4. Определить интервал температур, при которых реакция $CaO + CO_2 = CaCO_3$ протекает в прямом направлении, а при которых – в обратном.

Решение. На основании справочных данных относительно энтальпий и энтропий образования соответствующих веществ вычислим изменение энтропии и тепловой эффект реакции



Так как энтропия является функцией состояния, ее изменение при химической реакции равно

$$\Delta S^0_{298} = S^0_{298}(\text{CaCO}_3) - S^0_{298}(\text{Ca}) - S^0_{298}(\text{CO}_2) = 92,88 - 39,7 - 213,68 = -160,5 \text{ Дж/моль К} = -0,1605 \text{ кДж/моль К.}$$

Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции равен

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_f(\text{CaCO}_3) - \Delta H^0_f(\text{Ca}) - \Delta H^0_f(\text{CO}_2) = -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,1 \text{ кДж/моль.}$$

При стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$) энергия Гиббса

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H - T\Delta S = -178,1 - 298(-0,1605) = -130,3 \text{ кДж/моль К.}$$

$\Delta G^0_{298} < 0$, поэтому при стандартных условиях самопроизвольно протекает прямая реакция.

Для определения равновесной температуры, при которой происходит изменение знака энергии Гиббса, воспользуемся условием

$$T_{\text{равн}} = \Delta H / \Delta S$$

и будем считать, что ΔH^0_{298} и ΔS^0_{298} мало изменяются с повышением температуры. Тогда

$$T_{\text{равн}} = \frac{-178,1}{-0,1605} = 1109,7 \text{ К.}$$

Итак, при температурах, ниже 1109,7 К, самопроизвольно будет протекать прямая реакция, а выше 1109,7 К – обратная.

Кинетика и химическое равновесие

Пример 3.5. При 509^0 константа скорости реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ равна 0,16, а исходные концентрации (моль/л): $[\text{H}_2]_{\text{исх}} = 0,04$; $[\text{I}_2]_{\text{исх}} = 0,05$. Вычислить начальную скорость реакции. Как изменится скорость реакции, если концентрация водорода уменьшится до 0,03 моль/л?

Решение. В соответствии с законом действующих масс начальная скорость реакции равна

$$v = k[\text{H}_2]_{\text{исх}} \cdot [\text{I}_2]_{\text{исх}} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}.$$

К определенному времени прореагировало водорода: 0,04 - 0,03 = 0,01 (моль/л). Сопоставляя коэффициенты в уравнении реакции, делаем вывод, что и йода прореагировало такое же количество, поэтому его концентрация приобрела значение: $[\text{I}_2] = 0,05 - 0,01 = 0,04$ (моль/л). При этом скорость реакции

$$\vartheta = k[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}.$$

По сравнению с начальной скоростью реакции уменьшится в

$$\vartheta_{\text{нач}} / \vartheta = 3,2 \cdot 10^{-4} / 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,7 \text{ раза.}$$

Пример 3.6. Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ при повышении давления в 2 раза?

Решение. Для упрощения обозначим исходные концентрации реагентов: $[\text{NO}]_{\text{исх}} = a$, $[\text{O}_2]_{\text{исх}} = b$. Тогда начальная скорость реакции

$$\vartheta_{\text{нач}} = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = k a^2 b.$$

При повышении давления в 2 раза концентрации тоже возрастут вдвое:

$$[\text{NO}]_1 = 2a ; [\text{O}_2]_1 = 2b.$$

Тогда скорость реакции будет

$$\vartheta_1 = k(2a)^2 \cdot 2b = k 4a^2 \cdot 2 = 8 k a^2 b = 8 \vartheta_{\text{нач}}.$$

То есть при этом скорость реакции увеличится в 8 раз.

Пример 3.7. Температурный коэффициент реакции равен 3. Как изменится скорость реакции при снижении температуры на 40° ?

Решение. Преобразуем уравнение Вант-Гоффа и подставим данные, учитывая, что $T_2 - T_1 = -40$ (так как температура снижается).

$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^{-4} = 1/3^4 = 1/81.$$

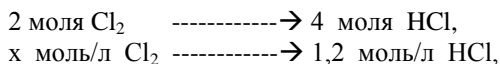
Т. е. скорость реакции уменьшится в 81 раз.

Пример 3.8. Равновесие в системе $2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow 4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ установилось при следующих концентрациях (моль/л): $[\text{Cl}_2] = 0,8$; $[\text{H}_2\text{O}] = 2,4$; $[\text{HCl}] = 1,2$; $[\text{O}_2] = 1,4$. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации Cl_2 и H_2O , считая, что в начале реакции хлороводород в системе отсутствовал.

Решение. Согласно закону действующих масс для состояния равновесия константа равновесия равна

$$K = \frac{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{1,2^4 \cdot 1,4}{0,8^2 \cdot 2,4^2} = 0,788.$$

Обозначим концентрацию израсходованного Cl_2 через x и составим пропорцию в соответствии с уравнением реакции:



$$x = \frac{2 \cdot 1,2}{4} = 0,6 \text{ (моль/л)}.$$

Так как к моменту установления равновесия израсходовано 0,6 моль/л Cl_2 , то его исходная концентрация была

$$[\text{Cl}_2]_{\text{исх}} = [\text{Cl}_2] + x = 0,8 + 0,6 = 1,4 \text{ (моль/л)}.$$

Перед формулой H_2O в уравнении реакции стоит такой же коэффициент, что и перед формулой Cl_2 , поэтому можно сделать вывод, что израсходованная концентрация H_2O тоже равна 0,6 моль/л. Тогда исходная концентрация водяного пара $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = [\text{H}_2\text{O}] + x = 2,4 + 0,6 = 3,0 \text{ (моль/л)}$.

Пример 3.9. Вычислить равновесные концентрации веществ в системе $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 1023 К, если $K_c = 1$, а исходные концентрации $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 3 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 3 \text{ моль/л}$.

Решение. Поскольку начальные концентрации продуктов не указаны, то считаем, что они были равны нулю: $[\text{CO}_2]_{\text{исх}} = 0$; $[\text{H}_2]_{\text{исх}} = 0$.

Предположим, что концентрация CO_2 увеличилась на x моль/л, тогда равновесная концентрация $[\text{CO}] = 3 - x = x$.

Из уравнения реакции видно, что на столько же увеличилась концентрация водорода $[\text{H}_2] = 0 + x = x$ и уменьшились концентрации исходных веществ, то есть $[\text{CO}] = 3 - x$ и $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x$.

Подставим равновесные концентрации в уравнение закона действующих масс:

$$K_c = 1 = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x \cdot x}{(3 - x)(3 - x)}.$$

Откуда $9 - 6x + x^2 = x^2$,
 $6x = 9$, $x = 1,5$.

Итак, равновесные концентрации $[CO] = 1,5$ моль/л;

$[H_2] = 1,5$ моль/л; $[H_2O] = 3 - x = 1,5$ моль/л ; $[CO_2] = 3 - x = 1,5$ моль/л.

В том случае, если константа равновесия неизвестна, ее можно рассчитать на основании термодинамических данных реакции, то есть

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT) \text{ и } K_c = K_p (RT)^{-\Delta\nu}.$$

Пример 3.10. Как будет смещаться равновесие в системе $CH_4 + 2H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 - Q$ при добавлении CH_4 ; при увеличении давления; при повышении температуры?

Решение

Если в систему прибавить метан CH_4 , то есть увеличить его концентрацию, ускорится прямая реакция и равновесие будет смещаться вправо. Ускорение прямой реакции приведет к увеличению концентрации продуктов реакции CO_2 и H_2 и уменьшению концентрации водяного пара. Процесс будет протекать до тех пор, пока не установится новое равновесие с такими концентрациями всех компонентов, чтобы соотношение между ними, определяемое константой равновесия, оставалось постоянным.

Согласно принципу Ле-Шателье увеличение общего давления в системе смещает равновесие в сторону уменьшения давления, т. е. в сторону уменьшения количества молей газа, что достигается при протекании обратной реакции (слева $\sum\nu = 3$ моля, справа $\sum\nu = 5$ моль).

Поскольку прямая реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), то повышение температуры в системе будет смещать равновесие вправо. Это можно пояснить таким образом. Повышение температуры вызывает увеличение константы равновесия:

$$K_p = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]^4}{[CH_4] \cdot [H_2O]^2},$$

поэтому необходимо, чтобы произведение концентраций продуктов реакции возрастало значительно, чем произведение концентраций исходных веществ, что реализуется лишь при смещении равновесия в сторону прямой реакции.

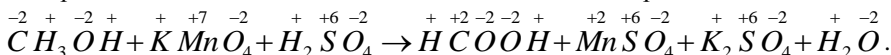
ТЕМА 4. Окислительно-восстановительные реакции.
Электрохимия

Пример 4.1. Подберите коэффициенты в схеме окислительно-восстановительной реакции:

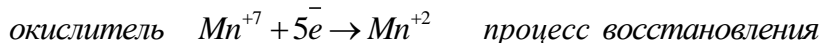
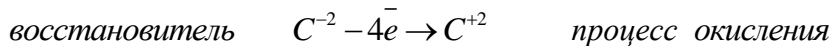


Решение

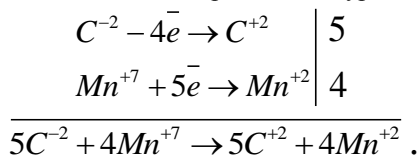
1. Определяем степени окисления элементов до и после реакции:



2. Составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления:



3. Подбираем коэффициенты для электронных полуреакций:



4. Расставляем коэффициенты в уравнении реакции:



Остальные коэффициенты находим подбором в последовательности:

K_2SO_4 , H_2SO_4 , H_2O . Окончательное уравнение реакции имеет вид

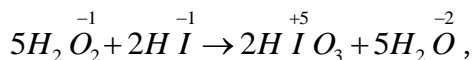


Проверить правильность написания уравнения можно подсчетом количества атомов кислорода: в левой части уравнения их $5 \cdot 1 + 4 \cdot 4 + 6 \cdot 4 = 45$ и в правой части $5 \cdot 2 + 4 \cdot 4 + 2 \cdot 4 + 11 \cdot 2 = 45$.

Пример 4.2. Определите, какие свойства – окислительные или восстановительные – имеет пероксид водорода в данных реакциях.

Ответ.

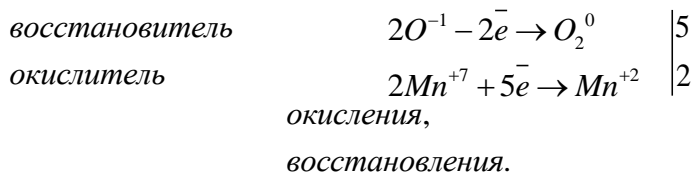
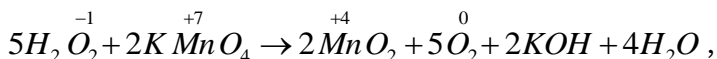
В первой реакции атомы кислорода (-1) понижают свою степень окисления до -2, поэтому H_2O_2 является восстановителем:



окисления,

восстановления.

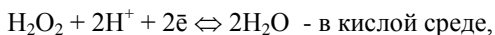
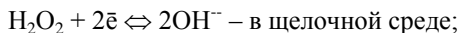
Во второй реакции атомы кислорода (-1) увеличивают свою степень окисления до 0, поэтому H_2O_2 является окислителем:



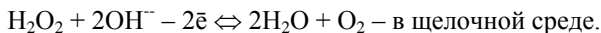
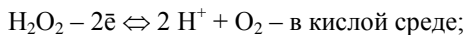
Пример 4.3. 3 % раствор пероксида водорода применяется в медицине в качестве кровоостанавливающего и дезинфицирующего средства. Какое превращение пероксида водорода лежит в основе его дезинфицирующего действия?

Решение. Пероксид водорода H_2O_2 может быть как окислителем, так и восстановителем. В зависимости от характера среды возможны следующие превращения пероксида водорода:

H_2O_2 – окислитель:

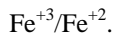


H_2O_2 – восстановитель:



Выделяющийся в данных реакциях кислород оказывает антисептическое действие.

Пример 4.4. Рассчитайте величину окислительно-восстановительного потенциала электрода, составленного из окисленной и восстановленной форм, если $\varphi^0 = 0,771$ В, при $25^\circ C$, а отношение окисленной и восстановленной форм 10:1.



Решение. Потенциал окислительно-восстановительного электрода при $25^\circ C$ определяют по формуле Нернста-Петерса:

$$\varphi_{\text{ок/восст}} = \varphi_{\text{ок/восст}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(\text{окисл.})}{C(\text{восст.})},$$

где $\varphi_{\text{ок/восст}}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал; $C(\text{окисл.})$ и $C(\text{восст.})$ – концентрация окисленной и восстановленной форм в растворе;

n – число электронов, участвующих в полуреакциях.

Для системы $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ уравнение Нернста - Петерса запишется так:

$$\varphi_{\text{ок/восст}} = 0,771 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{10}{1} = 0,83 \text{ В.}$$

Ответ: $\varphi_{\text{ок/восст}} = 0,83 \text{ В.}$

Пример 4.5. Определить pH крови, если ЭДС цепи, составленной из водородного электрода, опущенного в кровь, и насыщенного каломельного электрода, равна 0,677 В при 25 °С. Потенциал насыщенного каломельного электрода равен + 0,25 В.

Решение. Потенциал водородного электрода равен

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{H}^+}.$$

Используя значения стандартных потенциалов и исходя из того, что $\varphi_{\text{анода}} < \varphi_{\text{катода}}$, определяем анод и катод. Так как $\varphi_{\text{катода}}^0$ положительного электрода (+ 0,25 В) больше $\varphi_{\text{анода}}^0$ водородного электрода (0В), то катодом является каломельный, а анодом водородный потенциалы. Тогда ЭДС цепи равна разности потенциалов

$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{анод}}$. Подставляем известные значения в

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$$

это выражение и получаем

$$0,68 = 0,25 - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{H}^+}.$$

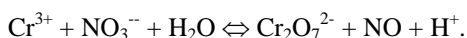
Но $\varphi^0 = 0$, а $-\lg C = \text{pH}$.

$$\frac{2\text{H}^+/\text{H}_2}{0,677 - 0,25} = \text{H}^+$$

Тогда $\text{pH} = \frac{0,059}{0,059} = 7,24$.

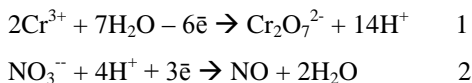
Ответ: pH крови равно 7,24.

Пример 4.5.1. На основании ионно-электронных уравнений расставьте коэффициенты в системе

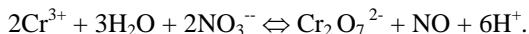


Исходя из стандартных электродных потенциалов, определите направление окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях.

Решение. Составляем ионно-электронные уравнения:

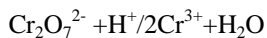


Суммируем обе полуреакции, предварительно умножив второе уравнение на 2. После сокращения получим

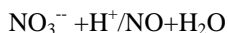


По справочнику находим стандартные электродные потенциалы соответствующих окислительно-восстановительных систем:

$$\varphi^0 = +1,33,$$



$$\varphi^0 = +0,96.$$



Для определения направления реакции рассчитаем величину ЭДС по разности между стандартными электродными потенциалами окислителя и восстановителя. Так как в прямой реакции окислителем является ион NO_3^- , а восстановителем - Cr^{3+} , то ЭДС такого гальванического элемента равен

$$\text{ЭДС} = \varphi^0_{\text{окислителя}} - \varphi^0_{\text{восстановителя}}$$

$$\begin{aligned} \text{ЭДС}_{\text{прям}} &= \varphi^0_{\text{NO}_3^- + \text{H}^+ / \text{NO} + \text{H}_2\text{O}} - \varphi^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}} = \\ &= 0,96 - 1,33 = -0,37. \end{aligned}$$

Поскольку ЭДС отрицательна, значит, самопроизвольное протекание прямой реакции при стандартных условиях невозможно и, следовательно, в данной системе идет обратная реакция, для которой ЭДС имеет положительное значение

$$\begin{aligned} E_{\text{обр}} &= \varphi^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}} - \varphi^0_{\text{NO}_3^- + \text{H}^+ / \text{NO} + \text{H}_2\text{O}} = \\ &= 1,33 - 0,96 = +0,37. \end{aligned}$$

Пример 4.6. Определите, какая из реакций пойдет в первую очередь при добавлении Cl_2 к смеси KBr и KI .

По справочнику находим стандартные электродные потенциалы соответствующих окислительно-восстановительных полуреакций:

$$\varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В}; \quad \varphi^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,07 \text{ В};$$

$$\varphi^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ В}.$$



Расчет ЭДС для первой и второй реакции:

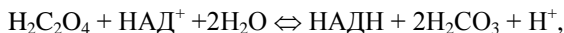
$$\begin{aligned} \text{ЭДС}_1 &= \varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - \varphi^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,36 - 1,07 = +0,29 \text{ В} > 0; \\ &\text{Cl}_2/2\text{Cl}^- \quad \text{Br}_2/2\text{Br}^- \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ЭДС}_2 &= \varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - \varphi^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 1,36 - 0,54 = +0,82 \text{ В} > 0. \\ &\text{Cl}_2/2\text{Cl}^- \quad \text{I}_2/2\text{I}^- \end{aligned}$$

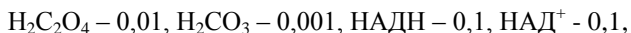
Для таких случаев применимо общее правило: пойдет в первую очередь реакция, для которой значение ЭДС имеет большую величину (реакция 2 в нашем примере).

Ответ: в первую очередь будет окисляться иодид-ион, так как $\text{ЭДС}_2 > \text{ЭДС}_1$.

Пример 4.7. Определить направление реакции



если концентрация реагирующих веществ, моль/л,

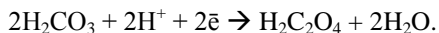


а стандартные электродные потенциалы полуреакций

$$\varphi^0 = -0,32 \text{ В};$$



$$\varphi^0 = -0,385 \text{ В}.$$



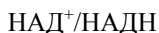
Решение. Для определения направления реакции рассчитываем ЭДС по разности между электродными потенциалами окислителя и восстановителя. В прямой реакции окислителем является НАД^+ , а восстановителем – НООС-СООН ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – щавелевая кислота) и поэтому ЭДС данной реакции

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}}.$$

Для расчета потенциала φ окислителя используем уравнение Нернста - Петерса

$$\varphi_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} = \varphi^0_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восстан}]},$$

где $\varphi^0_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} = -0,32 \text{ В}$, n – число электронов,



участвующих в реакции и равных 2,

$[\text{окисл}]$ – концентрация окисленной формы НАД^+ , равная 0,1 моль/л;
 $[\text{восст}]$ – концентрация восстановленной формы НАДН , равная 0,1 моль/л.

$$\varphi_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} = -0,32 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,1} = -0,32 \text{ В}.$$

Аналогично рассчитываем потенциал φ восстановителя:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = -0,385 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,001}{0,01} =$$

$$= -0,385 + 0,0295 \lg 0,1 = -0,385 - 0,0295 = -0,4145 \text{ В.}$$

Определяем ЭДС прямой реакции:

$$\text{ЭДС прямой} = \varphi_{\text{окисл}} - \varphi_{\text{восст}} = -0,32 - (-0,4145) = +0,0945 \text{ В.}$$

ЭДС прямой реакции – величина положительная, и, следовательно, реакция в данных условиях протекает самопроизвольно слева направо.

Пример 4.8. Составить схемы гальванических элементов, в одном из которых никель является анодом, а в другом – катодом. Написать для каждого из этих элементов электронные уравнения электродных процессов. Вычислить стандартную ЭДС.

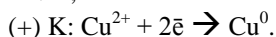
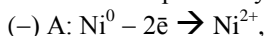
Решение. В гальваническом элементе с никелевым анодом катодом может служить металл с большим значением стандартного электродного потенциала, например медь:

$$(\mathcal{E}^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В, } \mathcal{E}^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}).$$

В качестве электролитов можно взять растворимые соли NiSO_4 и CuSO_4 с концентрациями 1 моль/л, поскольку речь идет о стандартной ЭДС. Схема гальванического элемента



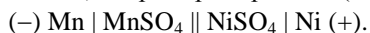
Электронные уравнения электродных процессов:



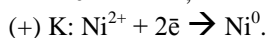
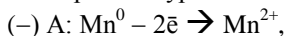
Стандартная электродвижущая сила этого гальванического элемента

$$E^0 = \mathcal{E}_K^0 - \mathcal{E}_A^0 = 0,34 - (-0,25) = 0,59 \text{ В.}$$

Если никель будет катодом, то в качестве анода необходимо взять более активный металл, например марганец ($\mathcal{E}^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ В}$):



Электронные уравнения электродных процессов:

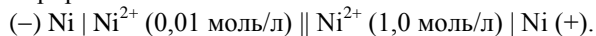


Стандартная электродвижущая сила

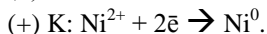
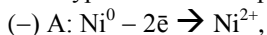
$$E^0 = \mathcal{E}_K^0 - \mathcal{E}_A^0 = -0,25 - (-1,18) = 0,93 \text{ В.}$$

Пример 4.9. Составить схему и вычислить ЭДС концентрационного гальванического элемента, составляющего из никелевых электродов, если концентрации солей равны (моль/л): $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$; $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0$. При какой концентрации электролитов гальванический элемент прекратит свою работу?

Решение. Анодом в концентрационном гальваническом элементе является электрод, погруженный в более разбавленный раствор, а катодом – в более концентрированный. Схема такого гальванического элемента



Электронные уравнения электродных процессов:



Электродвижущую силу вычислим по формуле (11.12):

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01} = 0,0295 \cdot 2 = 0,059 \text{ В}.$$

Гальванический элемент прекратит свою работу, когда концентрации электролитов возле анода и катода станут одинаковыми, т. е. $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{K}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{A}}$. Пусть в катодном пространстве концентрация соли уменьшилась на x моль/л, а в анодном – увеличилась на такую же величину. Тогда $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{K}} = 1,0 - x$, $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{A}} = 0,01 + x$,

$$1,0 - x = 0,01 + x,$$

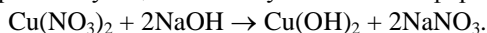
$$x = 0,495,$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{K}} = 1,0 - 0,495 = 0,505 \text{ моль/л},$$

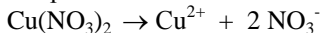
$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{A}} = 0,01 + 0,495 = 0,505 \text{ моль/л}.$$

ТЕМА 5. Коллоидная химия

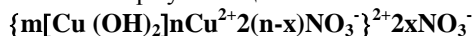
Пример 5.1. Золь гидроксида меди получен при сливании растворов гидроксида натрия и нитрата меди. Причём нитрата меди было взято в избытке. Какой из электролитов KBr , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 имеет наименьший порог коагуляции? Почему? Напишите формулу мицеллы золя.



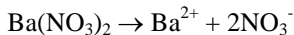
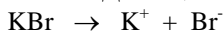
Нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ взят в избытке, следовательно, является стабилизатором.



Формула мицеллы



Диссоциация электролитов:



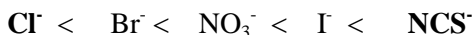
Коллоидная частица положительная, значит, коагулирующее действие оказывают отрицательно заряженные ионы: Br^- , NO_3^- , Cl^- .

$$\text{ПК}^{1)} = \frac{K}{z^6}, \text{ где } K - \text{константа, характеризующая дисперсионную}$$

среду и дисперсную фазу; z – заряд коагулирующего иона.

Данное уравнение подтверждает известное эмпирическое правило Шульце – Гарди, по которому коагулирующая сила иона возрастает с зарядом.

Коагулирующая способность электролита определяется положением иона в лиотропном ²⁾ ряду:



Наименьшая
адсорбционная
способность

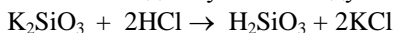
Наибольшая
адсорбционная
способность

Заряд у ионов Br^- , NO_3^- , Cl^- одинаков, а в соответствии с лиотропным рядом наименьшим порогом коагуляции обладает электролит $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

¹⁾ ПК – порог коагуляции. Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию коллоидного раствора, называется **порогом коагуляции**;

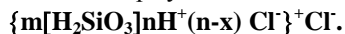
²⁾ лиотропный ряд – ряд ионов одинаковой валентности, расположенных в порядке их способности к адсорбции.

Пример 5.2. Золя кремниевой кислоты был получен при взаимодействии растворов K_2SiO_3 и HCl . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду.



Катод имеет отрицательный заряд. Следовательно, частица должна быть заряжена положительно, чтобы в электрическом поле двигаться к катоду.

Формула мицеллы



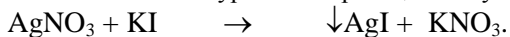
В избытке соляная кислота HCl , следовательно, она является стабилизатором: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

Если бы стабилизатором был K_2SiO_3 , то частица была бы заряжена отрицательно и двигалась к аноду.

Пример 5.3. Золь иодида серебра AgI получен добавлением 8 см^3 водного раствора иодида калия KI концентрации $0,005 \text{ моль/л}$ к 10 см^3 водного раствора нитрата серебра AgNO_3 концентрации $0,002 \text{ моль/л}$. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя. Как будет заряжена частица?

Решение

Напишем уравнение реакции получения золя иодида серебра:



Формула мицеллы и заряд частицы будут зависеть от того, какой из растворов взят в избытке.

В 8 см^3 раствора иодида калия KI содержится:

$$\frac{166 \cdot 0,005 \cdot 8}{1000} = 0,00664 \text{ г KI}$$

В 10 см^3 водного раствора нитрата серебра AgNO_3

$$\frac{170 \cdot 0,002 \cdot 10}{1000} = 0,0034 \text{ г AgNO}_3$$

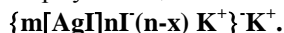
Определим, сколько KI потребуется для связывания $0,034 \text{ г AgNO}_3$:

$$\frac{0,0034 \cdot 166}{170} = 0,00332 \text{ г}$$

Это количество меньше, чем введено KI . Следовательно, в растворе имеется избыток KI . KI – стабилизатор,



Формула мицеллы



Частица заряжена отрицательно.

Пример 5.4. Составьте формулу мицеллы золя, полученного при взаимодействии 5 мл иодида калия $0,003 \text{ моль/л}$ раствора и 10 мл $0,002 \text{ моль/л}$ нитрата серебра. Определите знак заряда гранулы. Каким методом получен золь?

Напишем уравнение реакции получения золя иодида серебра:



Формула мицеллы и заряд частицы будут зависеть от того, какой из растворов взят в избытке.

В 5 мл раствора KI содержится:

$$\frac{166 \cdot 0,003 \cdot 5}{1000} = 0,00249 \text{ г KI}.$$

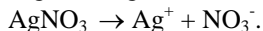
В 10 см^3 водного раствора AgNO_3

$$\frac{170 \cdot 0,002 \cdot 10}{1000} = 0,0034 \text{ г AgNO}_3$$

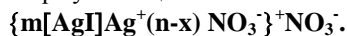
Определим, сколько KI потребуется для связывания 0,034 г AgNO₃:

$$\frac{0,0034 \cdot 166}{170} = 0,00332 \text{ г}$$

Это количество больше, чем введено KI. Следовательно, в растворе имеется избыток AgNO₃. AgNO₃ – стабилизатор,



Формула мицеллы



Частица заряжена положительно.

Золь получен химическим методом реакцией обмена.

Пример 5.5. Какую соль (CaSO₄, NaCl) нужно взять в наименьшем количестве для коагуляции золя хлорида серебра со стабилизатором хлоридом калия?

Золь: AgCl.

Стабилизатор: KCl.



Формула мицеллы



Гранула (частица) имеет отрицательный заряд по знаку. Коагулирующие ионы должны быть одного заряда с противоионами. Это может быть Ca²⁺ или Na⁺. Согласно эмпирическому правилу Шульце – Гарди коагулирующая сила иона возрастает с зарядом. Значит, в наименьшем количестве надо взять соль CaSO₄.

Список использованной литературы

1. Аликберова Л. Ю., Лидин Р. А., Молочко В. А., Логинова Г. П. Практикум по общей химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М. : Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2004. – 320 с.
2. Кириченко В. І. Загальна хімія: Навчальний посібник. – К. : Вища школа, 2005. – 639 с.
3. Курмакова І. М., Куратова Т. С., Грузнова С. В. та ін. Тести. Хімія – Київ : Вид-во «Академія», 2007. – 278 с.
4. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії : Підручник . – К. : Каравела, 2006. – 304 с.
5. Глинка Н. Л. Общая химия : Учебное пособие для вузов / Под ред. А. И. Ермакова. – М. : Интеграл-Пресс, 2004. – 728 с.
6. Коровин Н. В. Общая химия : Учебник для технических направлений и специальностей вузов. – М. : Высшая школа, 2006. – 557 с.
7. Сборник задач и упражнений по общей и неорганической химии : Пособие для вузов / Н. Н. Павлов, В. И. Фролов, С. В. Фролов и др.; Под ред. Н. Н. Павлова. – М. : Дрофа, 2005. – 239 с.
8. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов / В. И. Фролов, Т. Н. Курохтина, З. Н. Дымова и др.; Под ред. Н. Н. Павлова, В. И. Фролова. – 2-изд., перераб. и доп. – М. : Дрофа, 2002. – 304 с.
9. 6. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії : Підручник. – К.: Каравела, 2006. – 304 с.