

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

В. Н. ПРОРОКОВ, Н. А. ЛИТОВА

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ТЕОРИЯ • ЗАДАЧИ • ЭКСПЕРИМЕНТ

Под редакцией В. Н. Пророкова

2-е издание,
переработанное и дополненное

Иваново 2009

УДК 54.546

Пророков, В.Н. Равновесия в растворах электролитов. Теория, задачи, эксперимент: учебное пособие / В.Н. Пророков, Н.А. Литова; под ред. В.Н. Пророкова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Изд. 2-е; перераб. и доп. – Иваново, 2009, – 102 с.

ISBN 978–5–9616–0282–1.

Учебное пособие состоит из трёх частей и справочного приложения. Теоретическая часть содержит основы качественного исследования и количественного расчёта ионных равновесий в водных растворах электролитов: кислотно-основных, равновесий растворения, комплексообразования, окислительно-восстановительных, – подробно разбираются типичные примеры расчётов.

Вторая часть пособия содержит большое число вопросов и задач различной степени сложности, предназначенных как для самостоятельной работы студентов, так и для выполнения контрольных заданий по изучаемым темам.

Во второе издание включены два новых раздела: экспериментальная часть, в которой приводится описание и методика выполнения четырёх лабораторных работ, и справочное приложение.

Предназначено для студентов первого курса университета, обучающихся по направлению и специальности «Химия». Будет полезно студентам химико-технологических специальностей и преподавателям общей и неорганической химии.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУ ВПО Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра химии Ивановской государственной текстильной академии;
доктор химических наук, проф. В.К. Абросимов (Ивановский государственный энергетический университет).

ISBN 978–5–9616–0282–1

© Пророков В.Н.,
Литова Н.А., 2009

© ГОУ ВПО Ивановский
государственный
химико-технологический
университет, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	4
1. Теоретические основы	5
1.1. Типы равновесий в растворах электролитов	5
1.2. Смещение равновесий	10
1.3. Количественные характеристики и расчёт равновесий	11
1.4. Примеры расчёта равновесий	23
2. Вопросы и задачи	41
2.1. Кислотно-основные (протолитические) равновесия	41
2.2. Гетерогенные равновесия с участием осадков малорастворимых электролитов	48
2.3. Равновесия в растворах координационных соединений	53
2.4. Окислительно-восстановительные реакции и равновесия	59
3. Лабораторные работы	69
3.1. Реакции ионного обмена. Протолитические и гетерогенные равновесия	69
3.2. Измерение рН среды	74
3.3. Комплексные соединения	75
3.4. Окислительно-восстановительные реакции и равновесия	81
<i>Приложения</i>	86
<i>Список литературы</i>	101

Предисловие

Я часто говорю, что когда вы можете обсуждать что-либо, основываясь на численных величинах, вы кое-что знаете об этом. Но когда вы не можете это измерить, когда вы не можете выразить это количественно, ваши знания бедны и неудовлетворительны.

В. Дж. Томсон, лорд Кельвин

Учение о растворах электролитов является одним из важнейших разделов общей и физической химии. Оно начало формироваться в 80-х годах 19 века на основе химической гидратной теории растворов Д. И. Менделеева, термодинамической теории разбавленных растворов Я. Вант-Гоффа и теории электролитической диссоциации С. Аррениуса. Дальнейшее развитие учение о растворах получило в результате установления определяющей роли растворителя в процессе электролитической диссоциации и создания теории ионной гидратации или сольватации (работы И. А. Каблукова и других исследователей). Эти представления связали исходные теории в единое целое и стали классической основой для современных физико-химических исследований многокомпонентных жидких систем.

В настоящем учебном пособии подобраны вопросы и задачи, относящиеся к одному из фундаментальных разделов теории растворов, имеющему к тому же большое практическое значение, – «Реакции и равновесия в водных растворах электролитов». Пособие соответствует примерной программе по общей и неорганической химии для химических факультетов университетов и составлено на основе курсов лекций по этим дисциплинам, читаемых авторами студентам факультета фундаментальной и прикладной химии ИГХТУ (Высшего химического колледжа РАН).

В сборник включены вопросы, задачи и описание лабораторных работ по данному разделу, которые предполагают знание студентами основ химической термодинамики, теории кислот и оснований, теории разбавленных растворов сильных электролитов, теории координационных соединений и основ электрохимии. Учебное пособие рассчитано на самостоятельную работу студентов. Поэтому контрольные задания предваряет краткое изложение теоретического материала с большим числом примеров, их подробным разбором и рассмотрением методики решения задач.

Предлагаемые вопросы и задачи различны по форме и степени сложности. Это даёт возможность преподавателю варьировать контрольные задания с учётом уровня подготовки студентов. В зависимости от требуемой точности и оценки значимости величин, расчёты равновесий могут проводиться более или менее приближённо. Студенты могут выбирать тот или иной вариант приближения для конкретного расчёта. Как правило, условия задач содержат минимальное количество исходных данных. Необходимые дополнительные справочные величины приведены в приложении.

Авторы

1. Теоретические основы

1.1. Типы равновесий в растворах электролитов

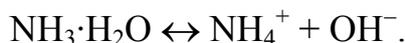
Растворы электролитов – сложные системы, свойства которых зависят от характера взаимодействий образующих их частиц вещества – ионов и молекул. При образовании растворов и в результате протекания в них химических реакций устанавливаются химические, а иногда и фазовые равновесия, среди которых можно выделить четыре основных типа: 1) *кисотно-основные равновесия*, 2) *гетерогенные равновесия с участием осадков*, 3) *равновесия в растворах координационных соединений*, 4) *окислительно-восстановительные равновесия*.

Кисотно-основные равновесия в водных растворах обычно рассматриваются в рамках двух альтернативных теорий кислот и оснований – ионной теории, использующей представления теории электролитической диссоциации Сванте Аррениуса (1887 г., Швеция), и протонной теории, предложенной в 1923 г. Йоханнесом Брэнстедом (Дания) и Томасом Лоури (Англия).

С позиций **ионной теории** данные равновесия устанавливаются при диссоциации (распаде на ионы) кислот и оснований. Сам процесс электролитической диссоциации в растворе обусловлен гидратацией (сольватацией) растворяемых молекул и образующихся ионов, что можно отразить в более или менее подробной форме записи уравнений, например:



Обычно используются упрощенные уравнения, не показывающие участие растворителя, например:

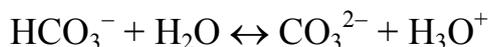


С позиций **протонной теории** кислота – это соединение, способное отдавать протон (донор протона), а основание – соединение, способное присоединять протон (акцептор протона). Кислотами и основаниями могут быть как молекулы, так и ионы. Отдавая протон, кислота превращается в сопряжённое основание:

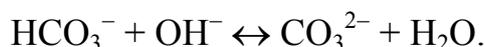
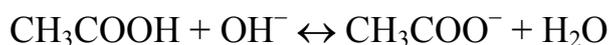


В растворе протон (H^+) не может существовать в свободном виде, он соединяется с молекулами растворителя. В воде, например, он образует ионы H_5O_2^+ (симметричные комплексы с сильной водородной связью $[\text{H}_2\text{O} \dots \text{H} \dots \text{OH}_2]^+$) и другие гидраты. В расчётах обычно принимают, что в водном растворе протон существует в виде ионов гидроксония H_3O^+ (гидратированных, как и другие ионы).

Присоединяя протон, вода играет роль основания, превращаясь в сопряжённую кислоту H_3O^+ . Таким образом, в кислотно-основном *протолитическом* равновесии участвуют две сопряжённые пары *кислота / основание*. Например:



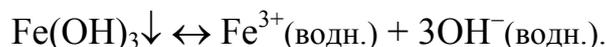
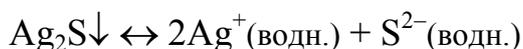
Протон может присоединяться и к другому основанию, если оно присутствует в растворе, например:



Вода может участвовать в *протолитических равновесиях* не только в качестве слабого основания – в сопряжённой паре $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$, но и в качестве слабой кислоты – в сопряжённой паре $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$, т.е. ведёт себя как слабый амфотерный электролит (*амфолит*). Её собственная диссоциация (по Аррениусу) или автопротолиз (по Брэнстеду) могут быть представлены соответствующими уравнениями:

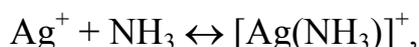


Равновесия с участием осадков малорастворимых электролитов – это гетерогенные равновесия вида *осадок малорастворимого сильного электролита* \leftrightarrow *насыщенный раствор его ионов*. (Предполагается, что в растворённом состоянии электролит полностью диссоциирует). Примеры таких равновесий:

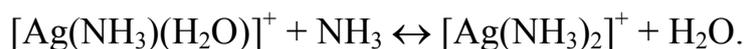


Равновесия данного типа существуют до тех пор, пока в системе присутствуют обе фазы – твёрдая (осадок) и жидкая (насыщенный раствор).

Равновесия в растворах координационных соединений – это равновесия образования или разрушения (диссоциации) комплексных частиц. Они могут рассматриваться как ступенчатые процессы. Например:



Обычно используют упрощенную форму записи ионов, в которой не указывают молекулы растворителя в составе комплексов. По существу же, реакции комплексообразования в растворе являются реакциями замещения координированных молекул растворителя другими лигандами. Так, приведённые, в качестве примера, реакции образования аммиачных комплексов серебра в водном растворе, содержащем соль серебра и аммиак, можно рассматривать как ступенчатое замещение молекул воды в аквакомплексе серебра молекулами аммиака:



Некоторые понятия теории координационных соединений

Координационные или комплексные соединения – это устойчивые химические соединения, в которых реализуется донорно-акцепторный (координационный) тип химической связи. Такие соединения содержат катионный (например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$), анионный (например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), или нейтральный (например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$) комплекс, в состав которого входит центральный атом (или ион) – *комплексобразователь* и связанные с ним молекулы или ионы – *лиганды* (от лат. *ligo* – связываю). Комплексобразователь – обычно акцептор, а лиганд – донор электронных пар. Комплексобразователь вместе с лигандами образуют *внутреннюю координационную сферу* комплексного соединения (в формулах её обычно заключают в квадратные скобки). Заряд комплексного иона (внутренней координационной сферы) определяется как алгебраическая сумма зарядов комплексобразователя и лигандов. В растворе комплекс сохраняет индивидуальность, хотя имеет место и частичная диссоциация:



Другие ионы, входящие вместе с комплексом в состав координационного соединения, образуют вторую (внешнюю) сферу. В растворе диссоциация по внешней координационной сфере протекает практически полностью, например:



Лиганды, использующие в качестве донорного только один атом, образуя одну координационную связь с комплексобразователем (т.е. занимающие одно координационное место во внутренней координационной сфере комплекса), называются *монодентатными*. Примеры: H_2O , NH_3 , CO , OH^- , CN^- , NCS^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Термин «дентатность» происходит от англ. *dentate* – зубчатый (одна связь – один зуб у лиганда). Лиганды, образующие несколько координационных связей, называются *полидентатными*. Например, оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и молекула этилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ являются *бидентатными* лигандами, каждый из них занимает два координационных места у комплексобразователя,

образуя с ним две координационные связи. Бидентатными лигандами могут быть и такие анионы, как CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и некоторые другие. Полидентатные лиганды называются также хелатными (клешневидными – греч.), так как они будто клешней захватывают катион комплексообразователя двумя или большим числом донорных атомов. Лиганды, которые могут участвовать в образовании координационной связи за счёт разных своих атомов, называются амбидентатными. Например, тиоцианат-ионы NCS^- могут координироваться через атом S ($[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$) и через атом N ($[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$). Амбидентатными лигандами являются также NO_2^- , CO, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и некоторые другие. Мостиковые лиганды связывают два центральных атома (ядра) в би- или полиядерных комплексах (например, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$).

Координационное число (КЧ) – это число электронодонорных центров лигандов непосредственно взаимодействующих с комплексообразователем. Для комплексных соединений с монодентатными лигандами КЧ равно числу лигандов, а в комплексах с полидентатными лигандами – числу таких лигандов, умноженному на дентатность.

Названия координационных соединений строятся по общим номенклатурным правилам. Вначале называют в именительном падеже анион (он может быть комплексный или внешнесферный), а затем – в родительном падеже – катион. В названии комплекса лиганды называют в первую очередь. При этом указывается их число (моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.), затем – название лиганда. Если их несколько, то вначале обычно называют анионные, затем нейтральные и катионные лиганды, располагая их в алфавитном порядке. Число сложных лигандов, в названии которых имеются собственные числовые приставки, а также для лучшей передачи их состава, указывают с помощью умножающих числовых приставок: бис-, трис-, тетракис- и т.д. В этом случае название лиганда приводят в круглых скобках.

Лиганды-анионы называют, используя их полное название или корень слова и добавляя окончание *о*. Примеры: F^- – фторо, I^- – иодо, H^- – гидридо, O^{2-} – оксо, O_2^{2-} – пероксо, OH^- – гидроксо, CO_3^{2-} – карбонато, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато, S^{2-} – тию, SO_4^{2-} – сульфато, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфато, CN^- – циано.

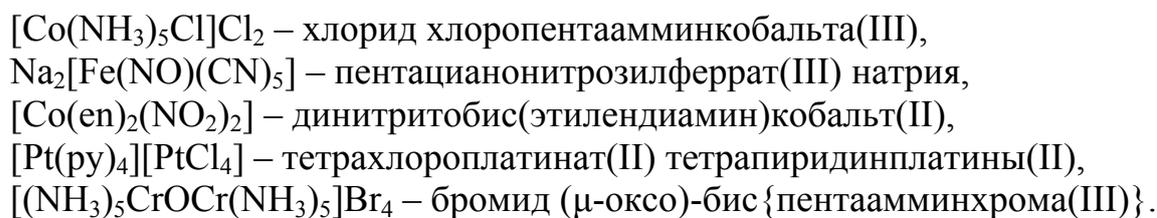
В названии лиганда может отражаться и способ его координации. Например, при координации через атом серы лиганд SCN^- имеет название тиоцианато (или тиоцианато-S-), а при координации через атом азота (NCS^-) – изотиоцианато (или тиоцианато-N-). Аналогично лиганд NO_2^- называют нитро (координация через азот), а лиганд ONO^- – нитрито (координация через кислород).

Нейтральные лиганды имеют собственные или специальные названия. Например: N_2 – диазот, O_2 – дикислород, H_2O – аква, NH_3 – аммин, NO – нитрозил, CO – карбонил, N_2H_4 – гидразин, NH_2OH – гидроксилламин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – пиридин (условное обозначение py), $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$ – этилендиамин (условное обозначение en), $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ – диэтилентриамин (dien).

Лиганды-катионы встречаются реже и также имеют специальные названия. Например: NO^+ – нитрозилий, NO_2^+ – нитроиллий, N_2H_5^+ – гидразиний.

Для комплексообразователя в нейтральных комплексах и комплексных катионах используют русские названия соответствующих элементов, а в комплексных анионах – названия, произведённые от латинской основы с добавлением суффикса *ит*. Примеры: Cu – купрат, Ag – аргентат, Au – аурат, Pb – плюмбат, Sn – станнат, Fe – феррат, Ni – никколат, Mn – манганат, Hg – гидраргират (меркурат). После названия комплексообразователя указывается его степень окисления (без пробела римской цифрой в круглых скобках).

Примеры названий:

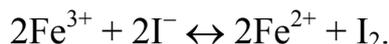


Греческая буква μ указывает мостиковый лиганд (O^{2-}).

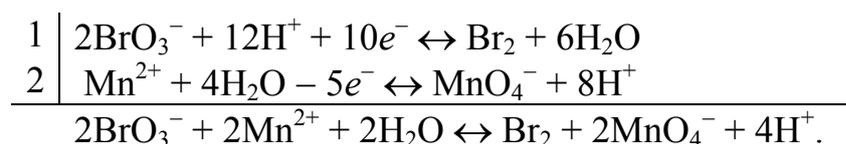
Окислительно-восстановительные равновесия устанавливаются в реакциях данного типа. *Окислитель* (Ox) является акцептором электронов, а *восстановитель* (Red) – донором электронов. Принимая электроны, окислитель превращается в сопряжённый восстановитель – частицу, способную отдавать электроны в обратной реакции. И наоборот, отдавая электроны, восстановитель превращается в сопряжённый окислитель:



Таким образом, в окислительно-восстановительных равновесиях участвуют сопряжённые пары *окислитель / восстановитель* (Ox / Red-пары), аналогичные сопряжённым парам кислота / основание в кислотно-основных равновесиях. Например:



Здесь $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{I}_2/2\text{I}^-$ – взаимодействующие Ox/Red-пары. Нередко в таких равновесиях принимают участие и частицы среды – молекулы H_2O , ионы H^+ (водн.) и OH^- (водн.) (и др., если в растворе возможны дополнительные реакции), например:



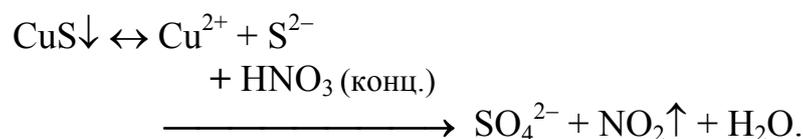
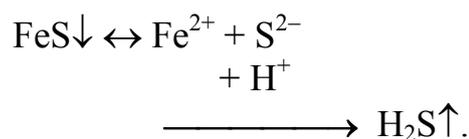
Сопряженными Ox/Red-парами в этой реакции являются $(2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+)/(\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O})$ и $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+)/(\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O})$.

В упрощенной форме, без частиц среды, их можно записать



Другой пример:

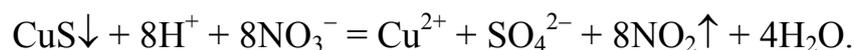
Пример 3:



Малорастворимый в воде сульфид железа(II) можно растворить в соляной кислоте вследствие связывания сульфид-ионов в сероводород и смещения гетерогенного равновесия в сторону растворения осадка, как это показано на схеме. Реакция протекает по уравнению

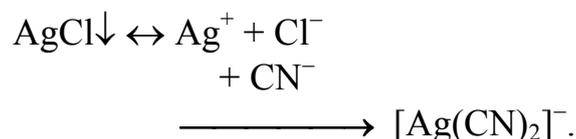


Сульфид меди(II) значительно менее растворим, концентрация ионов S^{2-} в его насыщенном растворе настолько низка, что заметного образования H_2S и смещения равновесия в сторону растворения осадка не происходит даже при очень высокой концентрации ионов H^+ (водн.). Такой осадок можно растворить с помощью окислительно-восстановительной реакции:



Эта реакция практически необратима (см. 1.4, пример 10).

К заметному увеличению растворимости осадков приводит также участие их ионов в комплексообразовании, например:



Уравнение реакции: $\text{AgCl}\downarrow + 2\text{CN}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Cl}^-$.

1.3. Количественные характеристики и расчёт равновесий

Принятые обозначения:

c – аналитическая концентрация, моль/л; это общая исходная концентрация вещества в растворе без учета долевого распределения его конкретных форм в условиях равновесия, т.е. без учета диссоциации, гидролиза, комплексообразования;

c_0 – начальная (до разбавления или концентрирования) аналитическая концентрация раствора, моль/л;

$[\text{B}]$ – равновесная концентрация конкретной стехиометрической формы (молекул или ионов) вещества В, моль/л;

a – равновесная активность частиц в растворе (в молярной шкале);
 γ – коэффициент активности;
 I – ионная сила раствора;
 α – степень электролитической диссоциации;
 α_r – степень гидролиза (протолиза);
 K°, β° – термодинамические (стандартные) константы равновесий;
 K, β – концентрационные (эмпирические) константы равновесий;
 K_a, K_b – константы кислотности и основности (константы диссоциации кислот и оснований), индексы происходят от англ. acid – кислота и base – основание;
 β_n – общая константа устойчивости (константа образования) комплекса, индекс (n) соответствует числу лигандов;
 K_w – ионное произведение воды (англ. water – вода);
 pK – отрицательный десятичный логарифм (показатель) константы ($pK = -\lg K$);
 pH, pOH – водородный и гидроксильный показатели;
 s – растворимость вещества (концентрация насыщенного раствора), моль/л, (s' – г/л);
 K_s или ПР – константа растворимости или произведение растворимости;
 φ° – стандартный потенциал Ок/Red-пары, В;
 E° – разность стандартных потенциалов или электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента, В.

Расчёт ионных равновесий

Расчёт обычно заключается в вычислении равновесных концентраций растворённых частиц вещества, степени превращения, pH раствора. Он основан на законе действующих масс, уравнениях материального баланса и электронейтральности раствора.

Закон действующих масс устанавливает количественную взаимосвязь между концентрациями (или активностями) исходных веществ и продуктов обратимой реакции в условиях равновесия. Эта взаимосвязь выражена через константу равновесия.

Например, для равновесия в водном растворе уксусной кислоты:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad K_a^\circ = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

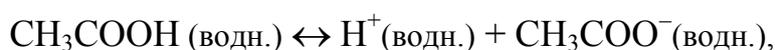
Термодинамическое состояние растворителя в разбавленном растворе мало отличается от стандартного – состояния чистого растворителя (активность воды в разбавленном растворе принимается равной единице). Поэтому $[\text{H}_2\text{O}]$ и $a(\text{H}_2\text{O})$ не входят в соотношение равновесных концентраций или активностей частиц в выражениях констант равновесий. Лишь при характеристике кислот-

ных и основных свойств самой воды, когда она рассматривается не только в качестве растворителя, но и как реагент, используются соответствующие константы:



$$K_a(\text{H}_2\text{O}) = K_b(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55,51} = 1,80 \cdot 10^{-16} \quad (T = 298 \text{ K}).$$

В водных растворах $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+(\text{водн.})]$, поэтому вместо уравнений протолитических равновесий (по Брёнстеду) можно использовать упрощенные уравнения электролитической диссоциации кислот и оснований (по Аррениусу). Численные значения соответствующих констант равновесий остаются одними и теми же. Например:



$$K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Необходимо иметь в виду, что строгими константами равновесий, не зависящими от концентрации, являются лишь стандартные (термодинамические) константы (K°). Концентрационные же (эмпирические) константы равновесий в действительности являются константами только для идеальных растворов. Растворы электролитов приближённо можно считать идеальными лишь в случаях их очень большого разбавления (низкой ионной силы раствора).

Неидеальность раствора можно учесть с помощью коэффициентов активности компонентов. Активность i -го компонента (a_i) связана с его концентрацией (c_i) соотношением: $a_i = \gamma_i c_i$. Коэффициенты активности (γ_i) незаряженных частиц (молекул) в растворе при низких и средних концентрациях вещества можно принять равными единице и переход от K° к K или наоборот заключается лишь в учете коэффициентов активности ионов. Например, для раствора уксусной кислоты

$$K_a^\circ = K_a \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}.$$

В логарифмической форме:

$$\lg K_a^\circ = \lg K_a + \lg \gamma_{\text{H}^+} + \lg \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}, \text{ или } \text{p}K_a^\circ = \text{p}K_a - \lg \gamma_{\text{H}^+} - \lg \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}.$$

В справочниках чаще приводятся *стандартные константы равновесий, относящиеся к нулевой ионной силе раствора* ($\gamma_i \Rightarrow 1$, $a_i \Rightarrow c_i$). Они связаны с соответствующими величинами стандартных энергий Гиббса реакций:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = -2,303RT \lg K^\circ = 2,303RT \text{p}K^\circ.$$

Коэффициенты активности ионов в разбавленном растворе мало зависят от их химической природы, но зависят от величин зарядов ионов (z) и ионной си-

лы раствора (I). Поэтому их можно приближенно рассчитать, если нет справочных данных.

Ионная сила раствора вычисляется по формуле $I = 0,5 \sum c_i z_i^2$. При этом должны быть учтены все ионы, присутствующие в растворе – как ионы-участники рассматриваемого равновесия, так и посторонние («ионы-наблюдатели»). Разумеется, нет смысла учитывать те ионы, концентрация которых и вклад в ионную силу раствора пренебрежимо малы.

Для приближённого расчета коэффициентов активности ионов в водных растворах при $I \leq 0,1$ подходит уравнение вида:

$$\lg \gamma_i = -\frac{0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{уравнение Дебая – Хюккеля}).$$

При бóльших значениях ионной силы раствора (до $I \sim 0,5$) можно использовать уравнение вида:

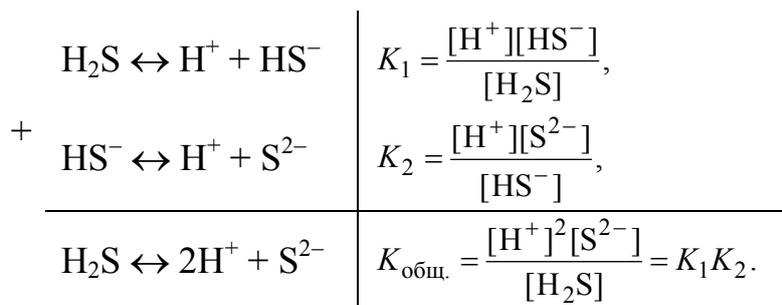
$$\lg \gamma_i = -0,509 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (\text{уравнение Дэвис}).$$

Используются и другие эмпирические уравнения. Необходимые данные можно также найти в справочнике [12].

При переходе к концентрационным константам равновесий поправку, связанную с учетом коэффициентов активности ионов, называют *поправкой на влияние ионной силы раствора*. При $I < 0,05$ величина этой поправки мала (как правило, не превышает экспериментальную погрешность определения констант равновесий) и её в этом случае можно не вводить, т.е. принимать $K = K^\circ$.

Константы ступенчатых равновесий

Пример:



Общая константа равновесия равна произведению ступенчатых констант.

Ионное произведение воды, водородный и гидроксильный показатели

Молярная концентрация H_2O в разбавленных водных растворах практически постоянна, равна количеству вещества H_2O в 1 л чистой воды: $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5$ моль/л. Поэтому в расчетах равновесий используется не $K(\text{H}_2\text{O}) = K_a(\text{H}_2\text{O}) = K_b(\text{H}_2\text{O})$, а *константа автопротолиза воды*, которую также называют *ионным произведением воды* (K_w):



В другой форме записи: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

$$-\lg K_w = -\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-], \text{ или } \text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}.$$

Более строго: $K_w^0 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$, $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$.

Величины pH (*водородный показатель*) и pOH (*гидроксильный показатель*) служат характеристиками кислотности или щёлочности растворов. Обычно принято использовать pH:

- в нейтральной среде $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-}$ и $\text{pH} = \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w^0$;
- в кислотной среде $a_{\text{H}^+} > a_{\text{OH}^-}$ и $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_w^0 < \text{pOH}$;
- в щелочной среде $a_{\text{H}^+} < a_{\text{OH}^-}$ и $\text{pH} > \frac{1}{2} \text{p}K_w^0 > \text{pOH}$.

Температура влияет на величину K_w^0 и pH раствора:

t °C	K_w^0	$\text{p}K_w^0$	pH нейтр. среды
10	$0,30 \cdot 10^{-14}$	14,53	7,27
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$	14,16	7,08
25	$1,01 \cdot 10^{-14}$	14,00	7,00
30	$1,48 \cdot 10^{-14}$	13,83	6,92
40	$2,95 \cdot 10^{-14}$	13,53	6,77
50	$5,50 \cdot 10^{-14}$	13,26	6,63

В расчетах, не требующих очень высокой точности, для температур, близких к 25 °C (комнатных), принимают $K_w^0 \approx 1 \cdot 10^{-14}$ и pH 7 для нейтральной среды.

Константа гидролиза ($K_{\text{Г}}$)

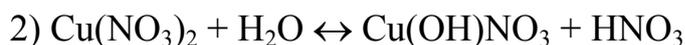
Гидролиз соли – это в общем случае обратимая химическая реакция между ионами растворённой соли и водой, в результате которой изменяется pH среды. Таким образом, равновесие гидролиза относится к кислотно-основному типу. В протонной теории кислот и оснований понятие гидролиза не используется. Соответствующие равновесия рассматриваются в рамках общей концепции кислотно-основных взаимодействий, связанных с переносом протона, и называются протолитическими равновесиями или *протолизом*. Гидратированные катионы рассматриваются как кислоты, а анионы – основания по отношению к воде, проявляющей амфотерные свойства. Для каждой сопряжённой пары кислота / основание в водном растворе выполняется соотношение $K_a \cdot K_b = K_w$. Вместо ступенчатых процессов диссоциации и гидролиза эта теория рассматривает амфотерность гидроксо- и гидроионов.

Примеры:



или $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ (гидролиз по аниону)

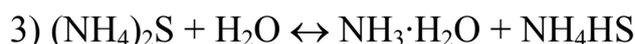
$$K_r = K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}$$



или $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$ (гидролиз по катиону)



$$K_r = K_a(\text{Cu}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{CuOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{[\text{CuOH}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cu}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_w}{K_b(\text{CuOH}^+)}$$

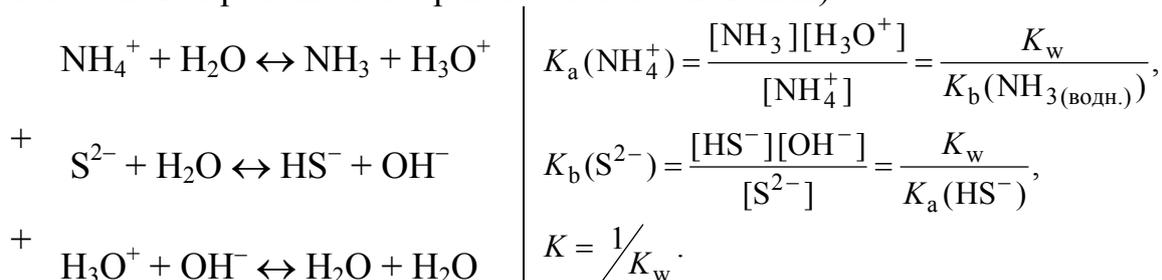


$\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HS}^-$ (гидролиз по катиону и аниону)

$\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HS}^-$ (протолитическое равновесие)

$$K_r = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HS}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{S}^{2-}]} = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3(\text{водн.})) \cdot K_a(\text{HS}^-)}$$

Данное выражение для общего равновесия получается в результате суммирования частных равновесий и перемножения соответствующих констант (запись на основе протонной теории кислот и оснований):



Буферные растворы

Буферными называют растворы, содержащие слабую (или средней силы) кислоту и сопряжённое с ней основание в одинаковых или близких друг к другу количествах. Такие растворы обладают свойством поддерживать приблизительно постоянным значение pH при их разбавлении или при добавлении небольших количеств сильной кислоты или основания. Примеры таких систем в водном растворе: $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-)$, $(\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-})$, $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$. Можно готовить буферные растворы с различными значениями pH.

Рассмотрим буферный эффект раствора, содержащего эквивалентные количества некоторой слабой кислоты НА и её соли, дающей сопряжённое с кислотой основание A^- . В растворе устанавливается протолитическое равновесие:



Концентрация каждого компонента сопряженной пары НА/ A^- значительно превышает концентрацию H_3O^+ и OH^- (которые даёт вода) и поэтому почти не изменяется при растворении небольших количеств каких-либо кислот и оснований. Дополнительное количество H_3O^+ или OH^- связывается избытком A^- или НА и смещение кислотно-основного равновесия незначительно.

При расчете рН буферного раствора можно принять, что $[A^-] \approx c_{A^-}$ и $[НА] \approx c_{НА}$. Тогда $K_a^o = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{НА}} \approx \frac{a_{H_3O^+} \cdot c_{A^-} \cdot \gamma_{A^-}}{c_{НА}}$,

$$pK_a^o \approx pН - \lg\left(\frac{c_{A^-}}{c_{НА}}\right) - \lg \gamma_{A^-} \quad \text{и} \quad pН \approx pK_a^o + \lg\left(\frac{c_{A^-}}{c_{НА}}\right) + \lg \gamma_{A^-}.$$

Если $c_{A^-} = c_{НА}$, то $pН \approx pK_a^o$.

Полученное уравнение для расчёта рН кислотного буферного раствора называется *уравнением Гендерсона – Хассельбаха*.

Аналогично можно вывести вариант такого уравнения для основного буферного раствора, в котором имеет место протолитическая реакция вида



И соответствующие уравнения Гендерсона – Хассельбаха для этой системы:

$$pOH \approx pK_b^o + \lg\left(\frac{c_{НВ^+}}{c_B}\right) + \lg \gamma_{НВ^+}, \quad pН \approx pK_w^o - pK_b^o - \lg\left(\frac{c_{НВ^+}}{c_B}\right) - \lg \gamma_{НВ^+}.$$

Концентрации [НА] и $[A^-]$ или [В] и $[НВ^+]$ определяют *ёмкость буферного раствора*. Чем выше концентрации компонентов, образующих буферный раствор, тем большее количество ионов H^+ или OH^- он может связать без существенного изменения величины рН.

Степень превращения

Эта характеристика также часто используется в расчётах равновесий. Она показывает, какая доля исходного количества вещества (его аналитической концентрации) подвергается химическому превращению к моменту достижения равновесия в системе. В случае кислотно-основных равновесий такими характеристиками являются *степень диссоциации* $\alpha = n_{\text{дис}}/n = c_{\text{дис}}/c$ и *степень гидролиза* $\alpha_{\text{Г}} = n_{\text{гид}}/n = c_{\text{гид}}/c$, связанные с константами соответствующих равновесий:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}.$$

Если $\alpha \ll 1$, то $K_{\text{дис}} \approx \alpha^2 c$ и $\alpha \approx \sqrt{K_{\text{дис}}/c}$.

Это соотношение выражает **закон разбавления** Оствальда, согласно которому при разбавлении раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается, т.е. электролит становится более сильным.

Аналогично для реакции гидролиза: $K_{\text{Г}} = \frac{\alpha_{\text{Г}}^2 c}{1-\alpha_{\text{Г}}} \approx \alpha_{\text{Г}}^2 c$.

В протонной теории используется единая характеристика – *степень протонизации* кислоты или основания, связанная, соответственно, с $K_{\text{а}}$ и $K_{\text{б}}$.

Константа растворимости малорастворимого сильного электролита

Эта константа характеризует гетерогенное равновесие вида *осадок малорастворимого ионного соединения – его насыщенный раствор*. Она обозначается $K_{\text{с}}$ – *константа растворимости* или ПР – *произведение растворимости*.

Пример:



Можно считать, что та часть вещества фторида кальция, которая содержится в растворе, находится в виде гидратированных ионов (насыщенный разбавленный раствор сильного электролита). Растворимость (s) вычисляется следующим образом:

$$s = [\text{CaF}_2]_{\text{р-р}} = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{F}^-]. \quad \text{Отсюда } \text{ПР}_{\text{CaF}_2} = s(2s)^2 = 4s^3 \quad \text{и} \quad s = \sqrt[3]{\text{ПР}/4}.$$

Следует иметь в виду, что такой расчёт может давать приближённое, или даже неточное, по сравнению с экспериментальными данными, значение растворимости вещества, так как не учитывает возможное участие ионов малорастворимого электролита в дополнительных реакциях в растворе (комплексобразовании, гидролизе). Необходимо также делать оценку влияния ионной силы раствора. Более строгой константой гетерогенного равновесия данного типа является термодинамическая константа растворимости ($K_{\text{с}}^{\circ}$).

$$\text{Для } \text{CaF}_2 \quad K_{\text{с}}^{\circ} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{F}^-}^2 = \text{ПР} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{F}^-}^2.$$

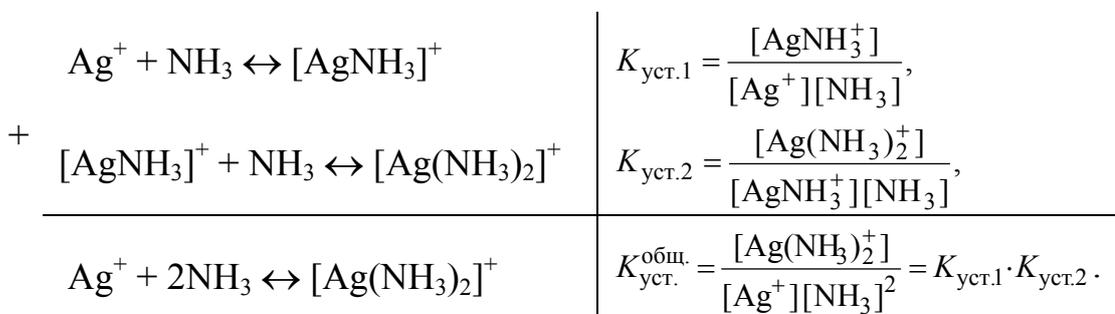
В разбавленном растворе $\gamma_i < 1$. Следовательно при заметной ионной силе раствора $\text{ПР} > K_{\text{с}}^{\circ}$. Это означает, что в присутствии посторонних ионов растворимость малорастворимого электролита увеличивается (*солевой эффект*).

Величина ПР позволяет предсказывать, при каких концентрациях реагентов будет или не будет образовываться осадок. Так, осадок CaF_2 образуется, если $c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{F}^-}^2 > \text{ПР}_{\text{CaF}_2}$. При меньшем произведении концентраций ионов в растворе осадок не образуется (или растворяется).

Константы устойчивости ($K_{уст.}$) и нестойкости ($K_{н}$) комплексных соединений

Первые из них характеризуют равновесия реакций комплексообразования, а вторые – равновесия диссоциации комплексов. И те, и другие процессы рассматриваются как ступенчатые.

Пример:



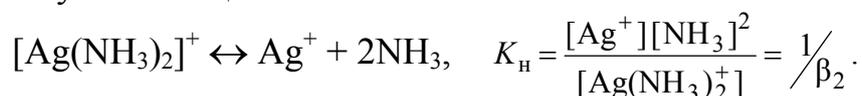
Общие константы устойчивости (образования) комплексов – произведения ступенчатых констант – принято обозначать β_n :

$$\beta_1 = K_{уст.1}, \quad \beta_2 = K_{уст.1} \cdot K_{уст.2}, \dots, \quad \beta_n = K_{уст.1} \cdot K_{уст.2} \cdot \dots \cdot K_{уст.n}$$

В рассматриваемом примере $\beta_2([Ag(NH_3)_2]^+) = K_{уст.}^{общ.}$

Константы нестойкости характеризуют обратные процессы – диссоциацию комплексов, и связаны с константами устойчивости соотношением: $K_{н} = \frac{1}{K_{уст.}}$

Обычно используются общие константы нестойкости:



Дополнительные условия в расчётах равновесий

Условие материального баланса. В результате химического превращения вещества в растворе общее количество атомов каждого элемента, определяемое исходной аналитической концентрацией вещества, остаётся неизменным, происходит лишь их перераспределение в новые частицы. Это условие можно выразить уравнением материального баланса. Например, при образовании аммиаков в растворе соли серебра аналитическая концентрация серебра распределяется (но неодинаково) по всем частицам, содержащим этот элемент:

$$c_{Ag^+} = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

Или, например, при электролитической диссоциации сероводорода в растворе общее аналитическое количество атомов серы в равновесных стехиометрических формах вещества остаётся постоянным:

$$c_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

Равновесные концентрации разных частиц в растворе неодинаковы и могут различаться в очень больших пределах. Поэтому расчёт можно значительно упростить, если пренебрегать незначимыми величинами концентраций. В данном примере, как показывают ступенчатые константы диссоциации H_2S ($K_1 \sim 10^{-7}$, $K_2 \sim 10^{-13}$), $[\text{H}_2\text{S}] \gg [\text{HS}^-] \gg [\text{S}^{2-}]$. С учётом этого можно использовать упрощенное уравнение материального баланса:

$$c_{\text{H}_2\text{S}} \approx [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-], \text{ или даже } c_{\text{H}_2\text{S}} \approx [\text{H}_2\text{S}].$$

(Подобное упрощение было сделано при выводе уравнения для расчёта pH буферного раствора).

Условие электронейтральности раствора (баланса зарядов). Это условие выражает тот факт, что суммарный электрический заряд всех катионов в растворе равен суммарному заряду всех анионов, т.е. в целом $\sum c_i z_i = 0$.

Например, для раствора NH_4Cl (сильный электролит), по условию электронейтральности $[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-]$. С учетом того, что в растворе присутствуют также ионы H^+ и OH^- (гидролиз соли, диссоциация воды), более строгое уравнение баланса зарядов имеет вид: $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$.

В растворе могут находиться ионы, различающиеся по величине заряда. В этом случае соотношение концентраций катионов и анионов обратно соотношению величин их зарядов. Например, водный раствор сероводорода содержит равновесные количества гидратированных ионов H^+ , HS^- , S^{2-} и OH^- . Общее количество ионов H^+ можно мысленно разделить на три неравные части: одна равна количеству HS^- , другая вдвое превышает количество S^{2-} и третья равна количеству OH^- . Таким образом, полное уравнение баланса зарядов для этого раствора имеет вид: $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$. В упрощенном варианте, если не принимать во внимание диссоциацию HS^- и H_2O , — $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$.

Характеристики окислительно-восстановительных равновесий

Константы окислительно-восстановительных равновесий и величины стандартных энергий Гиббса соответствующих реакций определяют по экспериментальным значениям стандартных электродных (восстановительных) потенциалов (φ°), используя следующие выражения:

$$E^\circ = \Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1) - \varphi^\circ(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2),$$

$$\Delta G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K^\circ, \text{ откуда } \ln K^\circ = \frac{n_e F E^\circ}{RT}, \lg K^\circ = \frac{n_e F E^\circ}{2,303 RT}.$$

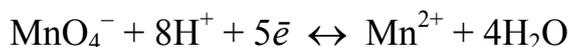
Здесь n_e — количество электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции; $F = 96485$ Кл/моль — постоянная Фарадея; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); E° — стандартная электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента, состоящего из двух Ox/Red-пар.

Если $E^\circ > 0$, то $\Delta G^\circ < 0$ и $K^\circ > 1$, что говорит о большой глубине протекания реакции до достижения химического равновесия; при $E^\circ < 0$ $\Delta G^\circ > 0$ и $K^\circ < 1$ – малая глубина протекания прямой реакции (т.е. в стандартных условиях самопроизвольно протекает обратная реакция).

В реальных (не стандартных) условиях химическое равновесие наступает при $E = 0$, $\Delta G = 0$ (но не E° и ΔG°). Зависимость величин φ (для полуреакций $\text{Ox} + n_e \leftrightarrow \text{Red}$) и E (для суммарной окислительно-восстановительной реакции) от активности компонентов системы выражается уравнениями Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln \Pi a_i^{v_i}; \quad E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln \Pi a_i^{v_i}.$$

Здесь $\Pi a_i^{v_i}$ – произведение реакции, – выражение, аналогичное выражению константы равновесия (соответственно, для полуреакции и для реакции), но включающее неравновесные активности компонентов системы. Например:



$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi^\circ - \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8} \right) = \varphi^\circ + \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} \right).$$

При достижении химического равновесия:

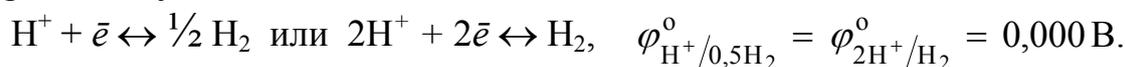
$$\varphi = 0, \quad \Pi a_i^{v_i} (\text{полуреакц.}) = K^\circ (\text{полуреакц.}) \quad \text{и} \quad \varphi^\circ = \left(\frac{RT}{n_e F} \right) \ln K^\circ (\text{полуреакц.}).$$

$$E = 0, \quad \Pi a_i^{v_i} (\text{реакции}) = K^\circ (\text{реакции}) \quad \text{и} \quad E^\circ = \left(\frac{RT}{n_e F} \right) \ln K^\circ (\text{реакции}).$$

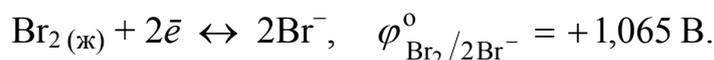
Можно перейти от натуральных к десятичным логарифмам:

$$E^\circ = \frac{2,303RT}{n_e F} \lg K^\circ = \frac{0,0592}{n_e} \lg K^\circ \quad (\text{при } T=298,15 \text{ К}).$$

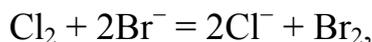
Величины φ° измеряются в вольтах и определяются по отношению к потенциалу **стандартного водородного электрода**, значение которого условно принято равным нулю:



Табличные значения φ° обычно приводятся для полуреакций восстановления (рекомендация IUPAC по выбору знаков φ°) и всегда относятся к 1 моль электронов (молярные величины). Поэтому величина E° для суммарной реакции находится как алгебраическая сумма стандартных потенциалов полуреакций восстановления и окисления, или как разница табличных (восстановительных) потенциалов.



Потенциал восстановления хлора выше потенциала восстановления брома. Следовательно, Cl_2 – более сильный окислитель, и в стандартных условиях самопроизвольно протекает реакция



для которой $E^\circ = \varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^\circ - \varphi_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^\circ = +0,293 \text{ В}$.

Или в другой записи:

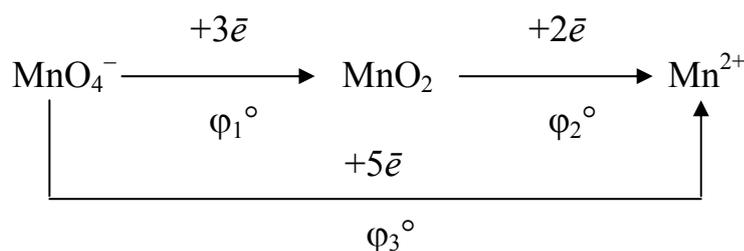
1	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$ (восстановление)	$\varphi_1^\circ = \varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^\circ = +1,358 \text{ В}$
1	$2\text{Br}^- - 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Br}_2$ (окисление)	$\varphi_2^\circ = -\varphi_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^\circ = -1,065 \text{ В}$
$\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- = 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$		$E^\circ = \varphi_1^\circ + \varphi_2^\circ = +0,293 \text{ В}$

Полуреакции с участием разных Ох / Red-пар, входящие в цикл последовательных ступеней восстановления (диаграмму Латимера) для одинаковой среды – кислотной или щелочной, и соответствующие величины φ° можно алгебраически суммировать (также, как ΔG°). Это позволяет иногда дополнить недостающие справочные данные. При этом учитывается количество электронов (n_e) в каждой полуреакции.

Пример:

- 1) $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}, \quad \varphi_1^\circ = ?$
- 2) $\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}, \quad \varphi_2^\circ = 1,23 \text{ В},$
- 3) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}, \quad \varphi_3^\circ = 1,51 \text{ В}.$

Потенциальная диаграмма (диаграмма Латимера) в рассматриваемом примере имеет вид:



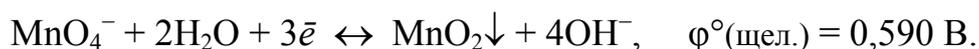
Откуда: $3\varphi_1^\circ + 2\varphi_2^\circ = 5\varphi_3^\circ,$

$$\varphi_1^\circ = \frac{5\varphi_3^\circ - 2\varphi_2^\circ}{3} = \frac{5 \cdot 1,51 - 2 \cdot 1,23}{3} = 1,70 \text{ В}.$$

Зависимость φ от рН раствора

Для окислительно-восстановительных реакций, в которых участвуют частицы среды – ионы H^+ и OH^- , – величина φ зависит от значения рН раствора.

Пример:



Величина $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^\circ$ заметно уменьшается при изменении рН от 0 (стандартная кислотная среда) до 14 (стандартная щелочная среда). Это характеризует смещение окислительно-восстановительного равновесия в данной системе влево и уменьшение окислительной способности перманганат-ионов с ростом рН среды.

Значения φ при разных значениях рН можно вычислять по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} &= \varphi_{(\text{кисл.})}^\circ + \frac{2,303RT}{3F} \lg(a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^4) = \\ &= \varphi_{(\text{кисл.})}^\circ + \frac{0,0592}{3} \lg a_{\text{MnO}_4^-} + \frac{4 \cdot 0,0592}{3} \lg a_{\text{H}^+} = \\ &= 1,695 + 0,0197 \lg a_{\text{MnO}_4^-} - 0,0789 \text{ рН}. \quad (a_{\text{MnO}_2(\tau)} = 1, a_{\text{H}_2\text{O}} = 1). \end{aligned}$$

1.4. Примеры расчёта равновесий

Пример 1. Разбавленный раствор слабого основания

Вычислить равновесные концентрации ионов в 0,001 М растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, степень диссоциации основания и рН раствора.

Справочные данные: $K_b^\circ(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $K_w^\circ = 1,00 \cdot 10^{-14}$.

Решение. Ионная сила раствора незначительна и нет необходимости вводить связанные с ней поправки, т.е. примем $K_b = K_b^\circ$ и $K_w = K_w^\circ$.

В растворе устанавливаются следующие равновесия:



Полные уравнения материального баланса и электронейтральности раствора (баланса зарядов) имеют вид:

$$c = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+] \quad \text{или} \quad [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = c - [\text{NH}_4^+],$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_2 \quad (\text{с учётом диссоциации воды}),$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (\text{условие электронейтральности раствора}).$$

а) Упрощенный расчёт. Не будем учитывать равновесие (2) и упростим уравнения материального баланса и баланса зарядов:

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \approx c, \quad [\text{OH}^-] \approx [\text{OH}^-]_1, \quad [\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-].$$

Тогда $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{c}$,

$$x = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-4}} = 7,7 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 10,1;$$

$$\alpha = [\text{NH}_4^+]/c = 1,3 \cdot 10^{-4}/0,001 = 0,13 \quad (13\%).$$

Оценим корректность сделанных упрощений:

$[\text{OH}^-]_2 = [\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$, т.е. вклад воды в общую концентрацию гидроксид-ионов пренебрежимо мал. Но вычисленное значение $[\text{NH}_4^+]$ сопоставимо с аналитической концентрацией раствора аммиака (c). Поэтому расчёт можно немного уточнить.

б) Уточнённый расчёт.

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = c - [\text{NH}_4^+] \text{ и } K_b = \frac{x^2}{c - x},$$

$$x^2 + K_b x - K_b c = 0$$

$$x = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,24 \cdot 10^{-4}} = 8,06 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л} \text{ и } \text{pH} = 10,09.$$

Степень электролитической диссоциации гидрата аммиака:

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{c} = \frac{1,24 \cdot 10^{-4}}{0,001} = 0,124 \quad (\text{или } 12,4\%).$$

в) Расчёт без упрощений. Учитываются равновесия (1) и (2), полные уравнения материального баланса и электронейтральности. Получающееся выражение (его вывод не приводится) имеет вид:

$$K_b = \frac{([\text{OH}^-] - K_w / [\text{OH}^-]) \cdot [\text{OH}^-]}{c - [\text{OH}^-] + K_w / [\text{OH}^-]}.$$

Далее это выражение можно преобразовать в кубическое уравнение относительно $[\text{OH}^-]$ и вычислить искомую концентрацию. Однако нет смысла усложнять расчёт. Вклад воды определяется величиной $K_w / [\text{OH}^-]$. В нашем примере он практически незначим ($K_w / [\text{OH}^-] \ll [\text{OH}^-]$).

Комментарий. Аналитический расчёт равновесий в растворе можно проводить с различной степенью приближения. Рекомендуется по возможности упрощать расчётные выражения, руководствуясь при этом оценочным анализом величин и требуемой точностью расчёта.



Пример 2. Гидролиз соли

Для 0,03 М раствора Na_2CO_3 вычислить $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+]$, pH и α_r . Справочные данные: $K_a^\circ(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,27 \cdot 10^{-7}$; $K_a^\circ(\text{HCO}_3^-) = 4,68 \cdot 10^{-11}$; $K_a^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$; $K_w^\circ = 1,00 \cdot 10^{-14}$.

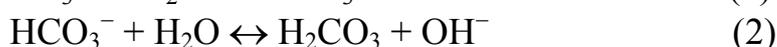
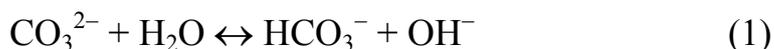
Решение. Диссоциацию соли в разбавленном растворе будем считать полной, поэтому $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0,03$ моль/л; $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) = 0,06$ моль/л.

Эти ионы вносят определяющий вклад в ионную силу раствора:

$$I = 0,5(c_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot z_{\text{CO}_3^{2-}}^2) = 0,5(0,06 \cdot 1 + 0,03 \cdot 4) = 0,09.$$

Величина I достаточно большая и необходимо будет ввести в расчёт соответствующие поправки.

В растворе устанавливаются протолитические равновесия:



Константа равновесия (1) – константа гидролиза соли по 1-й ступени или константа основности CO_3^{2-} (по Брэнстеду):

$$K_{r1}^\circ = K_b^\circ(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_w^\circ}{K_a^\circ(\text{HCO}_3^-)} = 2,14 \cdot 10^{-4}.$$

Константа равновесия (2) – константа гидролиза соли по 2-й ступени или константа основности HCO_3^- :

$$K_{r2}^\circ = K_b^\circ(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_w^\circ}{K_a^\circ(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 2,34 \cdot 10^{-8}.$$

Константа равновесия (3) – константа кислотности (и основности) воды.

Численные значения констант показывают, что последние два равновесия, по сравнению с первым, не играют существенной роли. Поэтому не будем учитывать их в расчёте, т.е. примем следующие уравнения материального баланса:

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 = [\text{HCO}_3^-] \quad \text{и} \quad c(\text{CO}_3^{2-}) = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-].$$

Обозначим также $\gamma(\text{HCO}_3^-) = \gamma(\text{OH}^-) = \gamma(\text{H}^+) = \gamma_1$ (ионы с одинаковой величиной заряда, в разбавленном растворе) и $\gamma(\text{CO}_3^{2-}) = \gamma_2$.

По закону действующих масс:

$$K_{r1}^\circ = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{OH}^-] \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{x^2 \gamma_1^2}{(c-x)\gamma_2}.$$

Значения коэффициентов активности ионов оценим по уравнению Дебая – Хюккеля (для $I = 0,09$):

$$\lg \gamma_1 = -\frac{0,51\sqrt{0,09}}{1 + \sqrt{0,09}} = -0,118; \quad \gamma_1 = 10^{-0,118} = 0,762;$$

$$\lg \gamma_2 = -\frac{0,51 \cdot 4 \sqrt{0,09}}{1 + \sqrt{0,09}} = -0,471; \quad \gamma_2 = 10^{-0,471} = 0,338.$$

Далее найдём:

$$\frac{x^2}{0,03 - x} = \frac{K_{\Gamma_1}^0 \cdot \gamma_2}{\gamma_1^2} = \frac{2,14 \cdot 10^{-4} \cdot 0,338}{(0,762)^2} = 1,25 \cdot 10^{-4}$$

$$x^2 + 1,25 \cdot 10^{-4} x - 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot 0,03 = 0$$

$$x = 1,88 \cdot 10^{-3}, \quad [\text{OH}^-] = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \cdot \gamma_{\text{OH}^-} = 1,43 \cdot 10^{-3};$$

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_w^0}{a_{\text{OH}^-}} = 6,99 \cdot 10^{-12}, \quad [\text{H}^+] = \frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} = 9,17 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = 11,16;$$

$$\alpha_{\Gamma} \approx \alpha_{\Gamma_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{1,88 \cdot 10^{-3}}{0,03} = 6,3 \cdot 10^{-2} \quad (\text{или } 6,3\%).$$



Пример 3. Раствор кислой соли (амфолита)

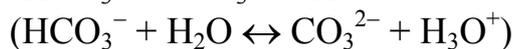
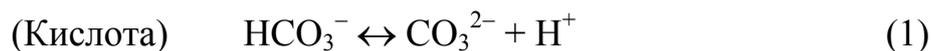
Вычислить pH 0,001 М раствора NaHCO_3 . Справочные данные:

$$K_a^0(\text{HCO}_3^-) = 4,68 \cdot 10^{-11}; \quad K_b^0(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_w^0}{K_a^0(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 2,34 \cdot 10^{-8};$$

$$K_a^0(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,27 \cdot 10^{-7}; \quad K_w^0 = 1,00 \cdot 10^{-14}.$$

Комментарий. С позиций протонной теории кислот и оснований анионы кислой соли являются *амфолитами* – частицами, проявляющими как кислотные, так и основные свойства. В зависимости от того, какое из этих свойств преобладает, водный раствор такого вещества является либо слабокислым, либо слабощелочным. Чистая вода – идеальный (но очень слабый) амфолит, дающий нейтральную реакцию среды.

Решение. Низкая концентрация соли позволяет не вводить поправки на влияние ионной силы раствора, в котором устанавливаются следующие равновесия (в скобках – запись с позиций протонной теории):

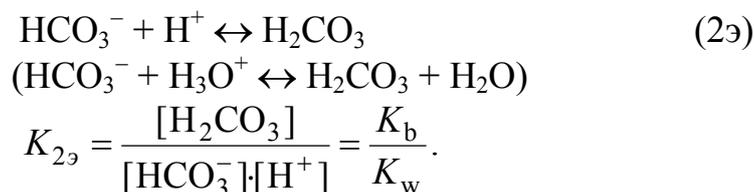


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \cong K_a^0;$$

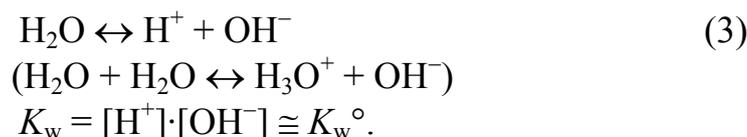


$$K_b = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \cong K_b^0.$$

При совместном рассмотрении равновесий удобнее заменить равновесие (2) на эквивалентное равновесие (2э), в котором вместо образующихся ионов OH^- участвует эквивалентное количество ионов H^+ (или, с позиций протонной теории, сопряжённая пара $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ заменена парой $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$):



Можно принять во внимание и равновесие диссоциации (автопротолиза) воды:



а) Упрощенный расчёт. Сравнивая значения K_a и K_b , можно заключить, что основные свойства HCO_3^- проявляются в большей степени. Поэтому проведём расчёт на основе равновесия (2), без учёта равновесия (1).

Величина K_b мала, значит, степень гидролиза HCO_3^- также невелика, следовательно, можно использовать упрощенное уравнение материального баланса:

$$[\text{HCO}_3^-] = c(\text{HCO}_3^-) - [\text{H}_2\text{CO}_3] \approx c(\text{HCO}_3^-) = 0,001 \text{ моль/л.}$$

Из выражения для K_b получим:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3] = \sqrt{K_b \cdot [\text{HCO}_3^-]} \approx \sqrt{2,34 \cdot 10^{-8} \cdot 0,001} = 4,84 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Тогда } [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 2,07 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} \text{ и } \text{pH} = -\lg(2,07 \cdot 10^{-9}) = 8,68.$$

б) Расчёт с учётом всех совмещённых равновесий (1, 2э, 3).

Составим общее уравнение материального баланса для ионов H^+ :

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_1 - [\text{H}^+]_{2э} + [\text{H}^+]_3 = [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{OH}^-].$$

Примем, как и в (а), что $[\text{HCO}_3^-] \approx c(\text{HCO}_3^-) = 0,001 \text{ моль/л}$ (справедливость такого упрощения нетрудно будет проверить после расчёта $[\text{H}^+]$).

Чтобы получить уравнение с одним неизвестным ($[\text{H}^+]$) используем выражения констант соответствующих равновесий, из которых найдём:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_a \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \approx \frac{K_a \cdot c}{[\text{H}^+]},$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{2э} \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] \approx \frac{K_b \cdot c \cdot [\text{H}^+]}{K_w},$$

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

В результате получим:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot c}{[\text{H}^+]} - \frac{K_b \cdot c \cdot [\text{H}^+]}{K_w} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

$$K_w \cdot [\text{H}^+]^2 = K_w \cdot K_a \cdot c - K_b \cdot c \cdot [\text{H}^+]^2 + K_w^2,$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w(K_a \cdot c + K_w)}{K_b \cdot c + K_w}}.$$

Подставив в полученное выражение известные величины, вычислим:

$$[\text{H}^+] = 4,93 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л и } \text{pH} = -\lg(4,93 \cdot 10^{-9}) = 8,31.$$

Проведём оценку сделанного упрощения уравнения материального баланса для HCO_3^- . Полное уравнение, учитывающее участие гидрокарбонат-ионов в равновесиях (1) и (2), имеет вид:

$$c = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

Используя вычисленное значение $[\text{H}^+]$ и приведённые выражения, нетрудно определить, что $[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \approx 2 \cdot 10^{-5} \ll c$, т.е. упрощение вполне оправданно.

☺ ☺ ☺

Пример 4. Буферный раствор

Вычислить pH буферного раствора, содержащего 0,05 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0,05 моль/л NH_4Cl . Как изменится значение pH, если к 1 л этого раствора добавить 1 мл 1 М раствора HCl ?

Справочные данные: $K_b^\circ(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $\text{p}K_b^\circ = 4,76$; $\text{p}K_w^\circ = 14,0$.

Решение. Расчёт основан на анализе следующих равновесий:



$$K_b^\circ = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}};$$



$$K_w^\circ = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

Вклад второго процесса в общую концентрацию OH^- пренебрежимо мал, и его можно не учитывать. По величине K_b° можно также заключить, что $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – слабое основание, а присутствие одноимённых ионов NH_4^+ (соли) в растворе ещё больше понижает степень его диссоциации. С учётом этого упростим уравнения материального баланса:

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = c_{\text{осн.}} - [\text{NH}_4^+]_{\text{осн.}} \approx c_{\text{осн.}},$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_{\text{соли}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{осн.}} \approx [\text{NH}_4^+]_{\text{соли}} = c_{\text{соли}}$$

(NH_4Cl – сильный электролит).

Проведём преобразование и логарифмирование выражения для K_b^o , чтобы получить удобное уравнение для расчёта pH буферного раствора (*уравнение Гендерсона*):

$$K_b^o = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot \gamma_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \approx \frac{c_{\text{соли}} \cdot \gamma_{\text{NH}_4^+} \cdot K_w^o}{c_{\text{осн.}} \cdot a_{\text{H}^+}},$$

$$-\lg K_b^o = -\lg \left(\frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{осн.}}} \right) - \lg \gamma_{\text{NH}_4^+} - \lg K_w^o + \lg a_{\text{H}^+},$$

$$\text{p}K_b^o = -\lg \left(\frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{осн.}}} \right) - \lg \gamma_{\text{NH}_4^+} + \text{p}K_w^o - \text{pH},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w^o - \text{p}K_b^o + \lg \left(\frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{соли}}} \right) - \lg \gamma_{\text{NH}_4^+}.$$

Основной вклад в ионную силу раствора вносят ионы соли (NH_4^+ и Cl^-). Находим $I = 0,05$ и по уравнению Дебая – Хюккеля вычисляем $\lg \gamma_{\text{NH}_4^+} = -0,09$. В результате рассчитаем значение pH буферного раствора:

$$\text{pH}_o = 14,00 - 4,76 + \lg \left(\frac{0,05}{0,05} \right) + 0,09 = 9,33.$$

Для ответа на второй вопрос задачи *можно* определить *изменение концентраций* компонентов буферной системы, вызванное добавлением HCl. (При этом нужно учесть взаимное разбавление смешиваемых растворов и реакцию частичной нейтрализации основания, в результате которой образуется дополнительное количество соли). Однако, *проще* определить *изменение количества вещества* основания и соли, выраженное в молях, и вместо соотношения $c_{\text{осн.}}/c_{\text{соли}}$ использовать равное ему соотношение $n_{\text{осн.}}/n_{\text{соли}}$. (Объём раствора один и тот же).

Исходные количества вещества компонентов в 1 л буферного раствора:

$$n_o(\text{осн}) = n_o(\text{соли}) = 0,05 \text{ моль.}$$

Добавляемое количество вещества HCl:

$$n(\text{HCl}) = 0,001 \text{ л} \cdot 1 \text{ моль/л} = 0,001 \text{ моль.}$$

В результате реакции $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ количество основания уменьшается на 0,001 моль, а количество соли увеличивается на 0,001 моль.

Новые количества компонентов в полученном растворе:

$$n(\text{осн}) = 0,049 \text{ моль}; \quad n(\text{соли}) = 0,051 \text{ моль.}$$

Ионная сила раствора изменяется незначительно, в результате определим новое значение pH раствора:

$$\text{pH} = 14,00 - 4,76 + \lg \left(\frac{0,049}{0,051} \right) + 0,09 = 9,31.$$

Изменение pH невелико ($\Delta \text{pH} = 0,02$). В этом и заключается буферный эффект.



Пример 5. Приготовление буферного раствора

Требуется приготовить 500 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,50.

Исходные компоненты: 50 мл 1 М раствора уксусной кислоты, 1 М раствор ацетата натрия и вода.

Справочные данные: $K_a^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $\text{p}K_a^\circ = 4,76$.

Решение. Как и в предыдущем примере, используем упрощенные уравнения материального баланса для буферной системы и преобразованное в логарифмическую форму выражение для K_a° :



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{к-ты}} - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{к-ты}} \approx c_{\text{к-ты}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{соли}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{к-ты}} \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{соли}} = c_{\text{соли}}$$

$$K_a^\circ = \frac{[\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx \frac{a_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{соли}} \cdot \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{к-ты}}},$$

$$\text{p}K_a^\circ \approx \text{pH} - \lg\left(\frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{к-ты}}}\right) - \lg \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-},$$

$$\lg\left(\frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{к-ты}}}\right) \approx \text{pH} - \text{p}K_a^\circ - \lg \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}.$$

С учётом разбавления, концентрация кислоты в полученном растворе равна:

$$c_{\text{к-ты}} = c_o (V_o / V) = 1 \text{ моль/л} (50 \text{ мл} / 500 \text{ мл}) = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Ионную силу раствора определить пока нельзя, поскольку неизвестна концентрация соли. Поэтому вначале используем приближённое выражение:

$$\lg\left(\frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{к-ты}}}\right) = \lg\left(\frac{c_{\text{соли}}}{0,1}\right) \approx \text{pH} - \text{p}K_a^\circ = 4,50 - 4,76 = -0,26.$$

Получаем: $c_{\text{соли}} / 0,1 \approx 10^{-0,26} = 0,55$; $c_{\text{соли}} \approx 0,055$ моль/л.

Ионная сила данного раствора определяется, главным образом, концентрацией ионов сильного электролита (CH_3COONa) и приближённо равна 0,055.

Вычислим величину $\lg \gamma (\text{CH}_3\text{COO}^-)$ по уравнению Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = -\frac{0,51 \cdot \sqrt{0,055}}{1 + \sqrt{0,055}} = -0,097.$$

Уточнённое значение $\lg(c_{\text{соли}} / 0,1) = -0,26 + 0,097 = -0,163$,

что даёт: $c_{\text{соли}} = 0,1 \cdot 10^{-0,163} = 0,069$ моль/л.

Повторяя расчёт для $I = 0,069$, получим $\lg \gamma (\text{CH}_3\text{COO}^-) = -0,106$ и $c_{\text{соли}} = 0,070$ моль/л, что практически совпадает с предыдущим значением (т.е. дальнейшие уточнения не требуются).

Осталось вычислить объём исходного (1 М) раствора ацетата натрия:

$$V_{\text{о(р-ра соли)}} = (V \cdot c) / c_o = (500 \cdot 0,070) / 1 = 35 \text{ мл}.$$

Ответ. Для приготовления заданного буферного раствора нужно к ~ 400 мл дистиллированной воды (в мерной колбе на 500 мл) прилить 50 мл 1 М раствора CH_3COOH , 35 мл 1 М раствора CH_3COONa и, перемешав смесь, добавить ещё воды до точного объёма 500 мл.

☺ ☺ ☺

Пример 6. Образование осадка малорастворимого электролита

Раствор содержит смесь хлоридов кальция и бария: 0,05 М CaCl_2 + 0,01 М BaCl_2 . Требуется разделить катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} осаждением одного из них в виде малорастворимого сульфата. Какое количество Na_2SO_4 нужно добавить для этого к 1 л данного раствора? Как изменится соотношение концентраций Ca^{2+} и Ba^{2+} к тому моменту, когда начинается их совместное осаждение?

Справочные данные: $K_{s(1)}^\circ(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $K_{s(2)}^\circ(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Определим, какие катионы будут осаждаться в первую очередь, принимая во внимание следующие гетерогенные равновесия:



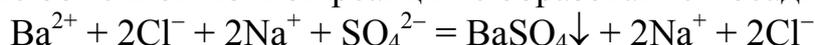
Учитывая, что $\frac{c_{\text{Ca}^{2+}}}{c_{\text{Ba}^{2+}}} = \frac{0,05}{0,01} = 5$, а $\frac{K_{s(1)}^\circ}{K_{s(2)}^\circ} \approx 2 \cdot 10^5$, можно заключить, что

первыми будут осаждаться ионы бария. (Растворимость BaSO_4 значительно ниже).

Определим ионную силу исходного раствора. Она создаётся ионами Ca^{2+} , Ba^{2+} и Cl^- . Их концентрации в растворе (считая, что соли полностью диссоциируют): $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,05$; $c(\text{Ba}^{2+}) = 0,01$; $c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot 0,05 + 2 \cdot 0,01 = 0,12$ (моль/л).

Получим: $I = 0,5(c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2) = 0,18$.

В результате обменной ионной реакции с образованием осадка:



– ионы Ba^{2+} замещаются ионами Na^+ ($c(\text{Na}^+) = 2c(\text{Ba}^{2+}) = 0,02$ моль/л) и ионная сила раствора немного изменяется: $I = 0,17$.

Для перехода к концентрационным константам равновесий (ПР) вычислим коэффициенты активности ионов ($\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{Ba}^{2+}) = \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = \gamma$) по уравнению Дэвис:

$$\lg \gamma = -0,51z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = -0,51 \cdot 4 \left(\frac{\sqrt{0,17}}{1 + \sqrt{0,17}} - 0,2 \cdot 0,17 \right) = -0,525,$$

$$\gamma = 10^{-0,525} = 0,30.$$

Определим значения ПР:

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{s(1)}^\circ}{\gamma^2} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{0,09} = 2,8 \cdot 10^{-4};$$

$$PP_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = \frac{K_{s(2)}^0}{\gamma^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,09} = 1,2 \cdot 10^{-9}.$$

Вычислим концентрацию ионов SO_4^{2-} , которая соответствует началу образования каждого осадка:

$$[SO_4^{2-}]_{CaSO_4} = \frac{PP_{CaSO_4}}{[Ca^{2+}]} = \frac{2,8 \cdot 10^{-4}}{0,05} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$[SO_4^{2-}]_{BaSO_4} = \frac{PP_{BaSO_4}}{[Ba^{2+}]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-9}}{0,01} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Расчёт подтвердил, что при добавлении небольших количеств Na_2SO_4 к исходному раствору значительно раньше достигается насыщение для $BaSO_4$.

Рассчитаем остаточную концентрацию ионов Ba^{2+} в растворе к тому моменту, когда достигается насыщение раствора для $CaSO_4$ и далее начинается уже совместное осаждение сульфатов бария и кальция:

$$[Ba^{2+}]_{ост} = \frac{PP_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]_{CaSO_4}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-9}}{5,6 \cdot 10^{-3}} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

К этому моменту $\frac{[Ca^{2+}]}{[Ba^{2+}]_{ост}} = \frac{0,05}{2,1 \cdot 10^{-7}} = 2,4 \cdot 10^5$, т.е. происходит практически полное разделение ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} .

Вычислим, какое количество сульфата натрия необходимо по условию добавить к 1 л заданного раствора:

$n_{Na_2SO_4} = n(SO_4^{2-})_{CaSO_4} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль, что в пересчёте на массу составляет 0,795 г Na_2SO_4 .

☺ ☺ ☺

Пример 7. Образование и разрушение координационных соединений

При добавлении 0,01 моль $NaCl$ к 1 л 0,01 М раствора $K[Ag(CN)_2]$, содержащего дополнительно 10^{-4} моль/л цианид-ионов (10^{-4} М KCN), не наблюдается образования осадка хлорида серебра, а добавление 0,01 моль Na_2S вызывает образование чёрного осадка сульфида серебра. Требуется объяснить наблюдаемые явления, подтвердив объяснение расчётом.

Решение. Обменные реакции в растворах электролитов идут в направлении наиболее прочного связывания ионов (правило Бертолле). В данном случае имеют место конкурирующие процессы образования комплекса (1) и осадка малорастворимого электролита (2), (3), а объектом конкуренции являются катионы серебра:



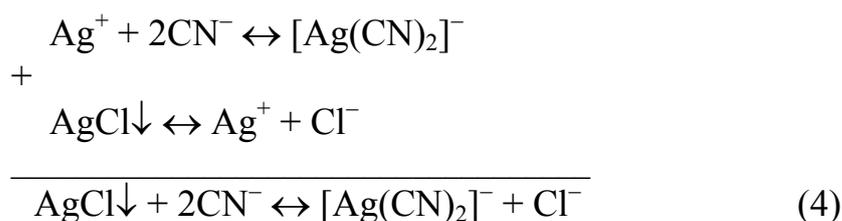
В соответствии с условием задачи, ионы Cl^- , конкурируя с CN^- , очевидно, «проигрывают» в способности связывать катионы серебра – осадок $AgCl$ не образуется, координационная связь в комплексе оказывается более прочной и

равновесие (1) доминирует, оставаясь смещённым в сторону комплексного иона. В случае же введения в раствор ионов S^{2-} , более прочной оказывается связь ионов серебра в осадке Ag_2S и комплекс разрушается.

Подтвердим сделанные выводы расчётом. Для этого потребуются справочные значения констант равновесий (для упрощения не будем учитывать влияние ионной силы раствора):

$$\beta_2([Ag(CN)_2]^-) = 7,1 \cdot 10^{19}; \quad PP(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}; \quad PP(Ag_2S) = 6,3 \cdot 10^{-50}.$$

Выведем общие уравнения совмещённых равновесий, объединяя индивидуальные равновесия, и проведём их количественный анализ.



Константа общего равновесия ($K_{общ. (4)}$) равна произведению констант индивидуальных (суммируемых) равновесий $\{\beta_2([Ag(CN)_2]^-)$ и $PP(AgCl)\}$:

$$K_{общ.(4)} = \frac{[Ag(CN)_2^-] \cdot [Cl^-]}{[CN^-]^2} = \beta_2 \cdot PP_{AgCl} = 7,1 \cdot 10^{19} \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 1,3 \cdot 10^{10}.$$

Аналогично, если в конкурирующих процессах участвуют ионы CN^- и S^{2-} , получим:



$$K_{общ.(5)} = \frac{[Ag(CN)_2^-]^2 \cdot [S^{2-}]}{[CN^-]^4} \cdot \left(\frac{[Ag^+]^2}{[Ag^+]^2} \right) = \beta_2^2 \cdot PP_{Ag_2S} = 3,2 \cdot 10^{-10}.$$

(Подстановка $[Ag^+]^2/[Ag^+]^2$ наглядно показывает, как $K_{общ.}$ выражается через частные константы).

На основании численных значений констант совмещённых равновесий можно заключить, что равновесие (4) смещено в сторону комплекса и добавление небольших количеств ионов Cl^- не приведёт к его разрушению, а равновесие (5), наоборот, смещено в сторону осадка, т.е. такие же количества ионов S^{2-} легко разрушают данный комплекс.

В то же время, нужно иметь в виду, что общие константы совмещённых равновесий показывают *стехиометрические* соотношения равновесных концентраций ионов CN^- , Cl^- и S^{2-} в индивидуальных равновесиях. Изменение этих концентраций с помощью других веществ может значительно смещать (в соответствии с принципом Ле Шателье) данные равновесия. Поэтому проведём дополнительный расчёт с учётом заданных концентраций.

Определим концентрацию свободных (точнее – гидратированных) ионов серебра в исходном растворе комплекса, содержащем избыток цианид-ионов.

Равновесные концентрации ионов в растворе равны:

$$[\text{Ag}^+] = x, \quad [\text{CN}^-] = 2x + 10^{-4} \approx 10^{-4}, \quad [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0,01 - x \approx 0,01 \text{ (моль/л)}.$$

(Учитывая большую устойчивость комплекса, можно предположить, что величина x пренебрежимо мала). Из выражения для β_2 комплекса получим:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{\beta_2 \cdot [\text{CN}^-]^2} = \frac{0,01}{7,1 \cdot 10^{19} (10^{-4})^2} = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}.$$

Определим, при каких концентрациях ионов Cl^- и S^{2-} начинается связывание ионов серебра в осадок и разрушение комплекса:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1,4 \cdot 10^{-14}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ моль/л}.$$

Такая концентрация ионов Cl^- в растворе, разумеется, недостижима.

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{6,3 \cdot 10^{-50}}{(1,4 \cdot 10^{-14})^2} = 3,2 \cdot 10^{-22} \text{ моль/л}.$$

Очевиден вывод о том, что сульфид-ионы значительно эффективнее связывают ионы серебра и разрушают его комплексные соединения.



Пример 8. Растворимость малорастворимого электролита

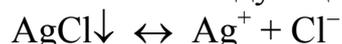
Вычислить растворимость AgCl при 25°C :

а) в воде; б) в $0,1 \text{ M}$ растворе NH_3 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); в) в $0,1 \text{ M}$ растворе HCl .

Справочные данные: $K_s^\circ(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $K_a^\circ(\text{Ag}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,0 \cdot 10^{-12}$; $K_b^\circ(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $\beta_2^\circ(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,7 \cdot 10^7$.

Комментарий. Растворимость малорастворимого электролита можно вычислить, исходя из величины ПР. Однако, если ионы этого электролита участвуют в дополнительных реакциях – гидролизе, комплексообразовании, – расчёт без учёта совмещённых равновесий может оказаться неточным или даже ошибочным.

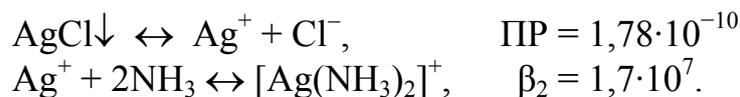
Решение. Вариант (а). Если константа гидролиза мала, то этот процесс не оказывает заметного влияния на растворимость. Согласно справочным данным, для соли серебра $K_r^\circ = K_a^\circ(\text{Ag}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,0 \cdot 10^{-12}$ – гидролизом можно пренебречь. Ввиду низкой концентрации соли в насыщенном растворе, пренебрежимо мала и его ионная сила, т.е. $\text{PP}_{\text{AgCl}} = K_s^\circ = 1,78 \cdot 10^{-10}$. Растворимость (s) вычислим, принимая во внимание лишь следующее равновесие:



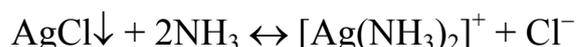
$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{PP}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Вариант (б). Раствор содержит молекулы NH_3 и ионы OH^- , способные образовывать комплексы с ионами Ag^+ . Справочные значения констант устойчивости (β) показывают, что аммиачные комплексы серебра более устойчивы, чем гидроксокомплексы. К тому же $[\text{OH}^-] \ll [\text{NH}_3]$, т.к. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – слабое основание (см. K_b°). Из аммиакатов серебра наиболее устойчив $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Поэтому, пренебрегая второстепенными равновесиями и не учитывая влияние ионной силы раствора (по-видимому, небольшое), в расчёте примем во внимание только два равновесных процесса:



Объединяя их, получим уравнение совмещённого равновесия (см. пример 7):



$$K_{\text{общ.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \text{ПР}_{\text{AgCl}} \cdot \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]).$$

Растворимость (s) хлорида серебра равна равновесной концентрации ионов Cl^- или общей концентрации всех форм ионов серебра в насыщенном (для AgCl) растворе:

$$s = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

(комплекс устойчив, значит $[\text{Ag}^+] \ll [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$).

Используя приведённые выражения, получим формулу для вычисления растворимости AgCl :

$$s^2 = K_{\text{общ.}} \cdot [\text{NH}_3]^2 = \text{ПР} \cdot \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2,$$

$$s = \sqrt{\text{ПР} \cdot \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2}.$$

Оценим равновесную концентрацию аммиака в полученном растворе. С учётом незначительной диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как слабого основания, и участия NH_3 в образовании комплекса, уравнение материального баланса имеет вид:

$$c(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].$$

Величина $[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NH}_3]$ (пренебрежимо мала). Концентрация NH_3 , участвующая в комплексообразовании, в два раза превышает концентрацию Ag^+ в этом процессе, т.е. приблизительно равна $2s$. Получаем упрощенное уравнение материального баланса для NH_3 :

$$[\text{NH}_3] \approx c(\text{NH}_3) - 2s \approx c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ моль/л} \quad (\text{если } 2s \ll 0,1).$$

В результате подстановки известных величин в формулу для s находим:

$$s \approx \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10} \cdot 1,7 \cdot 10^7 \cdot (0,1)^2} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Уточнённый (и усложнённый) расчёт при условии, что $[\text{NH}_3] \approx 0,1 - 2s$, даёт $s = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Расчёт показывает, что добавление даже небольшого (0,1 моль/л) количества аммиака заметно (в 376 раз, по сравнению с чистой водой) увеличивает растворимость хлорида серебра.

Вариант (в). Присутствие в растворе избытка хлорид-ионов двояко влияет на равновесие $\text{AgCl} \downarrow \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$. Повышение концентрации одноимённых ионов приводит к смещению этого равновесия влево (растворимость AgCl уменьшается), а образование хлоридных комплексов серебра вызывает конкурирующее смещение равновесия вправо. Кроме того, для 0,1 М раствора HCl (сильный электролит) следует ввести поправки в величины констант равновесий, связанные с влиянием ионной силы раствора ($I = 0,1$), также приводящие к некоторому увеличению растворимости осадка (солевой эффект).

Для сравнения, вначале проведём *упрощенный расчёт без учёта комплексообразования*.

Коэффициенты активности ионов вычислим по уравнению Дебая – Хюккеля.

$$\text{Для однозарядных ионов: } \lg \gamma = -\frac{0,509 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,123 \rightarrow \gamma = 0,753.$$

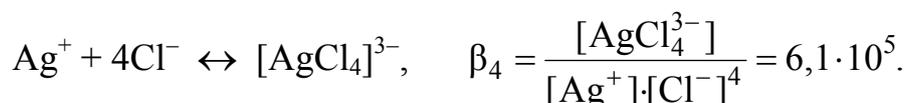
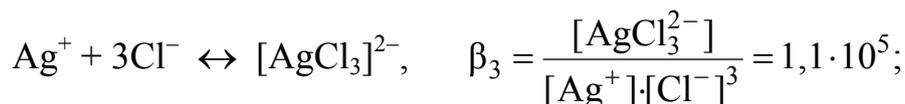
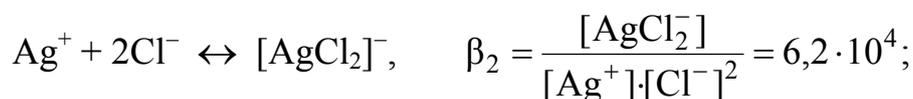
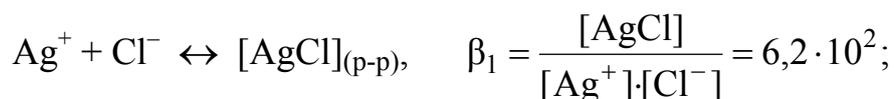
$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \frac{K_s^0}{\gamma_{\text{Ag}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,753 \cdot 0,753} = 3,14 \cdot 10^{-10}.$$

Принимая $[\text{Cl}^-] = c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л, вычислим растворимость AgCl :

$$s = [\text{Ag}^+] = \frac{\text{ПР}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{3,14 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 3,14 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л.}$$

Таким образом, увеличение концентрации одноимённых ионов, даже с поправкой на солевой эффект, приводит к значительному уменьшению растворимости хлорида серебра.

Но результат ещё неточен. *Проведём более строгий расчёт, учитывающий конкурирующие равновесия комплексообразования*, причём, в качестве примера, учтём образование разных хлоридных комплексов. (Значения соответствующих констант образования включают поправки на коэффициенты активности ионов, и относятся к $I = 0,1$):



Растворимость хлорида серебра равна общей концентрации ионов серебра во всех формах:

$$\begin{aligned}
s &= c(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_{(p-p)}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}] = \\
&= \frac{\text{ПР}}{[\text{Cl}^-]} + \beta_1 \cdot \text{ПР} + \beta_2 \cdot \text{ПР} \cdot [\text{Cl}^-] + \beta_3 \cdot \text{ПР} \cdot [\text{Cl}^-]^2 + \beta_4 \cdot \text{ПР} \cdot [\text{Cl}^-]^3 = \\
&= \text{ПР} \cdot ([\text{Cl}^-]^{-1} + \beta_1 + \beta_2 \cdot [\text{Cl}^-] + \beta_3 \cdot [\text{Cl}^-]^2 + \beta_4 \cdot [\text{Cl}^-]^3).
\end{aligned}$$

Растворимость AgCl, тем не менее, остаётся очень небольшой, а значит и доля хлорид-ионов, участвующих в образовании комплексов незначительна, поэтому принимаем $[\text{Cl}^-] \approx c(\text{Cl}^-) = c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л.

В результате получим:

$$s = 3,14 \cdot 10^{-10} (10 + 6,2 \cdot 10^2 + 6,2 \cdot 10^3 + 1,1 \cdot 10^3 + 6,1 \cdot 10^2) = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

При данной концентрации HCl главный вклад в увеличение растворимости хлорида серебра вносит образование комплексного иона $[\text{AgCl}_2]^-$.

Вывод. Уменьшение, в целом, растворимости AgCl в 0,1 М растворе HCl, по сравнению с водой, свидетельствует о том, что эффект одноимённых ионов преобладает. Однако и комплексообразование, в данном случае, вносит соизмеримый вклад, без учёта которого расчёт даёт существенно заниженный результат.

Комментарий. Анионы малорастворимого электролита часто играют роль лигандов при их избыточной концентрации в растворе. В результате ступенчатого комплексообразования в растворе образуются разные формы комплексов. Их концентрация также различна и зависит от общей избыточной концентрации лигандов. Общая формула для расчёта растворимости малорастворимого соединения ML (AgCl, CuCN, HgS и др.), с учётом комплексообразования при избытке L, в компактной форме записи имеет вид:

$$s_{\text{ML}} = \text{ПР}_{\text{ML}} \sum_{i=0}^{i=n} \beta_i [\text{L}]^{i-1}.$$

Растворимость соединения состава ML_m (HgI_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.) можно вычислить по аналогичной формуле (попробуйте её вывести):

$$s_{\text{ML}_m} = \text{ПР}_{\text{ML}_m} \sum_{i=0}^{i=n} \beta_i [\text{L}]^{i-m}.$$

☺ ☺ ☺

Пример 9. Окислительно-восстановительное равновесие

Определить преимущественное направление (в стандартных условиях) реакции (приведена её схема без коэффициентов):



Можно ли изменить направление этой реакции, изменяя концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , значение pH раствора?

Решение. Составим уравнения полуреакций и полное уравнение реакции в молекулярно-ионной форме, в расчёте используем справочные значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (знак потенциала для полуреакции окисления нужно изменить на противоположный):

1	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \leftrightarrow \text{I}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	$\varphi_1^\circ = 1,190 \text{ В}$
10	$\text{Fe}^{2+} - e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$	$\varphi_2^\circ = -0,771 \text{ В}$
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{I}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{Fe}^{3+}$		$E^\circ = \varphi_1^\circ + \varphi_2^\circ = 0,419 \text{ В}$

В молекулярной форме уравнение реакции может иметь следующий вид:
 $2\text{NaIO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{FeSO}_4 \leftrightarrow \text{I}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Положительное значение E° указывает на то, что самопроизвольной, т.е. преимущественной в стандартных условиях, является прямая реакция.

Вычислим общую константу окислительно-восстановительного равновесия для данной реакции. В соответствии с законом действующих масс:

$$K^\circ = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^{10}}{a_{\text{IO}_3^-}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^{12} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^{10}} = 10^{n_e E^\circ / 2,303RT} = 10^{10 \cdot 0,419 / 0,0592} = 10^{70,8}.$$

(В выражение для константы равновесия не входят величины $a(\text{I}_2\downarrow)$ и $a(\text{H}_2\text{O})$, принимаемые равными единице).

Большая величина K° говорит о большой глубине протекания прямой реакции до достижения химического равновесия в данной системе.

Проведём оценочный расчёт соотношения $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$, при котором потенциал $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ превысит величину $\varphi^\circ(2\text{IO}_3^-/\text{I}_2)$ и преимущественной станет обратная реакция. Для этого используем уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{0,0592}{n_e} \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = 0,0771 + \frac{0,0592}{1} \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right);$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > 1,190 \text{ В (по условию),}$$

$$\text{откуда } \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) > \frac{1,190 - 0,0771}{0,0592} = 7,1 \text{ и } \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \approx \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} > 10^{7,1}.$$

Такое соотношение концентраций в растворе создать нереально, т.е. изменить направление реакции этим способом практически невозможно.

В то же время, уравнение реакции показывает, что равновесие должно смещаться влево при уменьшении концентрации (активности) ионов H^+ , т.е. при увеличении рН среды.

От значения рН зависит величина φ_1 . Выразим эту зависимость, используя уравнение Нернста для полуреакции восстановления IO_3^- , и определим, при каком значении рН величина φ_1 понизится до 0,771 В (тогда $E = 0$). Для упрощения примем активности всех, кроме H^+ , компонентов системы равными единице:

$$\varphi_1 = \varphi_1^\circ + \frac{0,0592}{n_e} \lg a_{\text{H}^+}^{12} = 1,190 + \frac{0,0592 \cdot 12}{10} \lg a_{\text{H}^+} = 1,190 - 0,071 \text{ рН},$$

$$\text{рН} = \frac{1,190 - 0,771}{0,071} = 5,90.$$

Таким образом, при рН 5,90 и стандартных концентрациях (активностях) остальных веществ окислительно-восстановительная система приходит к химическому равновесию ($E = 0$, $\Delta_r G = 0$), а при рН $> 5,90$ направление данной реакции должно измениться на противоположное. На практике обратная реакция должна идти в слабокислом растворе при достаточно высокой концентрации ионов Fe^{3+} , т.к. повышение щёлочности среды приводит к образованию малорастворимых гидроксидов железа и изменению величины Φ_2 .

☺ ☺ ☺

Пример 10. Образование и растворение в кислотах осадков малорастворимых солей слабой кислоты

Оценить, при каких значениях рН возможно осаждение малорастворимых сульфидов FeS и CuS из растворов с концентрацией Fe^{2+} и Cu^{2+} 0,01 моль/л при насыщении данных растворов сероводородом. И, наоборот, оценить возможность растворения этих сульфидов в соляной или азотной кислотах.

Справочные данные: $K_s^\circ(\text{FeS}) = 5,0 \cdot 10^{-18}$; $K_s^\circ(\text{CuS}) = 6,3 \cdot 10^{-36}$; $K_a^\circ(\text{H}_2\text{S}) = 1,05 \cdot 10^{-7}$; $K_a^\circ(\text{HS}^-) = 1,23 \cdot 10^{-13}$; $c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,1$ моль/л (растворимость H_2S при обычных условиях).

Комментарий. В данном примере рассматривается один из видов совмещённых разнотипных равновесий: гетерогенное – протолитическое. Растворимость малорастворимых солей, образованных анионами слабых кислот, значительно зависит от кислотности (рН) раствора. Это объясняется конкуренцией между катионом соли и ионом водорода (точнее ионом H_3O^+) в процессах связывания аниона слабой кислоты, например:



Если «выигрывает» катион металла (Fe^{2+}) – образуется осадок (этому способствует более прочная химическая связь в осадке и увеличение концентрации ионов соли в растворе), если «выигрывает» катион водорода – осадок растворяется (чему способствует увеличение концентрации H^+ в растворе, малая степень диссоциации слабой кислоты (H_2S), летучесть этого вещества – выделение из раствора в виде газа).

Решение. В расчёте не требуется очень высокая точность, поэтому не будем вводить поправки на влияние ионной силы раствора, т.е. справочные термодинамические константы равновесий используем в качестве концентрационных констант.

Совмещённое равновесие можно выразить общим уравнением:



Общую константу равновесия (3) определим по частным константам:

$$K_{\text{общ.}(3)} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{\text{ПР}_{\text{FeS}}}{K_a(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_a(\text{HS}^-)} = \frac{5,0 \cdot 10^{-18}}{1,05 \cdot 10^{-7} \cdot 1,23 \cdot 10^{-13}} = 3,9 \cdot 10^2.$$

Величина константы равновесия говорит о том, что процесс (3) обратим, но в стандартных условиях равновесие смещено в сторону растворения осадка.

Рассчитаем значение рН, при котором – при заданных концентрациях – одинаково возможны прямая и обратная реакции:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]}{K_{\text{общ.}(3)}}} = \sqrt{\frac{0,1 \cdot 0,01}{3,9 \cdot 10^2}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ (моль / л)};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2,8.$$

Вывод 1. Применительно к условию задачи можно заключить, что осадок FeS образуется, если $\text{pH} > 2,8$ и растворяется при $\text{pH} < 2,8$; т.е. сульфид железа(II) легко растворяется в соляной кислоте (лабораторный способ получения сероводорода).

Аналогичные расчёты сделаем для сульфида меди(II):



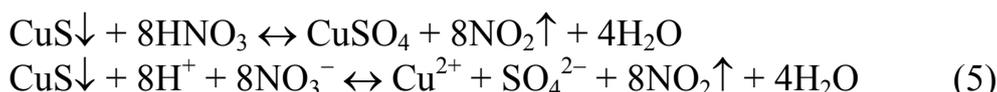
$$K_{\text{общ.}(4)} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{\text{ПР}_{\text{CuS}}}{K_{\text{a(общ.)}(\text{H}_2\text{S})}} = \frac{6,3 \cdot 10^{-36}}{1,29 \cdot 10^{-20}} = 4,9 \cdot 10^{-16}.$$

Реакция (4) практически не идёт, т.е. растворить CuS в соляной кислоте нельзя. Это подтверждает и дополнительный расчёт:

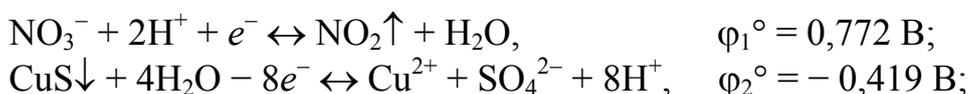
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{Cu}^{2+}]}{K_{\text{общ.}(4)}}} = \sqrt{\frac{0,1 \cdot 0,01}{4,9 \cdot 10^{-16}}} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ (моль / л)}.$$

Создать такой избыток кислоты (HCl) невозможно.

Рассмотрим возможность использования кислоты-окислителя (HNO₃):



На основе соответствующих полуреакций и справочных значений окислительно-восстановительных потенциалов вычислим ЭДС и константу равновесия окислительно-восстановительной реакции (5):



$$E^\circ = \varphi_1^\circ + \varphi_2^\circ = 0,353 \text{ В};$$

$$\lg K_{(5)}^\circ = \frac{n_e \cdot E^\circ}{0,0592} = \frac{8 \cdot 0,353}{0,0592} = 47,7; \quad K_{(5)}^\circ = 10^{47,7}.$$

Вывод 2. Практически нерастворимый в воде сульфид меди(II) образуется и в очень кислой среде – его не удаётся растворить за счёт вытеснения H₂S. Но он легко растворяется в концентрированной азотной кислоте в результате окислительно-восстановительной реакции, протекающей практически необратимо.



2. Вопросы и задачи

*2.1. Кисотно-основные (протолитические) равновесия**

1.1. Дайте определение кислот и оснований с позиций ионизационной теории Аррениуса и протонной (протолитической) теории Брэнстеда – Лоури. Приведите примеры молекул и ионов, которые в рамках протонной теории являются: а) кислотами, б) основаниями, в) амфолитами.

1.2. Напишите уравнения процессов диссоциации и протолиза в водном растворе: а) уксусной кислоты, б) сероводорода, в) фосфорной кислоты. Приведите выражения соответствующих констант кислотности (для ступенчатых процессов – по ступеням и общую константу).

1.3. Напишите уравнения процессов диссоциации и протолиза в водном растворе: а) аммиака (гидрата), б) метиламина (гидрата), в) гидроксида магния. Приведите выражения соответствующих констант основности.

1.4. Напишите уравнение реакции автопротолиза воды и константу равновесия этого процесса. Как (и почему) изменяется рН дистиллированной воды при нагревании?

1.5. Приведите примеры уравнений реакции нейтрализации (в молекулярной и ионной форме), протекающей между: а) сильным основанием и сильной кислотой, б) слабым основанием и сильной кислотой, в) сильным основанием и слабой кислотой, г) слабым основанием и слабой кислотой. Укажите в каждом случае сопряжённые кислотно-основные пары.

1.6. Приведите пример реакции гидролиза соли а) по катиону, б) по аниону, в) по катиону и аниону одновременно. Рассмотрите эти реакции как реакции протолиза (с позиций теории Брэнстеда – Лоури), укажите область рН среды. Какие факторы (и как) влияют на степень гидролиза соли?

1.7. Объясните механизм действия кислотно-основного индикатора с позиций конкуренции протолитических процессов.

1.8. Расположите приведённые ниже электролиты (в виде водных растворов с одинаковой молярной концентрацией) в порядке увеличения:

а) степени электролитической диссоциации, б) рН среды:
 H_2S , Na_2S , $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

1.9. В какой последовательности (и почему) уменьшаются значения рН водных растворов приведённых ниже солей (с одинаковой молярной концентрацией): NaCl , NH_4Cl , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KH_2PO_4 , Na_3PO_4 ?

* В расчётах можно не учитывать влияние ионной силы раствора, если $I < 0,05$.

1.10. Как, изменяя температуру или концентрацию раствора и вводя дополнительные вещества, можно уменьшить степень гидролиза:

а) хлорида алюминия, б) карбоната калия, в) сульфида аммония?

1.11. Какую окраску имеют фенолфталеин и лакмус в водных растворах указанных ниже веществ? Объясните ответ на основе протолитических реакций:

а) фосфорная кислота, б) фосфат натрия, в) сульфид натрия, г) сульфат натрия, д) сульфат алюминия, е) тетрагидроксоалюминат(III) натрия.

1.12. Как влияет присутствие сильной кислоты (в водном растворе) на диссоциацию слабой кислоты, и наоборот? Дайте объяснение.

1.13. Закончите уравнения приведённых ниже протолитических реакций и расположите их в порядке уменьшения констант химического равновесия, напишите выражения для K_c :

а) $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \dots$, б) $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \dots$,
в) $\text{CN}^- + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \dots$, г) $\text{CN}^- + \text{HSO}_3^- \leftrightarrow \dots$

1.14. Каким будет значение pH раствора (>7 , <7 , или $= 7$), если смешать в эквивалентных количествах водные растворы следующих веществ:

а) NaOH и HNO_3 , б) KOH и KHCO_3 , в) NH_3 и H_2SO_4 ?

Напишите уравнения протолитических реакций, укажите пары сопряжённых кислот и оснований.

1.15. Дайте определение понятия «буферный раствор». Рассмотрите на примере фосфатного буфера ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) механизм буферного эффекта при добавлении в такой раствор небольших количеств щёлочи или кислоты.

1.16. Основываясь на соответствующих равновесиях, выведите уравнение для расчёта pH буферного раствора, содержащего кислотно-основную пару:

а) $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, б) $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$, в) $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, г) $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Какой диапазон значений pH способна поддерживать данная система?

1.17. Предложите подходящую в каждом случае буферную систему и способы приготовления буферного раствора, если требуется поддерживать значение pH раствора приблизительно: а) 5,0; б) 7,0; в) 9,0.

1.18. Что такое буферная ёмкость раствора? Как она зависит от концентрации компонентов буферной системы?

•••

1.19. В 1 л 0,01 М раствора уксусной кислоты содержится $6,27 \cdot 10^{21}$ её частиц (молекул и ионов). Вычислите степень и константу диссоциации уксусной кислоты, и равновесные концентрации H^+ , CH_3COO^- и CH_3COOH .

1.20. Какова степень электролитической диссоциации гидрата аммиака («гидроксида аммония») в 0,2 М растворе NH_3 , если $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$? Сколько гидратированных молекул NH_3 и ионов NH_4^+ содержится в 1 мл этого раствора?

1.21. Степень диссоциации циановодородной (синильной) кислоты в 0,2 М растворе равна $5 \cdot 10^{-5}$ (0,005%). Вычислите $K_a(\text{HCN})$ и концентрацию ионов H^+ (H_3O^+). Какой объём воды необходимо добавить к 100 мл данного раствора, чтобы степень диссоциации HCN увеличилась в 2 раза?

1.22. Вычислите степень диссоциации азотистой кислоты в её 0,01 М растворе, если $K_a^\circ(\text{HNO}_2) = 5,1 \cdot 10^{-4}$. Какое количество нитрита калия (моль, г) нужно растворить в 100 мл этого раствора, чтобы степень диссоциации HNO_2 уменьшилась вдвое?

1.23. Вычислите степень диссоциации уксусной кислоты в её растворе с концентрацией 1 моль/л. Какой должна быть концентрация раствора циановодородной (синильной) кислоты, чтобы её степень диссоциации была такой же? Сохранится ли равенство значений α этих кислот, если к 1 л каждого из данных растворов добавить: а) 1 л воды, б) 1 мл 1 М раствора HCl ? Ответ подтвердите расчётом.

1.24. Степень электролитической диссоциации гидрата аммиака («гидроксида аммония») в 0,5 М растворе NH_3 равна 0,6%. Вычислите $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ и равновесные концентрации ионов NH_4^+ и OH^- . Как изменится степень диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, если:

- разбавить данный раствор водой в 10 раз,
- в 100 мл 0,5 М раствора NH_3 растворить 0,1 г NaOH ,
- в 500 мл 0,5 М раствора NH_3 растворить 1 г NH_4NO_3 ?

1.25. Степень электролитической диссоциации уксусной кислоты в её 0,1 М растворе равна 1,32%. Вычислите $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ и равновесные концентрации ионов H^+ , CH_3COO^- и молекул CH_3COOH . Какими станут значения K_a , α , $[\text{H}^+]$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, если:

- разбавить данный раствор водой в 10 раз,
- добавить хлорид натрия до $c(\text{NaCl}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1$ моль/л,
- добавить хлороводород до $c(\text{HCl}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1$ моль/л,
- добавить ацетат натрия до $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1$ моль/л?

1.26. В разбавленном растворе серной кислоты её степень диссоциации по первой ступени равна единице, а константа $K_a^\circ(\text{HSO}_4^-) = 1,12 \cdot 10^{-2}$. Вычислите равновесные концентрации ионов H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} :

- в 0,01 М растворе H_2SO_4 ,
- в 0,2 М растворе H_2SO_4 .

1.27. Вычислите концентрации ионов Ca^{2+} , CaOH^+ и OH^- в 0,01 М растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, учитывая, что степень диссоциации гидроксида кальция по первой ступени равна единице, а $K_b^\circ(\text{CaOH}^+) = 4,0 \cdot 10^{-2}$.

1.28. Используя справочные значения констант кислотности (Приложение), вычислите концентрации ионов H^+ , HS^- и S^{2-} в 0,1 М растворе сероводорода (сероводородной воде).

1.29. Используя справочные значения констант кислотности (Приложение), вычислите концентрации ионов H^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} в 0,01 М растворе угольной кислоты (водном растворе CO_2).

1.30. Используя справочные данные (Приложение), вычислите концентрации ионов H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} в:

- а) 0,1 М растворе H_3PO_4 , б) 0,05 М растворе NaH_2PO_4 ,
в) 0,01 М растворе Na_2HPO_4 , г) 0,01 М растворе Na_3PO_4 .

1.31. Вычислите степень электролитической диссоциации воды при 298 К. Как изменится степень диссоциации воды, если:

- а) в 1 л воды растворить 0,04 г NaOH ,
б) к 1 л воды добавить 0,1 мл 1 М раствора HCl ?

1.32. Вычислите степень диссоциации HF и равновесные концентрации HF , H^+ и F^- в 0,1 М растворе фтороводородной (плавиковой) кислоты. Как изменятся эти величины, если смешать одинаковые объёмы 0,1 М растворов фтороводородной и хлороводородной кислот? (Степень диссоциации HCl в полученном растворе можно принять равной 100%).

1.33. Вычислите значения α_{HF} , $[\text{HF}]$, $[\text{H}^+]$ и $[\text{F}^-]$ для 0,02 М раствора HF . Как изменятся эти величины, если в 1 л данного раствора растворить:

- а) 0,40 г NaOH , б) 0,42 г NaF ?

1.34. Используя справочные данные (Приложение), вычислите рН:

- а) 0,2 М раствора HCl , б) 0,2 М раствора CH_3COOH ,
в) 0,002 М раствора HCl , г) 0,002 М раствора CH_3COOH ,
д) 0,01 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, е) 0,01 М раствора H_2CO_3 ,
ж) 0,5 М раствора H_3PO_4 , з) 0,5 М раствора NH_3 .

1.35. Растворимость газообразного сероводорода в воде при 25 °С равна 0,35 г на 100 г воды. Вычислите значение рН (при этой температуре) насыщенного раствора H_2S , принимая плотность раствора $\rho = 1$ г/мл.

1.36 Вычислите рН раствора, содержащего 1,12 г/л KOH , если температура раствора: а) 10 °С, б) 30 °С, в) 50 °С. (См. раздел 1.3).

1.37. Рассчитайте ионную силу и рН раствора, полученного при смешении равных объёмов:

- а) 0,2 М раствора HCl и 0,3 М раствора NaOH ,
б) 0,2 М раствора HNO_3 и 0,05 М раствора Na_2CO_3 ,
в) 0,05 М раствора H_3PO_4 и 0,25 М раствора NaOH .

1.38. К 195 мл раствора соляной кислоты с концентрацией HCl 0,1 моль/л прилили 5 мл раствора гидроксида натрия плотностью 1,22 г/мл с массовой долей NaOH 20%. Вычислите рН полученного раствора. Какую окраску будут иметь в нём индикаторы: фенолфталеин, лакмус, метилоранж?

1.39. К 10 мл 0,10 М раствора NaOH добавляют 0,05 М раствор HNO₃ объёмом: а) 10 мл, б) 20 мл, в) 40 мл. Вычислите pH и pOH получаемых растворов. Какую окраску будет иметь в них лакмус?

1.40. В желудочном соке здорового человека содержание соляной кислоты колеблется в пределах 0,05 – 0,15 масс.%. Рассчитайте диапазон изменений pH (в пределах нормы), принимая $\rho = 1$ г/мл и не вводя поправку на влияние ионной силы.

1.41. Рассчитайте значение pH крови здорового человека, если концентрация гидроксид-ионов в ней равна $5,63 \cdot 10^{-7}$ моль/л ($t = 37$ °С). Как изменится концентрация ионов водорода в крови (в % от нормы) с изменением pH на $\pm 0,2$ единицы?

1.42. Вычислите степень диссоциации и аналитическую концентрацию HNO₂ в водном растворе с pH 3,00, если в этом растворе:

- а) нет других электролитов,
- б) присутствует нитрат натрия с $c(\text{соли}) = 0,1$ моль/л,
- в) присутствует нитрит натрия с $c(\text{соли}) = 0,1$ моль/л.

1.43. Вычислите степень электролитической диссоциации NH₃·H₂O и аналитическую концентрацию аммиака в растворе с pH 11,0, если в этом растворе:

- а) нет других электролитов,
- б) присутствует хлорид аммония с $c(\text{соли}) = 0,1$ моль/л,
- в) присутствует сульфат аммония с $c(\text{соли}) = 0,01$ моль/л.

1.44. Нужно приготовить 2 л раствора, имеющего pH 11,0 (с использованием воды и заданного вещества). Рассчитайте необходимые для этого:

- а) массу кристаллогидрата NaOH·H₂O,
- б) объём 0,5 М раствора NaOH,
- в) объём 0,5 М раствора NH₃·H₂O,
- г) объём NH₃ (газ, н.у.).

1.45. Нужно приготовить 500 мл раствора, имеющего pH 3,0 (с использованием воды и заданного вещества). Рассчитайте необходимые для этого:

- а) массу CH₃COOH,
- б) объём 0,5 М раствора CH₃COOH,
- в) массу P₂O₅,
- г) объём 0,1 М раствора H₃PO₄,
- д) объём 0,1 М раствора HCl,
- е) объём 0,1 М раствора HF.

1.46. Вычислите pH: а) $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора HCl, б) $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора KOH. Каким станет значение pH, если 1 мл данного раствора смешать с 999 мл воды?

1.47. Вычислите молярную концентрацию уксусной кислоты в её растворе с pH 3,5. Сколько граммов CH₃COOH (100%) нужно добавить к 1 л этого раствора, чтобы получить раствор с pH 3,0?

1.48. Вычислите молярную концентрацию аммиака в его водном растворе с pH 10,5. Какой объём раствора с массовой долей NH₃ 24,0% и плотностью $\rho = 0,910$ г/мл требуется для получения 1 л раствора NH₃ с pH 10,5?

1.49. Рассчитайте, какой объём раствора уксусной кислоты плотностью 1,015 г/мл с $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 11,8\%$ требуется смешать с водой, чтобы получить 500 мл раствора с рН 4,0.

1.50. Насыщенный при обычных условиях водный раствор оксида углерода(IV) имеет концентрацию $\sim 0,034$ моль/л и значение рН 3,9. Предполагая, что весь растворённый CO_2 находится в виде угольной кислоты, вычислите константу и степень диссоциации H_2CO_3 (по первой ступени).

1.51. В 10 л дистиллированной воды при её хранении в лаборатории растворилось 0,21 л (н.у.) газообразного CO_2 . Рассчитайте рН этой воды.

1.52. Водные растворы хлороводородной кислоты с $c(\text{HCl}) = 1,184$ моль/л и серной кислоты с $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,826$ моль/л при 25 °С имеют одинаковое значение рН 0. Вычислите активности и коэффициенты активности ионов водорода в этих растворах. Почему одинаковое значение рН достигается при разных концентрациях этих кислот? Можно ли приготовить водный раствор уксусной кислоты с рН 0? Дайте обоснованный ответ.

1.53. Используя справочные данные, вычислите степень гидролиза соли (по первой ступени) и рН раствора:

- | | | |
|--|--|--|
| а) 0,1 М NaCN, | б) 0,01 М NaCN, | в) 0,001 М CH_3COONa , |
| г) 0,03 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, | д) 0,03 М Na_2S , | е) 0,03 М NaHS, |
| ж) 0,1 М NH_4Cl , | з) 0,001 М NH_4Cl , | и) 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, |
| к) 0,02 М FeSO_4 , | л) 0,02 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, | м) 0,02 М FeCl_3 , |
| н) 0,01 М Na_2CO_3 , | о) 0,01 М NaHCO_3 , | п) 0,05 М CuSO_4 . |

1.54. Вычислите (приближённо) значение рН раствора:

- | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| а) 0,01 М Na_3PO_4 , | б) 0,02 М Na_2HPO_4 , | в) 0,03 М NaH_2PO_4 . |
|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|

1.55. В воде крупных рек и озёр содержание гидрокарбонат-ионов колеблется в диапазоне 20 – 180 мг/л. В озере Байкал содержание HCO_3^- составляет 59,2 мг/л. Основываясь на концентрации этих ионов, оцените рН байкальской воды.

1.56. Вычислите степень гидролиза бромид аммония в 0,05 М растворе этой соли и значение рН. Рассчитайте, как изменятся эти величины, если к 100 мл данного раствора добавить:

- а) 0,001 моль HCl, б) 25 мл 0,2 М раствора HCl.

1.57. Вычислите степень гидролиза ацетата натрия в 0,025 М растворе этой соли и значение рН. Рассчитайте, как изменятся эти величины, если к 500 мл данного раствора добавить:

- а) 0,005 моль KOH, б) 125 мл 0,2 М раствора KOH.

1.58. Вычислите, при каких значениях рН степень гидролиза соли не превышает 1% в 0,01 М растворе:

- а) NaCN, б) CH_3COONa , в) NH_4Cl .

1.59. Рассчитайте, какое количество гидрофосфата натрия необходимо растворить в 1 л раствора дигидрофосфата натрия с концентрацией 0,01 моль/л, чтобы получить раствор с рН 7,00. Вычислите, как изменятся (в % от исходного значения) рН полученного раствора и рН чистой воды, если добавить к ним HCl до концентрации 10^{-4} моль/литр.

1.60. Вычислите значение рН буферного раствора:

- а) 0,10 М CH_3COOH + 0,10 М CH_3COONa ,
- б) 0,10 М HCN + 0,10 М NaCN ,
- в) 0,050 М CH_3COOH + 0,025 М $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,
- г) 0,15 М NH_3 + 0,020 М NH_4Cl ,
- д) 0,050 М NH_3 + 0,025 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
- е) 0,025 М NaHCO_3 + 0,025 М Na_2CO_3 ,
- ж) 0,025 М NaH_2PO_4 + 0,025 М Na_2HPO_4 ,
- з) 0,05 М H_3PO_4 + 0,10 М NaH_2PO_4 .

Рассчитайте, как изменится значение рН, если:

- 1) разбавить данный раствор водой в 10 раз,
- 2) растворить 0,001 моль HCl в 1 л данного раствора,
- 3) растворить 0,001 моль NaOH в 1 л данного раствора.

1.61. Рассчитайте, в каком соотношении по объёму необходимо смешать 0,20 М раствор CH_3COOH и 0,10 М раствор CH_3COONa , чтобы получить раствор с рН 3,50.

1.62. Рассчитайте, какую массу ацетата натрия необходимо растворить в 500 мл раствора уксусной кислоты с рН 3,00, чтобы получить раствор с рН:

- а) 3,50; б) 4,00.

У какого из полученных растворов буферная ёмкость по отношению к кислоте больше? (Объясните).

1.63. Рассчитайте, какую массу хлорида аммония необходимо растворить в 500 мл раствора аммиака с рН 10,50, чтобы получить раствор с рН:

- а) 10,00; б) 9,50.

У какого из полученных растворов буферная ёмкость по отношению к щёлочи больше? (Объясните).

1.64. Смешали 800 мл 0,025 М раствора NH_3 с 200 мл 0,100 М раствора NH_4Cl . Рассчитайте рН полученного раствора и его буферную ёмкость по отношению к: а) HCl, б) NaOH.

Буферная ёмкость (В) определяется по количеству вещества эквивалентов сильной кислоты $\{n(\text{H}_3\text{O}^+)\}$ или сильного основания $\{n(\text{OH}^-)\}$, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

1.65. Гидрокарбонатная и фосфатная буферные системы в плазме крови регулируют её рН. Для того, чтобы изменить рН крови от 7,36 до 7,00 нужно к 100 мл крови добавить 3,6 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Вычислите буферную ёмкость крови по кислоте?

2.2. Гетерогенные равновесия с участием осадков малорастворимых электролитов *

2.1. Равновесие растворимости малорастворимых сильных электролитов (ионных соединений) характеризуется константой равновесия, которая имеет название *константа растворимости* (K_s) или *произведение растворимости* (ПР). Приведите пример такого равновесия и объясните выражение константы равновесия на основе закона действующих масс. Почему понятие ПР не применимо к малорастворимым *слабым* электролитам (например, H_2TeO_3 , HgI_2), хорошо растворимым сильным электролитам ($NaCl$) и неэлектролитам ($C_6H_{12}O_6$)?

2.2. Укажите термодинамические и кинетические условия равновесия в системе *твёрдое вещество ионного типа – водный раствор этого вещества*.

2.3. Для каждого из приведённых ниже малорастворимых электролитов напишите уравнение фазового равновесия в насыщенном растворе, выражение константы растворимости (K_s° , ПР) и объясните, какое влияние на растворимость данного вещества оказывает добавление других электролитов (примеры с посторонними и одноимёнными ионами):

- | | | |
|-------------------------|--------------------------|----------------------------|
| а) сульфит серебра(I), | б) сульфид серебра(I), | в) сульфат серебра(I) |
| г) фосфат лития, | д) фосфат кальция, | е) гидрофосфат кальция, |
| ж) гидроксид цинка(II), | з) гидроксид хрома(III), | и) гидроксид лантана(III), |
| к) карбонат бария, | л) цианид серебра(I), | м) иодид свинца(II). |

2.4. Следующие соли: а) PbI_2 , б) CaC_2O_4 , в) SrF_2 , г) Li_3PO_4 – имеют близкие ($\sim 10^{-9}$) значения ПР ($T = 298\text{ K}$). Являются ли их растворимости (в моль/л и г/л) также величинами одного порядка?

2.5. Не проводя вычислений, основываясь лишь на справочных значениях ПР, расположите вещества каждого набора в порядке уменьшения их растворимости (моль/л):

- а) $AgCN$, Ag_2CO_3 , Ag_2SO_4 , Ag_2S , $AgBr$, Ag_2CrO_4 ;
б) $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, $Cu_2(OH)_2CO_3$, CuS , MnS , HgS , Cu_2S ;
в) $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $La(OH)_3$, $Co(OH)_2$, $Mg(OH)_2$;
г) Ag_3PO_4 , $AlPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$, Li_3PO_4 , $Mg_3(PO_4)_2$.

(В некоторых случаях, вероятно, потребуется всё-таки сделать и небольшие вычисления).

2.6. Сформулируйте условия образования и растворения осадка малорастворимого электролита. Добавление каких из указанных ниже веществ в насыщенный водный раствор сульфата кальция вызовет образование осадка:

- а) HCl , б) H_2SO_4 , в) $CaCl_2$, г) $NaCl$, д) Na_2SO_4 , е) NH_3 , ж) SO_3 ?

Объясните ответ.

* В приближённых расчётах влияние ионной силы ρ -ра можно не учитывать, если $I < 0,05$

2.7. К насыщенному водному раствору сульфата стронция добавляют (небольшими порциями): а) р-р $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, б) р-р $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, в) р-р H_2SO_4 .
Опишите возможные изменения в каждом случае.

2.8. К насыщенному водному раствору бромида свинца(II) добавляют (небольшими порциями): а) раствор NaCl , б) раствор KI , в) раствор NaBr .
Опишите возможные изменения в каждом случае.

2.9. К насыщенному водному раствору гидроксида кальция добавляют (небольшими порциями): а) раствор NaOH , б) раствор H_3PO_4 , в) раствор CaCl_2 .
Опишите возможные изменения в каждом случае.

2.10. К раствору, содержащему сульфат-, сульфит-, карбонат- и оксалат-ионы в равных молярных концентрациях, добавляют по каплям раствор нитрата кальция. Какой из осадков образуется в первую, а какой – в последнюю очередь? Объясните, почему.

2.11. К раствору, содержащему ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} в приблизительно равных молярных концентрациях добавляют по каплям раствор сульфата натрия. Какой из осадков образуется в первую, а какой – в последнюю очередь? Объясните, почему.

2.12. Водный раствор содержит в приблизительно равных молярных концентрациях ионы CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- . Определите последовательность образования осадков при добавлении по каплям к данному раствору разбавленного раствора нитрата серебра.

2.13. В растворе имеются ионы магния и кальция. Раствор какой соли нужно добавить, чтобы в системе установилось: а) только одно гетерогенное равновесие; б) двойное (совмещённое) гетерогенное равновесие?

2.14. В растворе имеются фосфат- и хлорид-ионы. Раствор какой соли нужно добавить, чтобы в системе установилось: а) только одно гетерогенное равновесие; б) двойное (совмещённое) гетерогенное равновесие?

2.15. Объясните, почему осадки MnS и BaSO_3 растворяются в хлороводородной (соляной) кислоте, а HgS и BaSO_4 не растворяются.

2.16. Используя представление о конкурирующих равновесиях, объясните механизм растворения в уксусной и соляной кислотах нерастворимого в воде карбоната кальция (CaCO_3), и причину того, что оксалат кальция (CaC_2O_4) не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в соляной кислоте.

2.17. Известно, что обменные ионные реакции в растворе протекают практически мгновенно. Объясните, почему процесс осаждения в большинстве случаев протекает гораздо медленнее. Что такое пересыщенный раствор? Как он образуется?

• • •

2.18. Вычислите, какая масса: а) фторида кальция, б) карбоната кальция, в) ортофосфата кальция, г) сульфата кальция – содержится в 10 л насыщенного раствора каждой соли. ($T = 298 \text{ K}$).

2.19. Вычислите массу гидроксида кальция в 2 л его насыщенного водного раствора (известковой воды). Какой станет масса Ca(OH)_2 в этом растворе после растворения в нём 8 г гидроксида натрия? ($T = 298 \text{ K}$).

2.20. Вычислите массу и массовую долю сульфата бария в 10 л его насыщенного водного раствора. Какими станут эти величины после растворения в данном растворе 7,1 г сульфата натрия ($\rho_{\text{р-ра}} = 1 \text{ г/мл}$, $T = 298 \text{ K}$)?

2.21. Какое вещество осаждается из раствора при смешении одинаковых объёмов насыщенных водных растворов:

а) CaC_2O_4 и CaSO_4 , б) PbCrO_4 и Ag_2CrO_4 , в) Ca(OH)_2 и Mg(OH)_2 ?

Рассчитайте количество вещества образующегося осадка, если объём каждого исходного раствора равен 500 мл. ($T = 298 \text{ K}$).

2.22. Вычислите константу равновесия следующей реакции в водном растворе ($T = 298 \text{ K}$): $\text{SrSO}_4\downarrow + \text{Ba}^{2+} \leftrightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + \text{Sr}^{2+}$. Рассчитайте:

а) какое минимальное количество хлорида бария нужно растворить в насыщенном растворе сульфата стронция, чтобы образовался осадок $\text{BaSO}_4\downarrow$;

б) какой концентрации ионов Sr^{2+} необходимо достичь в насыщенном растворе сульфата бария, чтобы образовался осадок $\text{SrSO}_4\downarrow$;

в) концентрации ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} в данной гетерогенной системе, если концентрация сульфат-ионов в растворе равна 0,01 моль/л (0,01 М р-р Na_2SO_4).

2.23. Вычислите константу равновесия следующей реакции в водном растворе ($T = 298 \text{ K}$): $\text{CaCO}_3\downarrow + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow + \text{K}_2\text{CO}_3$.

Рассчитайте, в каком направлении протекает эта реакция, если:

а) $c(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,01 \text{ моль/л}$, а $c(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,001 \text{ моль/л}$;

б) $c(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,001 \text{ моль/л}$, а $c(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,01 \text{ моль/л}$.

2.24. Оксалат кальция является распространённым компонентом патогенных минералообразований в разных органах человека (в камнях мочевого системы, в слюнных камнях, в хрусталике глаза и др.). Вычислите, образуется ли осадок (и его массу), если смешать:

а) равные объёмы (по 50 мл) насыщенных растворов CaC_2O_4 и MgC_2O_4 ;

б) равные объёмы (по 50 мл) насыщенных растворов CaC_2O_4 и FeC_2O_4 ;

в) 90 мл насыщенного раствора CaCO_3 и 10 мл 0,01 М раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

г) 80 мл насыщенного раствора CaCO_3 , 10 мл 0,01 М раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 10 мл 1 М раствора Na_2SO_4 .

Объёмными эффектами смешения можно пренебречь, $T = 298 \text{ K}$.

2.25. Вычислите, какой осадок образуется, если к 950 мл раствора, содержащего 1,75 г NaCl и 1,50 г NaI , добавить 50 мл 0,2 М раствора AgNO_3 . Рассчитайте концентрацию ионов Cl^- и I^- в полученном растворе. ($T = 298 \text{ K}$).

2.26. Вычислите, образуется ли осадок, если к 30 мл 0,004 М раствора хлорида бария добавить 10 мл:

- а) 0,002 М раствора Na_2SO_3 , б) 0,002 М раствора Na_2SO_4 ,
в) 0,05 М раствора NaF , г) 0,001 М раствора Na_2CrO_4 .

2.27. Вычислите, образуется ли осадок гидроксида магния, если к 50 мл раствора с $c(\text{MgCl}_2) = 0,01$ моль/л добавить:

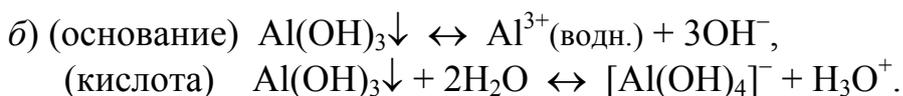
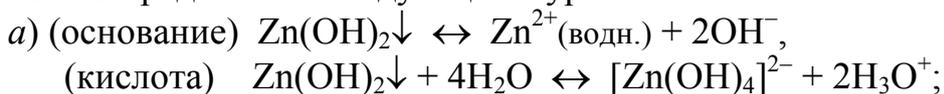
- а) 50 мл раствора с $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,1$ моль/л,
б) 50 мл буферного раствора $0,1 \text{ M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,05 \text{ M NH}_4\text{Cl}$.

2.28. Вычислите pH насыщенного (при 25 °С) водного раствора:

- а) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, г) $\text{In}(\text{OH})_3$.

2.29. Растворимость гидроксида кальция в воде при 20 °С равна 0,160 г на 100 г воды. Вычислите константу растворимости (K_s°) и pH насыщенного (при 20 °С) раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, принимая плотность раствора, равной 1 г/мл.

2.30. Амфотерность малорастворимых гидроксидов цинка (а) и алюминия (б) можно представить следующими уравнениями:



Используя соответствующие величины ПР (Приложение), вычислите, при каких значениях pH:

а) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$ растворяется как основание и как кислота, образуя раствор с концентрацией 0,01 моль/л соответствующих ионов цинка(II);

б) $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ растворяется как основание и как кислота, образуя раствор с концентрацией 0,01 моль/л соответствующих ионов алюминия(III).

2.31. На основании справочных значений K_s° для:

- а) CaF_2 , б) CaCO_3 , в) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, г) CaHPO_4

оцените растворимость этих солей (в моль/л и г/л при 25 °С):

- 1) в воде, 2) в 0,09 М растворе NaCl , 3) в 0,03 М растворе CaCl_2 .

2.32. Приведены экспериментальные величины растворимости галогенидов свинца в воде при 25 °С (моль/л):

- а) $\text{PbF}_2 - 0,0055$, б) $\text{PbCl}_2 - 0,0388$, в) $\text{PbBr}_2 - 0,0265$, г) $\text{PbI}_2 - 0,0016$.

На основе этих данных вычислите соответствующие значения ПР и K_s° (с поправкой на ионную силу раствора). Сравните со справочными значениями. Обсудите, с чем могут быть связаны расхождения.

2.33. Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 25 °С равна 0,158 г на 100 г H_2O , плотность раствора 1 г/мл. На основании этого рассчитайте константу растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ΔG° следующей реакции в растворе: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ca}(\text{OH})_2 \downarrow$. Составьте молекулярное уравнение этой реакции.

2.34. Растворимость фторида стронция в воде при 25 °С равна 0,012 г на 100 г H₂O, плотность раствора 1 г/мл. На основании этого вычислите ПР(SrF₂) и ΔG° следующей реакции в водном растворе: SrBr₂ + 2NaF = SrF₂↓ + 2NaBr (напишите её ионное уравнение).

2.35. К 90 мл насыщенного раствора сульфата кальция добавили 10 мл раствора с c(CaCl₂) = 0,5 моль/л. (T = 298 К). Вычислите массу образовавшегося осадка CaSO₄·2H₂O↓.

2.36. Рассчитайте объём воды, необходимый для растворения (при 25 °С): а) 1 г карбоната серебра, б) 1 г оксалата железа(II). Обсудите, присутствие каких других веществ в растворе способствует увеличению растворимости этих солей.

2.37. Учитывая гидролиз Na₂CO₃, и основываясь на справочных значениях констант равновесий, вычислите, образуется ли осадок (и какой?), если к 99 мл 0,01 М раствора Na₂CO₃ добавить 1 мл 0,1 М раствора:

а) MgCl₂, б) CaCl₂, в) FeCl₂, г) CoCl₂, д) NiCl₂, е) MnCl₂, ж) CdCl₂.

2.38. В насыщенном водном растворе карбоната кальция устанавливаются равновесия реакций: 1) CaCO₃↓ ↔ Ca²⁺ + CO₃²⁻, 2) CO₃²⁻ + H⁺ ↔ HCO₃⁻. С учетом этих равновесий вычислите концентрацию ионов Ca²⁺ при следующих значениях рН раствора: а) рН 5, б) рН 7, в) рН 9.

2.39. Вычислите растворимость CaCO₃ (моль/л и г/л при 25 °С) в:

а) 0,1 М растворе NH₄Cl, б) 0,1 М растворе CH₃COONa. (См. 2.38).

2.40. Учитывая высокую степень гидролиза карбонатов, и используя справочные значения констант равновесий (T = 298 К), вычислите:

а) растворимость (моль/л) карбоната бария в 0,02 М растворе Na₂CO₃,

б) концентрацию ионов Ba²⁺ в растворе, полученном при добавлении 100 мл 0,50 М раствора Na₂CO₃ к 900 мл 0,05 М раствора BaCl₂. (См. 2.38).

2.41. Используя справочные значения K_s^o и K_a^o, вычислите константы равновесий и ΔG° (298 К) для процессов взаимодействия ортофосфата кальция с уксусной кислотой, при условии, что образуется:

а) гидрофосфат кальция, б) дигидрофосфат кальция.

Сделайте заключение о возможности или невозможности этих реакций.

2.42. Через 0,001 М раствор ZnCl₂, подкисленный соляной кислотой, пропускают газообразный сероводород до c(H₂S) = 0,1 моль/л. Вычислите, при каких значениях рН этого раствора образуется осадок сульфида цинка (рН начала образования осадка, T = 298 К).

2.43. При насыщении сероводородом 0,1 М раствора FeCl₂ образуется осадок сульфида железа, а концентрация H₂S в растворе составляет 0,1 моль/л. Вычислите значение рН раствора (T = 298 К), если в осадок перешло:

а) 90% ионов Fe²⁺, б) 99% ионов Fe²⁺.

2.44. Раствор, содержащий хлориды цинка(II) и железа(II), насыщают сероводородом ($T = 298 \text{ K}$). Вычислите, в каком диапазоне значений pH раствора будет осаждаться только ZnS , если $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ моль/л, а исходные концентрации солей составляют:

- а) $c(\text{ZnCl}_2) = c(\text{FeCl}_2) = 0,01$ моль/л,
- б) $c(\text{ZnCl}_2) = 0,001$ моль/л, $c(\text{FeCl}_2) = 0,01$ моль/л.

2.45. Вычислите, образуется ли осадок, если:

- а) к 50 мл 0,02 М раствора FeCl_2 добавить 50 мл 0,05 М раствора H_2S и полученный раствор имеет значение pH 3,
- б) раствор с концентрацией FeCl_2 0,02 моль/л насыщать сероводородом до $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ моль/л при pH 4,
- в) к 49 мл 0,02 М раствора FeCl_2 добавить 1 мл 0,05 М раствора Na_2S и полученный раствор имеет значение pH 5.
($T = 298 \text{ K}$, объёмными эффектами смешения можно пренебречь).

2.3. Равновесия в растворах координационных соединений

3.1. Дайте определение следующим понятиям и приведите примеры:

- а) координационные (комплексные) соединения; б) катионный, анионный и нейтральный комплекс; в) внутренняя координационная сфера и внешняя сфера комплексного соединения; г) комплексообразователь и лиганды; д) дентатность лигандов; е) координационное число комплексообразователя; ж) равновесия диссоциации и образования комплексов; з) константы нестойкости и устойчивости; и) хелаты и хелатный эффект; к) многоядерные комплексы.

3.2. Напишите выражения общих констант устойчивости и уравнения соответствующих равновесий (реакций образования в водном растворе) для следующих комплексов:

- а) гидроксотрихлороаурат(III)-ион,
- б) катион гексаамминкобальта(II),
- в) бис(тиосульфато)аргентат(I)-ион,
- г) тетрахлорокобальтат(II)-ион,
- д) катион трис(этилендиамин)никеля(II),
- е) тетраиодомеркурат(II)-ион,
- ж) катион хлоротриамминцинка(II),
- з) тетрагидроксоплюмбат(II)-ион,
- и) динитритобис(этилендиамин)кобальт(II),
- к) дицианоаурат(I)-ион,
- л) гексакис(тиоцианато)феррат(III)-ион,
- м) тригидроксостаннат(II)-ион,
- н) катион динитротетраамминкобальта(III),
- о) дитиомеркурат(II)-ион,
- п) катион дихлоротетраамминхрома(III),
- р) тетрацианоникколат(II)-ион,
- с) тетракис(тиосульфато)плюмбат(II)-ион,
- т) дицианокупрат(I)-ион,
- у) катион хлоропентаамминкобальта(III),
- ф) гексацианоферрат(II)-ион,
- х) пентахлороакварутенат(III)-ион,
- ц) тетрагидроксобериллат(II)-ион,
- ч) нитродихлоротриамминкобальт(III),
- ш) тетрахлороплатинат(II)-ион.

3.3. Назовите следующие координационные соединения, классифицируйте их как вещества и по типу комплексов. Считая ионные соединения сильными электролитами, напишите для них уравнения электролитической диссоциации в водном растворе:

- а) $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}(\text{OH})_2]$;
 б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cr}_2(\text{en})_4(\text{OH})_2]\text{Br}_4$;
 в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$;
 г) $\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;
 д) $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3\text{S})_2]$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4$;
 е) $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$;
 ж) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]$, $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
 з) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$;
 и) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, $\text{K}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_4]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$;
 к) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]\text{Cl}_2$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$;
 л) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}(\text{OH})]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$;
 м) $\text{H}[\text{SnCl}_3]$, $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$;
 н) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$, $[\text{Cd}(\text{en})_2](\text{OH})_2$, $\text{Ba}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$;
 о) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO})_2(\text{SO}_3\text{S})_2]$, $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$;
 п) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]\text{Br}_2$, $[\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]$, $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]$;
 р) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{I}_3]$, $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$;
 с) $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4]$;
 т) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{SO}_3\text{S})_2]$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]$;
 у) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$;
 ф) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3\text{S})_2]$, $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{F}_6]$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]\text{SO}_4$.

3.4. Из приведённых ниже комплексов выберите те, которые содержат:

1) полидентатные лиганды, 2) амбидентатные лиганды. Для каждого комплекса определите координационное число и заряд комплексообразователя:

- а) $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$, б) $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$, в) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$,
 г) $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$, д) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, е) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$,
 ж) $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, з) $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{SCN})_4]$ и) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{SO}_4$.

Назовите комплексные соединения.

3.5. Для бис(тиосульфато)купрат(I)-иона приведите примеры реакций замещения: а) лигандов, б) центрального атома (комплексообразователя).

3.6. Приведите примеры реакций, в ходе которых ионы железа(III):

а) переходят в состав комплексного иона, б) замещаются в комплексном ионе на другие ионы-комплексообразователи.

3.7. Составьте уравнения реакций в соответствии со следующей последовательностью превращений:



Напишите выражения концентрационных констант равновесий (K_c):

а) для первой реакции, б) для последней реакции.

Выразите K_c через величины $\text{PP}(\text{AgHal})$ и $\beta_2(\text{AgL}_2)$.

3.8. Соединение, имеющее состав $\text{PtSO}_4(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4$, образует два ионизационных изомера. Водный раствор одного из них нейтрален, раствор другого изомера показывает щелочную реакцию среды. Напишите координационные формулы и названия изомеров, учитывая, что координационное число платины равно 6, а сульфат-ион в качестве лиганда в данном соединении бидентатен.

3.9. Составьте координационные формулы следующих соединений:

- а) $2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{PtCl}_4$, б) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{CuC}_2\text{O}_4$, в) $\text{KCl}\cdot\text{AuCl}_3$,
г) $4\text{KCN}\cdot\text{Fe}(\text{CN})_2$, д) $\text{CrCl}_3\cdot\text{NH}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, е) $2\text{KI}\cdot\text{HgI}_2$,
ж) $\text{CoCl}_3\cdot 5\text{NH}_3$, з) $\text{NiSO}_4\cdot 4\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и) $\text{Co}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{NH}_3$.

Напишите их названия, молекулярные и ионные уравнения реакций образования комплексов и выражения для соответствующих констант образования.

3.10. Из раствора комплексной соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде AgCl , а из раствора соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$ – только 1/4 часть входящего в её состав хлора. Исходя из этого, напишите координационные формулы указанных солей и выражения общих констант устойчивости для соответствующих комплексных ионов.

3.11. Известны две комплексные соли кобальта, отвечающие одной и той же эмпирической формуле $\text{Co}(\text{Cl})\text{SO}_4\cdot 5\text{NH}_3$. Различие между ними проявляется в том, что раствор одной соли даёт осадок с хлоридом бария, а раствор другой образует осадок с нитратом серебра. Напишите координационные формулы обеих солей и возможные процессы их диссоциации в растворе.

3.12. Безводный хлорид хрома(III) может образовывать с аммиаком две комплексные соли состава $\text{CrCl}_3\cdot 5\text{NH}_3$ и $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{NH}_3$. Напишите координационные формулы и уравнения диссоциации этих солей на ионы, зная, что из раствора одной соли нитрат серебра осаждает весь содержащийся в ней хлор, а из раствора другой – только 2/3 входящего в её состав хлора.

3.13. Из раствора комплексной соли $\text{CoCl}_3\cdot 5\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает только 2/3 содержащегося в ней хлора. Напишите координационную формулу и уравнение диссоциации этой соли в растворе.

3.14. Комплексная соль, состав которой выражается химической формулой $\text{Co}(\text{Cl})\text{SO}_4\cdot 5\text{NH}_3$, образует осадок с раствором хлорида бария и не образует осадка с нитратом серебра. Напишите координационную формулу соли и уравнение её диссоциации в растворе.

3.15. Растворы простых солей кадмия образуют со щелочами белый осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а с сероводородом – жёлтый осадок CdS . Чем можно объяснить, что раствор $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, образуя осадок с сероводородом, в то же время не образует осадка с раствором щёлочи?

3.16. Почему при добавлении небольшого количества гидроксида калия к раствору $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ не образуется осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а при добавлении такого же количества сульфида натрия выпадает осадок CuS ?

3.17. Почему при добавлении небольшого количества гидроксида натрия к раствору $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ не образуется осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а при добавлении такого же количества сульфида натрия выпадает осадок NiS ?

3.18. Гидроксид натрия осаждает катион никеля в виде $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из раствора $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ и не образует такого осадка с раствором $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4$. Какая из этих солей двойная, а какая комплексная? Напишите уравнения процессов диссоциации указанных солей в растворе.

3.19. Иодид калия осаждает серебро в виде AgI из раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, но не образует аналогичного осадка с раствором $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. С сероводородом же оба раствора комплексных солей образуют осадок Ag_2S . Какой вывод можно сделать об устойчивости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а также о растворимости AgI и Ag_2S ?

• • •

3.20. При добавлении нитрата серебра к 200 мл 0,1 М раствора комплексного соединения состава $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ образовался белый осадок массой 2,87 г. По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения. Назовите его.

3.21. Из водного раствора, содержащего 0,06 моль комплексного соединения состава $\text{CoBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, при добавлении AgNO_3 осаждается 0,12 моль AgBr . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения. Назовите его.

3.22. Пусть концентрация каждого из приведённых ниже комплексов в растворе равна 0,1 моль/л. Используя справочные данные (Приложение) и вычисляя, если это необходимо, концентрации ионов-комплексообразователей, расположите комплексы каждого ряда в последовательности повышения их устойчивости:

- а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{NCS})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$;
- б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$;
- в) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- г) $[\text{HgCl}]^+$, $[\text{HgCl}_2]$, $[\text{HgCl}_3]^-$, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

3.23. Вычислите, какая масса серебра в виде ионов Ag^+ содержится в 200 мл 0,01 М раствора: а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, б) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. (Назовите соединения).

3.24. Вычислите концентрацию комплексообразователя и лиганда в 0,01 М растворах следующих комплексных соединений (назовите их):

- а) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, б) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]$, в) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$,
- г) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, д) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, е) $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$,
- ж) $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$, з) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, и) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

Во сколько раз в каждом случае уменьшится концентрация комплексообразователя, если создать избыточную концентрацию лиганда 0,01 моль/л?

3.25. Вычислите концентрацию ионов Cd^{2+} в 0,01 М растворе тетраиодокадмата(II) калия, содержащем также 0,1 моль/л KI.

3.26. Сколько граммов серебра в виде ионов Ag^+ находится в 1 л 0,02 М раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, содержащем также 25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

3.27. Вычислите концентрацию ионов Zn^{2+} в 0,02 М растворе $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, содержащем также 0,05 моль/л NaCN, если $\alpha(\text{NaCN}) = 85\%$.

3.28. Вычислите, какая масса ртути в виде ионов Hg^{2+} находится в 1 л 0,02 М раствора $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, в котором содержится также 16,6 г KI.

3.29. Рассчитайте, при какой концентрации хлорид-ионов начнётся выпадение осадка AgCl из 0,01 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащего также 1 моль/л аммиака.

3.30. При какой концентрации сульфид-ионов начнётся выпадение осадка CdS из 0,02 М раствора $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащего также 0,1 моль/л KCN?

3.31. Какова концентрация ионов Ag^+ в 0,04 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем также 0,8 моль/л аммиака? Сколько граммов NaCl нужно добавить к 1 л указанного раствора, чтобы началось образование осадка AgCl?

3.32. Какой должна быть минимальная избыточная концентрация аммиака в 0,02 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, чтобы растворение 1,5 г KCl в 1 л этого раствора *не привело* к образованию осадка AgCl?

3.33. Образуется ли осадок хлорида серебра при добавлении 6 мг NaCl к 1 л 0,01 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащего также 1 моль/л аммиака?

3.34. Образуется ли осадок хлорида серебра при добавлении 1 мл 0,1 М раствора HCl к 1 л 0,01 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащего также 1 моль/л аммиака?

3.35. Вычислите, образуется ли осадок хлорида серебра при добавлении 1,5 г хлорида калия к 1 л 0,02 М раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

3.36. Вычислите, образуется ли осадок сульфида серебра при добавлении 10^{-5} моль сульфид-ионов к 1 л 0,01 М раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

3.37. Вычислите, образуется ли осадок иодида серебра при добавлении 10^{-5} моль иодид-ионов к 1 л 0,01 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащего также 1 моль/л аммиака.

3.38. Вычислите, образуется ли осадок сульфида цинка, если к 1 л раствора $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ с концентрацией 0,01 моль/л, содержащего также 1 моль/л аммиака, добавить 1 г FeS. *Комментарий:* 1) следует учесть ПП(FeS), 2) аммиакаты железа(II) неустойчивы.

3.39. Образуется ли осадок сульфида серебра, если к 1 л 0,01 М раствора $K[Ag(CN)_2]$, содержащего также 0,02 моль KCN, добавить 10 мл насыщенного раствора MnS?

3.40. Образуется ли осадок сульфида ртути, если к 1 л 0,01 М раствора $K_2[HgI_4]$, содержащего также 0,05 моль KI, добавить 1 г ZnS? *Комментарий:* 1) следует учесть ПР(ZnS), 2) иодидные комплексы цинка неустойчивы.

3.41. К 0,01 М раствору $K_2[Cd(CN)_4]$, содержащему также 0,01 моль/л ионов CN^- , добавляют сульфид натрия (при pH 11 для подавления гидролиза). Рассчитайте минимальную концентрацию Na_2S , при которой начинается образование осадка сульфида кадмия.

3.42. К 100 мл 0,02 М раствора $Na_2[Ni(CN)_4]$, в котором содержится 0,001 моль ионов CN^- , добавляют сульфид натрия (при pH 11 для подавления гидролиза). Рассчитайте минимальное количество Na_2S , при котором начинается образование осадка сульфида никеля.

3.43. Используя справочное значение константы равновесия, вычислите ΔG° процесса $[Ni(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow Ni^{2+} + 4CN^-$. Оцените, как будет изменяться степень диссоциации комплексного иона при понижении температуры. (Объясните).

3.44. Для процесса $[Cu(CN)_2]^- \leftrightarrow Cu^+ + 2CN^-$ $\Delta G^\circ = 137,0$ кДж/моль. На основе этого вычислите константу нестойкости и константу образования комплексного иона.

3.45. Используя справочные данные, определите преимущественное направление реакции $Co^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrow [Co(NH_3)_4]^{2+}$ при следующих концентрациях:

а) $c(Co^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(NH_3) = 0,1$ моль/л, $c([Co(NH_3)_4]^{2+}) = 0,1$ моль/л;

б) $c(Co^{2+}) = 0,01$ моль/л, $c(NH_3) = 0,1$ моль/л, $c([Co(NH_3)_4]^{2+}) = 0,01$ моль/л.

3.46. Используя справочные значения $\lg \beta_n$ комплексов, вычислите константу равновесия и определите преимущественное направление реакции

$2[Ag(NH_3)_2]^+ + Cu^{2+} \leftrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2Ag^+$ при следующих концентрациях:

а) $c([Ag(NH_3)_2]^+) = 0,1$ моль/л, $c(Cu^{2+}) = 0,01$ моль/л,

$c([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 0,001$ моль/л, $c(Ag^+) = 0,002$ моль/л;

б) $c([Ag(NH_3)_2]^+) = 0,01$ моль/л, $c(Cu^{2+}) = 0,004$ моль/л,

$c([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 0,002$ моль/л, $c(Ag^+) = 0,004$ моль/л.

3.47. В водном растворе нитрата серебра с $c(AgNO_3) = 0,02$ моль/л, содержащем также растворённый аммиак, общая концентрация серебра определяется суммой равновесных концентраций всех его ионов в растворе:

$c_{Ag} = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$. Вычислите молярные доли указанных ионов серебра при следующих концентрациях аммиака $[NH_3]$, моль/л:

а) $1,0 \cdot 10^{-5}$; б) $1,0 \cdot 10^{-4}$; в) $1,0 \cdot 10^{-3}$; г) $1,0 \cdot 10^{-2}$.

3.48. В водном растворе нитрата серебра, содержащем также растворённый аммиак, образуются разные формы комплексов (см. задачу 3.47). Определите:

а) при какой концентрации NH_3 в растворе устанавливается соотношение концентраций комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/[\text{AgNH}_3^+] = 100$;

б) какое соотношение между $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ и $[\text{AgNH}_3^+]$ в растворе соли серебра устанавливается при $[\text{NH}_3] = 0,1$ моль/л.

3.49. Осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ находится в равновесии с раствором, в котором присутствуют различные формы цинка в виде аква- и гидроксокомплексов. Упрощенно можно говорить о следующих формах растворённых частиц: Zn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Определите концентрацию каждой из них и общую растворимость осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ при следующих значениях pH раствора: а) pH 9,0; б) pH 10,0; в) pH 11,0; г) pH 12,0.

Рекомендация: посмотрите пример 8(в) в разделе 1.4.

2.4. Окислительно-восстановительные реакции и равновесия

4.1. Дайте определение понятиям *окислитель* и *восстановитель*. Что является количественной мерой окислительной и восстановительной способности вещества? Приведите примеры окислителей и восстановителей.

4.2. В чём проявляется формальное сходство и в чём заключается принципиальное различие в понятиях *сопряжённая пара кислота / основание* (HA / B) и *сопряжённая пара окислитель / восстановитель* (Ox / Red)?

4.3. Приведите примеры: а) сильной кислоты и б) слабой кислоты, которые являются сильными окислителями; в) сильной кислоты и г) слабой кислоты – активных восстановителей.

4.4. Какие из перечисленных ионов: Cr^{3+} , Tl^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , BrO_3^- , S^{2-} могут быть в водном растворе: а) только окислителями; б) только восстановителями; в) и окислителями, и восстановителями? Поясните ответ.

4.5. Какие из следующих веществ: SO_2 , NO_2 , AgNO_3 , FeCl_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ могут быть восстановлены иодид-ионом в водном растворе (в стандартных условиях)? Обоснуйте ответ и составьте уравнения реакций.

4.6. Можно ли использовать дихромат калия в кислой среде для окисления (в стандартных условиях) следующих ионов: Cl^- , Br^- , BrO_3^- , Fe^{2+} , Co^{2+} ? Обоснуйте ответ, составьте уравнения реакций.

4.7. Можно ли использовать перманганат калия в щелочной среде для окисления (в стандартных условиях): а) I^- до IO_3^- , б) Cl^- до ClO_3^- , в) $\text{Co}(\text{OH})_2$ до $\text{Co}(\text{OH})_3$, г) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до $\text{Ni}(\text{OH})_3$, д) $\text{FeO}(\text{OH})$ (или $\text{Fe}(\text{OH})_3$) до FeO_4^{2-} ? Обоснуйте ответ, составьте уравнения реакций.

4.8. Можно ли приготовить водный раствор, содержащий одновременно следующие вещества:

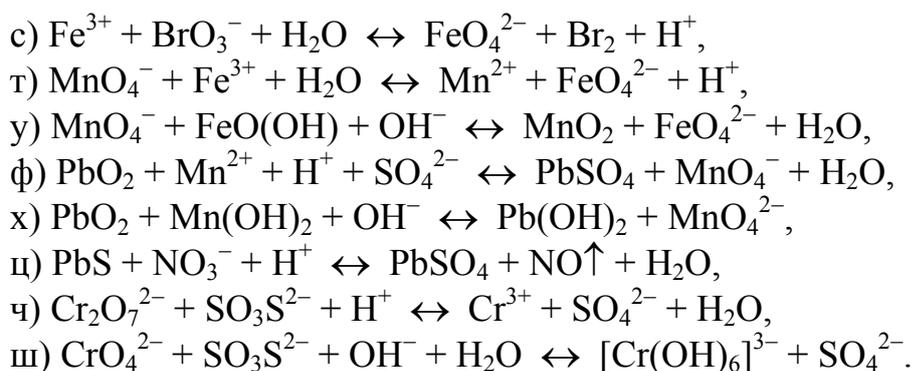
- а) перманганат калия и сульфит калия,
- б) перманганат калия и сульфат калия;
- в) серную кислоту и хлороводород,
- г) азотную кислоту и сероводород;
- д) пероксид водорода и иодоводород,
- е) гексагидроксохромат(III) натрия и гидроксид калия;
- ж) гексагидроксохромат(III) натрия и дибром,
- з) манганат калия и тетрагидроксоцинкат(II) калия;
- и) сульфат железа(II) и сульфат аммония,
- к) сульфат железа(II) и азотную кислоту;
- л) хлорид железа(III) и иодид калия,
- м) гексацианоферрат(III) калия и иодид натрия;
- н) серную кислоту и бромоводород,
- о) иодат калия и бромоводород,
- п) иодат калия и хлороводород,
- р) перманганат калия и хлороводород ?

Обоснуйте ответ. В случае возможных реакций составьте их уравнения в молекулярной и ионной форме.

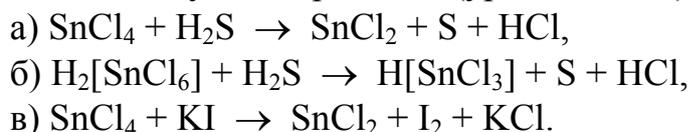
• • •

4.9. Для следующих окислительно-восстановительных реакций подберите коэффициенты к ионным уравнениям (методом электронно-ионного баланса) и составьте молекулярные уравнения. Используя справочные значения φ° , вычислите стандартную энергию Гиббса реакции и константу равновесия; сделайте вывод о направлении и глубине протекания реакции в стандартных условиях, влиянии pH среды на окислительно-восстановительное равновесие:

- а) $\text{NO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NO}\uparrow + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- б) $\text{I}_2 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{IO}_3^- + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$,
- в) $\text{I}_2 + \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{SeO}_3$,
- г) $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$,
- д) $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$,
- е) $\text{Cl}_2 + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+$,
- ж) $\text{Cl}_2 + \text{IO}_3^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + \text{Cl}^-$,
- з) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{HNO}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$,
- и) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{NO}_2^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{NO}_3^-$,
- к) $\text{MnO}_2 + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$,
- л) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NO}_3^- + \text{OH}^-$,
- м) $\text{MnO}_4^- + \text{IO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$,
- н) $\text{MnO}_4^- + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$,
- о) $\text{IO}_3^- + \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{AsO}_4^{3-} + \text{OH}^-$,
- п) $\text{I}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{I}^- + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}^+$,
- р) $\text{FeO}(\text{OH}) + \text{ClO}^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{FeO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$,

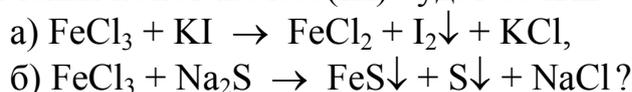


4.10 Рассчитайте константы равновесий и сделайте вывод о том, можно ли восстановить олово(IV) в олово(II) в стандартном состоянии (водный раствор) с помощью следующих реакций (уравняйте их):

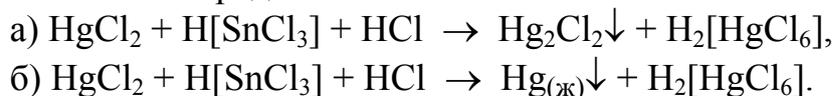


4.11. В водном растворе при стандартных активностях веществ в исходном состоянии находились дихромат-ионы, ионы железа(II), железа(III), хрома(III) и ионы водорода. Определите направление окислительно-восстановительной реакции, составьте её уравнение и вычислите для неё значения ΔG° и K° . Сделайте вывод о глубине протекания реакции.

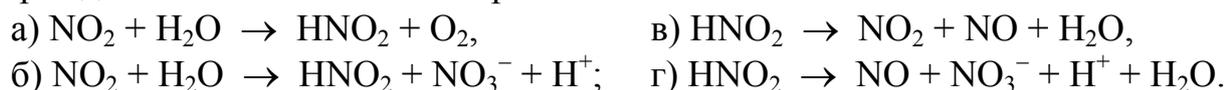
4.12. Используя справочные значения φ° , определите, в случае какой из следующих реакций (уравняйте и напишите ионные уравнения) полнота восстановления ионов железа(III) будет больше:



4.13. Используя справочные значения φ° , определите, какая из следующих реакций (уравняйте их) в стандартных условиях (водный раствор) термодинамически более предпочтительна:



4.14. Используя справочные значения значения φ° , определите, какая из следующих реакций (уравняйте их) в стандартных условиях (водный раствор) термодинамически наиболее вероятна:



4.15. Используя справочные значения φ° , определите, какая из конкурирующих реакций (составьте уравнения реакций для кислотной среды) между Ox/Red-парами $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$, или $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ термодинамически более предпочтительна. Какую роль – окислителя или восстановителя – может играть пероксид водорода по отношению к паре $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$?

4.16. Используя справочные значения φ° для Ох/Red-пар $(\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+)/2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{O}_2 + 2\text{H}^+)/\text{H}_2\text{O}_2$, определите, может ли пероксид водорода самопроизвольно разлагаться (диспропорционировать) на воду и кислород. Сделайте вывод о термодинамической устойчивости или неустойчивости H_2O_2 .

4.17. На основе справочных значений φ° для Ох/Red-пар $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$, $\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$ и $\text{O}_2/2\text{OH}^-$ определите, может ли ион MnO_4^{2-} диспропорционировать в щелочной среде, может ли он окислять водный раствор щелочи до O_2 и какая из этих реакций (составьте их уравнения) термодинамически более предпочтительна.

4.18. Используя справочные значения φ° для соответствующих Ох/Red-пар, определите, устойчивы ли следующие вещества по отношению к диспропорционированию в кислотной и щелочной среде:

а) Cl_2 , б) Br_2 , в) HClO (или ClO^-), г) HBrO (или BrO^-).
Составьте уравнения реакций.

4.19. Используя справочные значения φ° для пар IO_3^-/I^- , IO_3^-/I_2 , IO_3^-/HIO (или IO^-), $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ (или SO_3^{2-}) с учётом среды, определите наиболее вероятный продукт восстановления иодат-ионов в реакции с SO_2 (или SO_3^{2-}):

а) в кислотной среде, б) в щелочной среде.

4.20. Вода может участвовать в реакциях не только как растворитель. Наряду с кислотно-основными свойствами она может проявлять окислительно-восстановительные свойства в реакциях с сильными окислителями или восстановителями. Используя справочные значения φ° для соответствующих Ох/Red-пар, определите термодинамическую возможность (и направление) реакций:

а) $4\text{MnO}_4^- + 12\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$,

б) $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\uparrow$.

Как можно объяснить относительную устойчивость водных растворов MnO_4^- и SO_3^{2-} в широком диапазоне рН среды?

4.21. На основе справочных значений φ° для пар Cu^{2+}/Cu , $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{CuS}/(\text{Cu} + \text{S}^{2-})$ и $\text{Cu}_2\text{S}/(2\text{Cu} + \text{S}^{2-})$, вычислите константу растворимости (K_s°):

а) сульфида меди(II), б) сульфида меди(I).

4.22. Используя справочные значения стандартных потенциалов (выберите нужные полуреакции), вычислите константу растворимости (K_s°):

а) PbSO_4 , б) PbS , в) AgI , г) Ag_2S .

4.23. На основе справочных значений φ° для пар $(\text{PbS} + 2\text{H}^+)/(\text{Pb} + \text{H}_2\text{S})$, Pb^{2+}/Pb , $(\text{PbSO}_4 + 8\text{H}^+)/(\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O})$ и $(\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+)/(\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O})$, вычислите величины ΔG° , K° и сделайте вывод о возможности (или невозможности) следующих реакций (уравняйте их и напишите ионные уравнения):

а) $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$,

б) $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbSO}_4\downarrow + \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

4.24. На основе справочных значений стандартных потенциалов Ох/Red-пар Cu^{2+}/Cu , $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и констант растворимости сульфидов меди(II) и меди(I), вычислите значения φ° для следующих систем:

- а) $\text{CuS} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{S}^{2-}$,
 б) $2\text{CuS} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$.

Определите (с учётом полученных и справочных величин φ°) возможность и вероятность следующих реакций в водном растворе:

- а) $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{Cu} + \text{S}$, б) $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{S}^{2-} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$, в) $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}$.

4.25. На основе справочных значений стандартных потенциалов для Ох/Red-пар Ag^+/Ag , $\text{I}_2/2\text{I}^-$, S/S^{2-} и величин $\text{p}K_s^\circ(\text{AgI})$ и $\text{p}K_s^\circ(\text{Ag}_2\text{S})$, вычислите значения φ° для следующих систем:

- а) $\text{AgI}\downarrow + e^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$,
 б) $\text{Ag}_2\text{S}\downarrow + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$.

Обсудите, могут ли ионы I^- и S^{2-} восстанавливать серебро из водного раствора нитрата серебра (составьте уравнения возможных реакций).

4.26. Используя справочные значения φ° (выберите нужные полуреакции), вычислите константы образования (β_n°) комплексов:

- а) бис(тиосульфато)аргентат(I)-иона, б) дицианоаурат(I)-иона,
 в) гексагидроксохромат(III)-иона, г) гексахлоростаннат(IV)-иона,
 д) катиона тетраамминсеребра(I), е) гексацианоферрат(II)-иона,
 ж) дитиоцианатоаурат(I)-иона, з) тетратиоцианатоаурат(III)-иона.

4.27. Используя справочные значения φ° (выберите нужные полуреакции), вычислите величины ΔG° , K° и сделайте вывод о глубине протекания следующих реакций (напишите их ионные уравнения):

- а) $\text{Ag}_2\text{O} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$,
 б) $\text{Cu}_2\text{O} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$,
 в) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$,
 г) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$,
 д) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$,
 е) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

4.28. На основе приведённых справочных данных:

$$\varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}; \lg \beta_2^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7,21; \lg \beta_2^\circ([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 19,85$$

– вычислите значения φ° для следующих систем:

- а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$,
 б) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$.

Учитывая также, что для пары $(\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O})/4\text{OH}^-$ $\varphi^\circ = 0,40 \text{ В}$, определите, можно ли растворять серебро, используя следующие реакции (уравняйте их):

- а) $\text{Ag} + \text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^-$,
 б) $\text{Ag} + \text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^-$.

4.29. Используя справочные значения φ° для Ох/Red-пар Co^{2+}/Co и Co^{3+}/Co и величины $\lg \beta_6^\circ$ для комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, вычислите значения φ° для следующих систем:

- а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Co} + 6\text{NH}_3$,
 б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Co} + 6\text{NH}_3$,
 в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

4.30. В 100 мл воды растворили 0,56 г гидроксида калия, 1,97 г манганата калия и 0,79 г перманганата калия. Вычислите величину φ для полученной системы при 298 К.

4.31. Смешали 40 мл раствора гексацианоферрата(II) калия с концентрацией $c_0 = 0,025$ моль/л и 10 мл раствора гексацианоферрата(III) калия с концентрацией $c_0 = 0,05$ моль/л. Рассчитайте значение φ для полученной системы при 298 К.

4.32. Рассчитайте значение φ для системы, полученной смешением равных объёмов 0,02 М растворов сульфата железа(II) и сульфата железа(III) при температуре 20 °С.

4.33. Вычислите потенциал водородного электрода (при $t = 17$ °С и $p(\text{H}_2) = 101,3$ кПа), помещённого в раствор:

- а) 0,01 М HCl + 0,09 М NaCl; б) 0,01 М NaOH + 0,09 М NaNO₃;
 в) 0,3 М CH₃COOH; г) 0,03 М CH₃COOH + 0,06 М CH₃COONa.

4.34. Рассчитайте значения φ для следующих систем:

- а) $\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} - 8e^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+$,
 при $[\text{HS}^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH 8;
 б) $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2e^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$,
 при $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH 6.

Стандартные потенциалы φ° можно вычислить, используя справочные термодинамические величины $\Delta_f G^\circ$ для участвующих в полуреакциях веществ.

Вычислите потенциал Ох/Red-пары ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+$)/ $2\text{H}_2\text{O}$ при заданных значениях pH и сделайте заключение о том, может ли кислород окислить данные растворы HS^- и HSO_3^- .

4.35. Рассчитайте значения φ для следующих систем:

- а) $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} - e^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}^+$,
 при $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH 7;
 б) $\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} - e^- \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}^+$,
 при $[\text{Co}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH 7.

Стандартные потенциалы φ° можно вычислить, используя справочные термодинамические величины $\Delta_f G^\circ$ для участвующих в полуреакциях веществ.

Вычислите потенциал Ох/Red-пары ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+$)/ $2\text{H}_2\text{O}$ при pH 7 и сделайте заключение о том, может ли кислород окислить данные растворы Fe^{2+} и Co^{2+} .

4.36. Рассчитайте φ° для Ох/Red-пары $(\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O})/4\text{OH}^-$, используя:

а) справочные значения энергии Гиббса образования веществ, участвующих в полуреакции;

б) справочное значение φ° для Ох/Red-пары $(\text{O}_2 + 4\text{H}^+)/2\text{H}_2\text{O}$ и его зависимость от рН среды (по уравнению Нернста).

В какой среде кислород проявляет более сильные окислительные свойства?

4.37. Рассчитайте φ° для Ох/Red-пары $(\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O})/(\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-)$, используя:

а) справочные значения энергии Гиббса образования веществ, участвующих в полуреакции;

б) справочное значение φ° для Ох/Red-пары $(\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+)/(\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ и его зависимость от рН среды (по уравнению Нернста).

В какой среде перманганат-ион является более сильным окислителем?

4.38. Для системы $\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ выразите зависимость потенциала φ от рН среды и, используя справочное значение $\varphi^\circ_{\text{щел.}}$, рассчитайте стандартный потенциал для кислотной среды (составьте уравнение полуреакции). Обсудите возможность окисления MnO_2 до MnO_4^{2-} в кислотной и в щелочной среде. Что при этом необходимо принимать во внимание?

4.39. Для полуреакции $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mg}$ в кислотной среде значение стандартного потенциала $\varphi^\circ_{\text{кисл.}} = -2,356$ В. В щелочном растворе соответствующей полуреакцией является: $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mg} + 2\text{OH}^-$.

Рассчитайте значения $\varphi^\circ_{\text{щел.}}$ (рН 14) и $\varphi_{\text{нейтр.}}$ (рН 7) для этой системы, используя справочную величину K_s° (гидроксида магния). Учитывая также справочное значение φ° для Ох/Red-пары $2\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2 + 2\text{OH}^-)$, обсудите возможность окислительно-восстановительной реакции магния с водным раствором щёлочи.

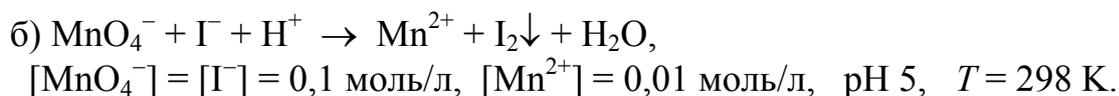
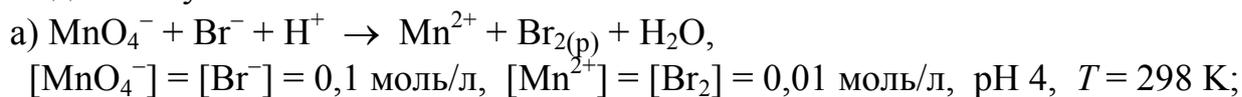
4.40. Для Ох/Red-пары $(\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+)/2\text{H}_2\text{O}$ выразите зависимость потенциала φ от рН среды и, используя справочное значение $\varphi^\circ_{\text{(кисл.)}}$, вычислите соответствующие значения потенциала для нейтральной среды (рН 7) и для стандартного щелочного раствора (рН 14). В какой среде пероксид водорода проявляет более сильные окислительные свойства? Обсудите, можно ли H_2O_2 использовать для окисления MnO_2 до MnO_4^- в кислотной и в щелочной среде и следует ли при этом принимать во внимание неустойчивость пероксида водорода по отношению к диспропорционированию.

4.41. Рассчитайте, возможны ли следующие реакции (закончите уравнения) при заданных условиях:

а) $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2\downarrow + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{MnO}_4^-] = [\text{NO}_2^-] = [\text{NO}_3^-] = 0,1$ моль/л, рН 6, $T = 298$ К;

б) $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2\downarrow + \text{NO}_3^- + \text{OH}^-$,
 $[\text{MnO}_4^-] = [\text{NO}_2^-] = [\text{NO}_3^-] = 0,1$ моль/л, рН 8, $T = 298$ К.

4.42. Рассчитайте, возможны ли следующие реакции (закончите уравнения) при заданных условиях:



4.43. Рассчитайте, при каких значениях pH среды и стандартных активностях других веществ, участвующих в реакции:

- а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ может окислить Cl^- до $\text{Cl}_{2(\text{г})}$,
б) $\text{Br}_{2(\text{ж})}$ может окислить Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,
в) NO_3^- может окислить $\text{Cr}(\text{OH})_3$ до CrO_4^{2-} .

Какие изменения концентраций (активностей) реагентов способствуют каждой реакции (составьте уравнения)?

4.44. Вычислите, при каком соотношении концентраций [H_3AsO_4]/[H_3AsO_3] устанавливается равновесие в реакции



- а) [I^-] = 0,01 моль/л и pH 1,0;
б) [I^-] = 0,01 моль/л и pH 3,0;
в) [I^-] = 0,1 моль/л и pH 1,0.

4.45. Рассчитайте ЭДС концентрационного элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и водородного электрода, находящегося:

- а) в чистой воде, б) в 0,01 М растворе HCl, в) в 0,01 М растворе KOH, г) в растворе с pH 4. ($T = 298 \text{ K}$).

4.46. ЭДС концентрационного элемента с концентрацией растворов некоторого сильного электролита $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л составляет 89 мВ (при 298 К). Вычислите заряд катиона этого электролита.

4.47. Рассчитайте ЭДС гальванического (концентрационного) элемента, который состоит из серебряных электродов, помещённых в 0,01 М раствор нитрата серебра и 0,01 М раствор бис(тиосульфато)аргентата(I) натрия. ($T = 298 \text{ K}$).

4.48. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и серебряного электрода, если последний помещён в раствор хлорида калия объёмом 100 мл с концентрацией $c(\text{KCl}) = 0,1$ моль/л, к которому добавили раствор нитрата серебра с $c(\text{AgNO}_3) = 0,2$ моль/л объёмом:

- а) 25 мл, б) 50 мл.

4.49. Потенциал серебряного электрода, помещённого в раствор нитрата серебра, равен 790 мВ (по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода, $T = 298 \text{ K}$). Вычислите концентрацию AgNO_3 в растворе, принимая, что степень диссоциации соли равна: а) 100%, б) 80%.

4.50. Водный раствор содержит смесь хлоридов железа(II) и железа(III). Вычислите соотношение концентраций (активностей) ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в этом растворе, если значение $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ при 298 К равно:

а) 0,79 В, б) 0,75 В.

4.51. Золотой электрод помещён в раствор дицианоаурата(I) натрия, содержащий также 0,001 моль/л цианида натрия. Электродный потенциал $\varphi(\text{Au}^+/\text{Au})$, равен $-0,304$ В ($T = 298$ К). Используя справочные значения $\varphi^\circ(\text{Au}^+/\text{Au})$ и β_2° (комплекса), вычислите концентрации ионов Au^+ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в растворе.

4.52. Гальванический элемент состоит из цинкового электрода, помещённого в раствор хлорида цинка, и стандартного водородного электрода. Вычислите концентрацию (активность) ионов Zn^{2+} в растворе, если $E = 0,79$ В. Составьте схему электрохимической цепи. Какой станет величина ЭДС элемента, если стандартный водородный электрод заменить стандартным каломельным электродом?

4.53. Гальванический элемент собран из серебряного и водородного электродов: $\text{Pt} | \text{H}_2 (p^\circ) | \text{H}^+_{(\text{водн.})} || \text{Ag}^+_{(\text{водн.})} | \text{Ag}$. Вычислите:

- а) ЭДС элемента, если $a(\text{H}^+) = 1$, $a(\text{Ag}^+) = 0,01$ (моль/л);
- б) ЭДС элемента, если $a(\text{H}^+) = 0,01$, $a(\text{Ag}^+) = 1$ (моль/л);
- в) $a(\text{Ag}^+)$, если ЭДС = 0,789 В и раствор имеет значение pH 0;
- г) pH раствора, если ЭДС = 0,789 В и $a(\text{Ag}^+) = 1$.

4.54. Вычислите ЭДС гальванического элемента, схема электрохимической цепи которого:

- а) $\text{Fe} | \text{FeSO}_4 (0,01 \text{ М р-р}) || \text{CuSO}_4 (0,001 \text{ М р-р}) | \text{Cu}$;
- б) $\text{Pb} | \text{PbCl}_2 (0,001 \text{ М р-р}) || \text{CuCl}_2 (0,01 \text{ М р-р}) | \text{Cu}$;
- в) $\text{Pb} | \text{PbCl}_2 (0,001 \text{ М р-р}) || \text{PbCl}_2 (\text{насыщ.}) | \text{Pb}$;
- г) $\text{Ag} | \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] (0,01 \text{ М р-р}) || \text{AgCl} (\text{насыщ.}) | \text{Ag}$.

Составьте уравнения электродных реакций.

4.55. Вычислите напряжение (ЭДС) гальванического элемента, схема цепи которого: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (0,01 \text{ М р-р}) || \text{Cu}^{2+} (0,01 \text{ М р-р}) | \text{Cu}$.

При каком соотношении концентраций $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ напряжение элемента станет равным 1,00 В? Обсудите, как на величину ЭДС элемента повлияет:

- а) добавление аммиака (1 моль/л) в катодное отделение;
- б) добавление аммиака (1 моль/л) в анодное отделение;
- в) добавление аммиака (1 моль/л) одновременно в оба раствора.

Составьте уравнения реакций.

4.56. Составьте схему электрохимической цепи и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из иодсеребряного (AgI/Ag) и водородного электродов ($p_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа, $T = 298$ К), если оба электрода помещены:

- а) в 0,001 М раствор HCl , б) в 0,001 М раствор KI .

4.57. Гальванический элемент состоит из водородного и хлорсеребряного электродов, помещённых в раствор соляной кислоты ($T = 298 \text{ K}$). Схема цепи: $\text{Pt} | \text{H}_2 (p^\circ) | \text{HCl} (\text{p-p}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$. Вычислите pH раствора HCl, если:

а) $E = 0,340 \text{ В}$, б) $E = 0,350 \text{ В}$.

4.58. Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, помещённого в 0,1 М раствор уксусной кислоты. ЭДС элемента равна 0,170 В ($T = 298 \text{ K}$). На основе этих данных вычислите pH раствора и константу кислотности CH_3COOH .

4.59. Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, помещённого в 0,01 М раствор хлорида аммония. ЭДС элемента равна 0,366 В ($T = 298 \text{ K}$). На основе этих данных вычислите pH раствора, константу гидролиза соли и константу основности $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4.60. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость хлорида серебра при $50 \text{ }^\circ\text{C}$, если при этой температуре ЭДС гальванического элемента, собранного из серебряных электродов, один из которых помещён в насыщенный раствор AgCl, а другой – в 0,05 М раствор AgNO_3 , равна 0,200 В. Составьте схему электрохимической цепи.

•••

3. Лабораторные работы

3.1. Реакции ионного обмена. Протолитические и гетерогенные равновесия

Перед проведением опытов внимательно прочитайте методику эксперимента. Опыты, отмеченные звёздочкой, проводите в вытяжном шкафу с соблюдением мер предосторожности.

При оформлении каждого опыта предусмотрена расчётная часть. В тех случаях, когда специальное задание на расчёт не указано, необходимо вычислить стандартную энергию Гиббса и стандартную константу равновесия реакции, и сделать вывод о преимущественном направлении и глубине её протекания.

Опыт 1. К 3-4 каплям раствора ацетата натрия добавьте такой же объём разбавленной серной кислоты. Каковы признаки протекания реакции? Напишите уравнение реакции в ионной и молекулярной форме.

Опыт 2*. В пробирку с твёрдым хлоридом натрия или калия прилейте немного концентрированной серной кислоты и слегка нагрейте. Исследуйте выделяющийся газ влажной синей лакмусовой бумажкой. Объясните наблюдаемое. Напишите уравнение реакции в ионной и молекулярной форме.

Опыт 3*. В коническую пробирку поместите небольшое количество кристаллического хлорида аммония и прилейте разбавленный раствор гидроксида натрия. Определите по запаху выделяющийся газ. Составьте уравнение реакции в ионной и молекулярной форме.

Опыт 4. К 3-4 каплям раствора карбоната натрия или калия прилейте такой же объём разбавленной соляной или серной кислоты. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции в ионной и молекулярной форме.

Опыт 5*. Подействуйте разбавленной серной или соляной кислотой на небольшое количество FeS, ZnS или MnS. Установите выделяющийся газ по запаху. Напишите уравнение реакции в ионной и молекулярной форме. Наблюдаемые результаты объясните на основании ПР взятого сульфида и K_a сероводородной кислоты. Вычислите, при какой концентрации ионов H^+ (H_3O^+) в полученном растворе образуется 0,01 М раствор соли с такой же концентрацией растворённого сероводорода.

Опыт 6*. К 4-5 каплям раствора сульфита или гидросульфита натрия прилейте немного разбавленной серной или соляной кислоты. Подержите *над* пробиркой влажную синюю лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции в ионной и молекулярной форме. Объясните результаты опыта.

Опыт 7*. Смочите дно и стенки стакана концентрированной соляной кислотой, остаток кислоты слейте. Стаканом накройте тигель с раствором аммиака ($NH_3 \cdot H_2O$). Объясните наблюдаемое.

Опыт 8. Внесите в отдельные пробирки по 2-3 капли растворов карбоната натрия, хлорида натрия, иодида калия, сульфида натрия и в каждую из них добавьте по 2 капли раствора нитрата серебра. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Пользуясь величинами ПР для осадков солей, сравните их растворимость (моль/л и г/л).

Опыт 9. Внесите в отдельные конические пробирки по 3-4 капли раствора серной кислоты, сульфата натрия, сульфата меди, тиосульфата натрия и добавьте в каждую из них по 2 капли раствора хлорида бария. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

Опыт 10. Внесите в 4 конические пробирки по 3 капли раствора ацетата или нитрата свинца, добавьте в одну из них 4-5 капель раствора иодида калия, в другую – столько же хромата калия, в третью – сероводородной воды, в четвертую – раствор сульфата натрия. Отметьте цвета образовавшихся осадков. Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Пользуясь значениями ПР, вычислите равновесную концентрацию ионов в насыщенных растворах $PbSO_4$ и PbS . Какой ион – SO_4^{2-} или S^{2-} является более чувствительным реактивом для аналитического определения ионов Pb^{2+} ?

Опыт 11. Через известковую воду (раствор гидроксида кальция) пропустите углекислый газ, полученный в аппарате Киппа. Объясните выпадение осадка и его последующее растворение при продолжительном пропускании углекислого газа. Напишите уравнения реакций. Исходя из термодинамических данных, рассчитайте величину ПР карбоната кальция. Сравните ее с табличным значением.

Опыт 12. В две пробирки внесите по 3-4 капли раствора $CaCl_2$. В первую добавьте 3-4 капли раствора карбоната калия или натрия, а во вторую – 3-4 капли раствора оксалата калия ($K_2C_2O_4$). Полученные осадки попытайтесь растворить действием сначала уксусной, а затем – соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Какой осадок растворяется в обеих кислотах, а какой – только в соляной кислоте? Дайте объяснение, подтвердив его термодинамическим расчётом.

Опыт 13. К равным объемам эквимольных растворов хлоридов магния, кальция и бария в отдельных пробирках добавьте одинаковое число капель раствора сульфата натрия или калия. Сравните количества выпавших осадков в пробирках и дайте объяснение на основе термодинамических расчётов. Каков характер изменения растворимости сульфатов в данном ряду? Какое предположение о растворимости сульфатов бериллия и стронция можно сделать, используя данные расчёта ΔG° и K_s° ?

Опыт 14. Внесите в 3 пробирки по 2-3 капли раствора хромата калия, добавьте в первую 3-4 капли раствора нитрата свинца, во вторую – 1-2 капли раствора нитрата серебра, в третью – 3 капли раствора нитрата бария. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Используя справочные величины ПР, сравните растворимость полученных солей (моль/л и г/л).

Опыт 15. Внесите в отдельные пробирки по 3-4 капли растворов сульфата цинка, сульфата алюминия и сульфата хрома(III) (можно заменить хлоридами), добавьте в каждую из них по несколько капель разбавленного раствора щёлочи

до образования осадка. Разделив каждый осадок на две части (можно проводить реакцию сразу в двух пробирках), испытайте полученные гидроксиды на амфотерность. Напишите уравнения проведённых реакций в ионной и молекулярной форме. Используя справочные величины ПР, вычислите концентрации ионов OH^- и H^+ (H_3O^+) в насыщенных растворах соответствующих гидроксидов.

Опыт 16*. Внесите в отдельные конические пробирки по 3 капли растворов сульфата железа(II) и сульфата меди(II). Добавьте в обе пробирки по 1-2 капли раствора сульфида натрия. Что наблюдаете? Растворы слейте, а к осадкам в пробирках добавьте раствор соляной кислоты, перемешайте стеклянной палочкой. Какой осадок растворился? Напишите уравнения проделанных реакций в ионной и молекулярной форме. Чем объяснить различную способность сульфидов растворяться в соляной кислоте? Результат подтвердите расчётом. (Концентрацию насыщенного раствора H_2S в расчёте принять равной 0,1 моль/л).

Опыт 17*. В три пробирки внесите по 4 капли растворов сульфата калия, сульфата марганца(II), сульфата кадмия(II) и добавьте в каждую по 2 капли сульфида натрия или аммония. Что наблюдаете? Осадки промойте дистиллированной водой, отцентрифугируйте, отделите от раствора и добавляйте к ним при перемешивании раствор соляной кислоты. Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Чем объяснить, что один из осадков не растворился в соляной кислоте? Обоснуйте ответ с помощью расчёта (концентрацию насыщенного раствора H_2S при расчёте принять равной 0,1 моль/л).

Опыт 18. На растворы солей Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в отдельных конических пробирках, подействуйте 3-4 каплями раствора щелочи. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Пользуясь справочными величинами ПР соответствующих гидроксидов, сравните их растворимость в воде (моль/л и г/л).

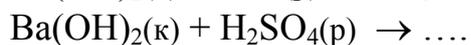
Опыт 19. В пробирки с осадками гидроксидов металлов, полученных в опыте 18, добавьте по несколько капель разбавленной серной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

Опыт 20. В коническую пробирку внесите 3-4 капли раствора нитрата серебра и добавьте по каплям раствора щёлочи до выпадения осадка. Наблюдайте изменение цвета осадка. Напишите уравнения реакций.

Опыт 21. Внесите в 3 пробирки по 3-4 капли раствора хлорида или нитрата бария, добавьте небольшое количество: в первую – раствора карбоната натрия, во вторую – раствора сульфита натрия, в третью – раствора сульфата натрия. Полученные осадки испытайте действием соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Пользуясь значениями ПР, определите растворимость в воде всех трёх образовавшихся осадков. Объясните их различное отношение к действию соляной кислоты, подтвердив объяснение термодинамическим расчётом.

Опыт 22. К равным объёмам эквимольных растворов солей кальция, стронция и бария в отдельных пробирках прилейте одинаковое количество раствора гидроксида натрия. Сравните количества выпавших осадков и дайте объяснение на основе термодинамического расчёта для каждой реакции (напишите их уравнения в молекулярной и ионной форме).

Опыт 23. Внесите в пробирку 4-5 капель раствора соляной кислоты. В пробирку с кислотой добавляйте малыми порциями порошок гидроксида бария. При добавлении новой порции порошка размешивайте содержимое пробирки стеклянной палочкой и каждый раз, прикасаясь намоченной в растворе палочкой к индикаторной бумажке, проверяйте реакцию среды (рН). Опыт проводите до полной нейтрализации. Вычислите ΔG° следующих реакций в расчёте на 1 моль H_2O (составив молекулярно-ионные уравнения):



Опыт 24. К 4-5 каплям концентрированного раствора аммиака добавьте 1 каплю индикатора – метилового оранжевого (отметьте окраску раствора), затем приливайте по каплям разбавленный раствор серной кислоты до достижения оранжево-жёлтой окраски индикатора, что указывает на завершение реакции нейтрализации. Напишите уравнение реакции в ионной форме. Рассчитайте ΔG° и K° реакции и сделайте вывод о её обратимости или необратимости.

Опыт 25. К 3-4 каплям разбавленного раствора гидроксида натрия или калия в конической пробирке добавьте 1 каплю фенолфталеина, а затем добавляйте по каплям разбавленную уксусную кислоту до получения слабо-розовой окраски раствора, исчезающей при внесении следующей капли кислоты. Это говорит о завершении реакции нейтрализации. Напишите её уравнение в ионной форме. Рассчитайте ΔG° и K° реакции и сделайте вывод о её обратимости или необратимости.

Опыт 26. К 4-5 каплям раствора аммиака прибавьте 1 каплю лакмуса, а затем добавляйте по каплям раствор уксусной кислоты до перехода лакмуса в другой цвет. Необходимо иметь в качестве «свидетеля» пробирку с 10 каплями раствора аммиака и 1 каплей лакмуса. Напишите уравнение реакции нейтрализации в молекулярной и ионной форме. Рассчитайте ΔG° и K° реакции и сделайте вывод о её обратимости или необратимости.

Опыт 27. Внесите в отдельные пробирки по 4-5 капель растворов солей: Na_3PO_4 , KCl , $BaCl_2$, Na_2SO_3 , $AlCl_3$, Na_2SO_4 , $ZnSO_4$, KNO_3 , K_2CO_3 . Испытайте раствор каждой соли индикаторами – фенолфталеином и лакмусом. Какие соли подвергаются гидролизу? Составьте в ионной и молекулярной форме уравнения реакций гидролиза этих солей. Вычислите рН их 0,01 М растворов.

Опыт 28. Исследуйте реакцию на лакмус разбавленных растворов сульфатов: Cu^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , NH_4^+ , Fe^{3+} . Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Объясните изменение окраски индикатора. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и рН для 0,01 М растворов солей.

Опыт 29. Исследуйте реакцию на лакмус растворов солей Pb^{2+} , Sn^{2+} . Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Почему при приготовлении водных растворов ряда солей, например $Pb(NO_3)_2$, $SnCl_2$, раствор подкисляют? Как зависит степень гидролиза от разбавления раствора? Вычислите α_T в 0,01 М растворах солей.

Опыт 30. Исследуйте реакцию среды в растворах Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ при помощи фенолфталеина. Почему окраска фенолфталеина в этих растворах раз-

лична? Определите рН растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. Вычислите значения α_r и рН для 0,01 М растворов этих солей.

Опыт 31. Испытайте растворы NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 при помощи индикаторов – метилового оранжевого и фенолфталеина. Сделайте выводы. Оцените рН растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. Сравните значения. Дайте объяснение на основе представлений о кислотно-основных свойствах ионов в водном растворе.

Опыт 32. Исследуйте с помощью индикаторов 0,1 М растворы солей: сульфата натрия и хлорида аммония. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнения реакций. Определите рН с помощью универсального индикатора. Оцените степени и константы гидролиза солей на основе полученных значений рН.

Опыт 33. Испытайте небольшие количества 0,1 М растворов карбоната натрия и сульфата натрия с помощью фенолфталеина и оцените рН этих растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. Напишите уравнения протолитических реакций. Вычислите степени и константы гидролиза солей на основе полученных значений рН. Что можно сказать о силе соответствующих кислот?

Опыт 34. Испытайте небольшие количества 0,1 М растворов ацетата натрия и оксалата натрия с помощью фенолфталеина и оцените рН этих растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. Напишите уравнения протолитических реакций. Вычислите степени и константы гидролиза солей на основе полученных значений рН. Что можно сказать о силе соответствующих кислот?

Опыт 35. Несколько капель концентрированного раствора FeCl_3 внесите в пробирки с холодной ($\sim 10^\circ\text{C}$) и горячей ($\sim 60^\circ\text{C}$) водой. Добавьте по 2 капли индикатора – лакмуса или метилового оранжевого. Объясните наблюдаемое. Напишите уравнение реакции в ионной и молекулярной форме.

Опыт 36. С помощью универсальной индикаторной бумаги определите рН раствора AlCl_3 . Раствор нагрейте, не доводя до кипения, снова определите рН. Сравните оба результата. Напишите уравнение реакции в ионной и молекулярной форме. Объясните влияние температуры на степень гидролиза соли.

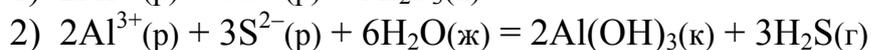
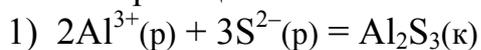
Опыт 37. Внесите в пробирку несколько капель раствора ацетата натрия. Добавьте 1-2 капли индикатора – фенолфталеина. Нагрейте раствор почти до кипения. Как влияет температура на гидролиз? Составьте уравнение реакции. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и рН для 0,1 М раствора ацетата натрия.

Опыт 38. Разбавьте раствор хлорида сурьмы(III) или нитрата висмута(III) небольшим количеством воды. Получившийся осадок растворите, добавив 1-2 капли кислоты (соляной – в случае соли сурьмы и азотной – в случае соли висмута). Затем вновь прилейте воды. Объясните причину появления и исчезновения осадка. Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

Опыт 39. К 3-4 каплям раствора сульфата, хлорида или нитрата Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} или Co^{2+} добавьте раствор карбоната натрия. Наблюдайте образование осадков основных карбонатов, отметьте их цвет (если осадки не выпадают, растворы слегка подогрейте). Напишите уравнения реакций. Докажите образование малорастворимых продуктов неполного гидролиза.

Опыт 40. К 3-5 каплям раствора сульфата или хлорида Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} добавьте раствор карбоната натрия или калия. Выпавший осадок отделите от раствора (центрифугированием) и несколько раз промойте дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах иона CO_3^{2-} . (Проба фильтрата с раствором BaCl_2 не должна давать осадка). На промытый осадок подействуйте разбавленной серной или соляной кислотой. Что происходит с осадком? Выделяется ли газ? Сделайте вывод о степени гидролиза. Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

Опыт 41*. Внесите в конические пробирки по 3-4 капли растворов сульфата или хлорида Al^{3+} , Cr^{3+} и добавляйте по каплям раствор сульфида натрия до образования осадка малорастворимого соединения. Отделите осадки от растворов (центрифугированием) и промойте их несколько раз дистиллированной водой. Как можно доказать, что образовавшиеся осадки представляют собой гидроксиды Me^{3+} , а не продукты обменного взаимодействия солей? Напишите уравнения всех реакций в ионной и молекулярной форме. Рассчитайте ΔG° реакций:



Какой из этих процессов термодинамически более вероятен? Возможно ли образование осадка Al_2S_3 в водном растворе по обменной реакции?

Опыт 42. В пробирку с раствором хлорида цинка поместите кусочек цинка и нагрейте. Что наблюдаете? Дайте объяснение. Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

Опыт 43. В пробирку с раствором хлорида алюминия поместите кусочек цинка, очищенного от оксидной пленки (обработанного раствором соляной кислоты). Нагрейте раствор. Что наблюдаете? Дайте объяснение. Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

Опыт 44. В пробирку с раствором ортофосфата натрия поместите кусочек алюминия и нагрейте содержимое пробирки. Какой газ выделяется? Почему? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

3.2 Измерение рН среды

Цель работы: Знакомство с методом определения рН растворов кислот, оснований и буферных систем с помощью рН-метра.

Методика проведения работы

1. Приготовьте заданные растворы кислот, оснований или буферных систем разбавлением водой исходных растворов (указана $c_{\text{эк}}$ или c , моль/л).

2. Ознакомьтесь с правилами работы рН-метра, пользуясь инструкцией к прибору, и измерьте рН заданных растворов. Данные занесите в таблицу.

3. Рассчитайте значения рН и сравните расчётные и экспериментальные величины.

3.2.1. Измерение pH растворов кислот и оснований

Измерьте значения pH следующих растворов ($c_{\text{эк}}$, моль/л: 0,1; 0,01; 0,001) и сравните полученные данные с расчётными:

- | | |
|--|--|
| а) растворы H_2SO_4 ; | г) растворы NaOH ; |
| б) растворы HCl ; | д) растворы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; |
| в) растворы CH_3COOH ; | е) растворы $\text{Ba}(\text{OH})_2$. |

3.2.2. Измерение pH буферных растворов

Измерьте значения pH следующих растворов (c , моль/л: 0,05; 0,01; 0,001) и сравните полученные данные с расчётными:

- а) растворы $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$;
- б) растворы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$;
- в) растворы $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$;
- г) растворы $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$.

В каждой системе концентрации компонентов одинаковы.

3.3 Комплексные соединения

При оформлении каждого опыта запишите наблюдения (внешние признаки реакции), составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, напишите формулы и названия комплексных (координационных) соединений и сделайте краткие выводы, объясняющие опыт.

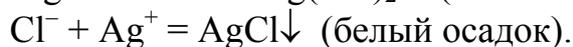
3.3.1. Анализ состава соли

Опыт 1. Определите, двойными солями или комплексными соединениями являются следующие вещества в водном растворе:

- | | | |
|---|---|---|
| а) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$, | б) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, | в) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, |
| г) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4$, | д) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$, | е) $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, |
| ж) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, | з) $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$, | и) $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$. |

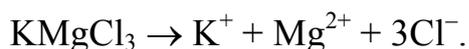
Для этого поступите следующим образом: поместите в пробирку 3-4 капли раствора исследуемого соединения и добавьте столько же капель раствора, являющегося качественным реагентом на определяемый ион. Необходимые качественные реакции указаны в таблице.

Результаты испытаний записываются в виде ионных уравнений. Например, для соли KMgCl_3 :



Ионы K^+ можно определить по светло-фиолетовому окрашиванию пламени при внесении в него пробы исследуемого вещества на металлической проволочке (предварительно промытой в соляной кислоте и прокаленной в пламени горелки).

Вывод: соль двойная, поскольку в растворе обнаружены все составляющие её ионы.



Однако необходимо иметь в виду, что при растворении двойных солей в воде возможно образование аквакомплексов (ионами соли с молекулами растворителя, например, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$).

Таблица.

Качественные реакции на определяемые ионы

Определяемый ион	Что добавить	Характерные признаки наличия определяемого иона
Fe^{2+}	OH^- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	зеленоватый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ тёмно-синий осадок $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Fe^{3+}	OH^- NCS^- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	светло-коричневый (бурый) осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ раствор кроваво-красного цвета $[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^-$ тёмно-синий осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
NH_4^+	OH^- $\text{OH}^- + [\text{HgI}_4]^{2-}$ (реактив Несслера)	при встряхивании запах NH_3 красно-бурый осадок $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	белый осадок BaSO_4
K^+		фиолетовое окрашивание пламени
Al^{3+}	OH^-	белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, растворяющийся в избытке раствора щёлочи
Cu^{2+}	OH^- $\text{NH}_3(\text{p-p})$	светло-голубого цвета осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ василькового цвета раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Mg^{2+}	OH^-	белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$
Ni^{2+}	OH^-	светло-зелёный осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$
Cl^-	Ag^+	белый осадок AgCl

3.3.2. Получение и свойства комплексных соединений

Опыт 2. К растворам солей Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} или Zn^{2+} добавьте по каплям разбавленный раствор аммиака. Полученный осадок гидроксида растворите в избытке раствора NH_3 (можно добавить 2-3 капли концентрированного $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Полученный раствор комплексного соединения разделите на две части. К первой части добавьте 2-3 капли разбавленного раствора щёлочи (NaOH или KOH), ко второй – столько же раствора сульфида натрия или аммония. Что происходит? Напишите уравнения реакций. Объясните наблюдаемые явления с позиций смещения равновесий, используя данные о величинах произведений растворимости соответствующих гидроксидов и сульфидов и констант образования комплексных ионов.

Опыт 3. К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавьте столько же раствора хлорида натрия. Образовавшийся осадок растворите, добавляя по каплям концентрированный раствор аммиака (при перемешивании). К полученному раствору добавляйте по каплям разбавленную азотную кислоту. Объясните причину нового образования осадка. Вычислите константу совмещённого равновесия.

Опыт 4. К раствору соли Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} или Pb^{2+} добавьте разбавленный раствор щёлочи до образования осадка. Осадок растворите, добавляя избыток щёлочи (в случае гидроксида свинца – концентрированный раствор щёлочи). Напишите уравнения соответствующих реакций, объясните их. Вычислите константы совмещённых равновесий.

Опыт 5. К 1-2 каплям раствора нитрата ртути(II) (сильный яд!) добавьте по каплям разбавленный раствор иодида калия до образования осадка. Затем растворите осадок, добавляя избыток KI. Полученный раствор разделите на две части. К первой добавьте немного раствора щёлочи, ко второй – раствор сульфида натрия. Что происходит? Напишите уравнения реакций. Объясните наблюдаемые явления, исходя из данных о величинах произведений растворимости $Hg(OH)_2$ и HgS и константы образования комплекса. Вычислите константы совмещённых равновесий.

Опыт 6. К 1-2 каплям раствора нитрата свинца(II) добавьте по каплям насыщенный раствор иодида калия до образования осадка. Затем растворите осадок, добавляя избыток KI. Полученный раствор разбавьте водой. Что наблюдаете? Объясните происходящие явления. Вычислите константу совмещённого равновесия.

Опыт 7. В две пробирки поместите по 1-2 капли раствора нитрата серебра. В первую пробирку добавьте раствор гидроксида калия, во вторую – сначала концентрированный раствор тиосульфата натрия (до растворения образующегося вначале осадка), а затем – раствор KOH. Объясните результаты опыта. Напишите уравнения реакций. Вычислите константу совмещённого равновесия.

Опыт 8. К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавьте столько же раствора хлорида натрия или калия, слейте раствор с полученного осадка, после чего добавьте к нему по каплям концентрированный раствор соляной кислоты до растворения осадка. Затем прибавьте к раствору несколько капель воды. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Объясните наблюдаемое. Вычислите константу совмещённого равновесия.

Опыт 9. К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавьте столько же раствора хлорида натрия. Полученный осадок растворите, добавляя по каплям концентрированный раствор аммиака ($NH_3 \cdot H_2O$). Образовавшийся раствор разделите на три части. К одной части добавьте раствор хлорида калия, ко второй – раствор бромида калия, к третьей – раствор иодида калия (по 1-2 капли). Объясните наблюдаемые явления, пользуясь значениями произведений растворимости $AgCl$, $AgBr$ и AgI . Вычислите константы совмещённых равновесий.

Опыт 10. К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавьте по каплям концентрированный раствор иодида калия до растворения первоначально образовавшегося осадка. Разбавьте полученный раствор водой. Опишите наблюдения.

Объясните происходящие явления. Вычислите константу совмещённого равновесия.

Опыт 11. К 4-5 каплям концентрированного раствора хлорида кобальта(II) добавьте концентрированный раствор тиоцианата аммония (NH_4NCS) до изменения цвета раствора. Разбавьте раствор водой. Что наблюдаете? Объясните происходящие явления.

Опыт 12. К 4-5 каплям концентрированного раствора CoCl_2 добавьте концентрированный раствор HCl до изменения цвета раствора. Затем разбавьте раствор водой. Что наблюдаете? Объясните происходящие изменения.

Опыт 13. К 4-5 каплям концентрированного раствора хлорида меди(II) добавьте концентрированную соляную кислоту до изменения цвета раствора. Затем разбавьте раствор водой. Что наблюдаете? Объясните изменения окраски.

Опыт 14. К 1-2 каплям раствора нитрата висмута(III) добавьте по каплям концентрированный раствор иодида калия до образования осадка. Затем растворите осадок, добавляя избыток концентрированного раствора иодида калия. Что наблюдаете? Объясните происходящие явления. Вычислите константу совмещённого равновесия.

Опыт 15. К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавьте по каплям раствор бромида калия до образования осадка. Полученный осадок разделите на две пробирки. В одну пробирку добавьте раствор аммиака, а в другую – раствор тиосульфата натрия. Объясните наблюдаемое. Вычислите константы совмещённых равновесий.

Опыт 16. Поместите в пробирку небольшое количество кристаллического $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и прилейте к нему несколько капель концентрированной соляной кислоты. Отметьте изменение окраски. Разбавьте содержимое пробирки водой. Объясните наблюдаемое.

Опыт 17. Поместите в пробирку небольшое количество кристаллического $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, слабо нагрейте. Обратите внимание на изменение цвета кристаллов. После того как пробирка остынет до комнатной температуры, добавьте в неё немного воды. Что наблюдаете? Добавьте ещё несколько капель концентрированного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Объясните изменения окраски.

Опыт 18. К 5-6 каплям раствора хлорида или сульфата никеля(II) добавьте по каплям концентрированный раствор аммиака до полного растворения образующегося вначале осадка. Отметьте цвет раствора. Затем добавьте к нему приблизительно равный объём насыщенного раствора бромида калия и отделите выпавшие кристаллы бромида гексаамминникеля(II) центрифугированием. Слейте раствор, к осадку добавьте по каплям разбавленную соляную или серную кислоту до растворения осадка. Объясните наблюдаемое. Напишите уравнения реакций.

3.3.3. Получение малорастворимых комплексных соединений

При сочетании крупного комплексного катиона с крупным анионом образуются комплексные соединения, обладающие малой растворимостью, их легко получить в кристаллическом состоянии. Форма кристаллов получаемых осад-

ков является специфической, что позволяет использовать такие реакции в практике качественного химического анализа. Очень низкая растворимость некоторых солей позволяет проводить количественное определение ряда металлов.

Опыт 19. Получение солей с анионом пикриновой кислоты (пикратов).

Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) – слабый электролит:



Используя растворимые соли Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и концентрированный раствор аммиака, приготовьте растворы комплексных катионов (аммиакаты):

а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, б) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, г) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, д) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

К каждому из них добавьте небольшое количество пикриновой кислоты. Образовавшиеся по обменной реакции кристаллы соответствующего комплексного соединения рассмотрите под микроскопом и зарисуйте их.

Опыт удобно проводить, нанося пипеткой по одной капле каждого раствора непосредственно на предметное стекло микроскопа.

Опыт 20. Получение солей с анионом соли Рейнеке.

Эта соль (напишите её номенклатурное название) содержит крупный комплексный анион:



Приготовьте растворы аммиакатов: а) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и б) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Для этого, используя пипетку, смешайте на предметном стекле 1 каплю раствора соли Ni^{2+} или Zn^{2+} и 1 каплю концентрированного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Добавьте 1 каплю раствора соли Рейнеке. Наблюдайте форму образовавшихся кристаллов под микроскопом. Зарисуйте их. Назовите полученное соединение, содержащее комплексный катион и комплексный анион. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Опыт 21. Использование тиокарбамида в качестве нейтрального лиганда. Тиокарбамид (тиомочевина) – это органическое соединение $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ или CSN_2H_4 .

Приготовьте небольшие количества растворов комплексных катионов:

а) $[\text{Ag}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3]^+$, б) $[\text{Cd}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$, в) $[\text{Pb}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$.

Для этого смешайте на предметном стекле 1 каплю раствора соли Ag^+ , Cd^{2+} или Pb^{2+} и 2 капли концентрированного раствора тиокарбамида. Добавьте 1 каплю раствора пикриновой кислоты. Наблюдайте образовавшиеся кристаллы под микроскопом. Зарисуйте их форму. Составьте уравнения реакций. Напишите названия комплексных соединений.

3.3.4. Окислительно-восстановительные реакции с участием комплексных соединений

Опыт 22. К подкисленному серной кислотой раствору перманганата калия добавьте по каплям раствор гексацианоферрата(II) калия до обесцвечивания раствора. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

Опыт 23. К раствору иодида калия, подкисленному разбавленной соляной кислотой, добавьте 2-3 капли толуола и затем – несколько кристалликов гексацианоферрата(III) калия. Перемешайте раствор стеклянной палочкой. Наблюдайте изменение окраски толуольного кольца? Напишите уравнение реакции. Какую роль играет в ней толуол, и какую – комплексное соединение?

Опыт 24. К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавьте столько же раствора хлорида натрия. Полученный осадок растворите, добавляя по каплям концентрированный раствор аммиака. Опустите в полученный раствор кусочек металлического цинка. Что наблюдаете? Составьте уравнения реакций. Учитывая значения констант образования комплексных ионов, объясните причину вытеснения цинком серебра из его комплексного соединения.

Опыт 25. К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавьте столько же раствора хлорида натрия. Полученный осадок растворите, добавляя по каплям концентрированный раствор аммиака. Опустите в полученный раствор кусочек медной проволоки. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций и дайте объяснение, учитывая значения констант образования комплексных ионов.

Опыт 26. К 2-3 каплям раствора соли цинка добавьте по каплям концентрированный раствор аммиака до полного растворения образующегося вначале осадка. Опустите в полученный раствор кусочек медной проволоки. Что наблюдаете? Дайте объяснение, учитывая значения констант образования соответствующих комплексных ионов. Напишите уравнения реакций.

Опыт 27. К раствору гексацианоферрата(II) калия добавьте хлорную воду (в избытке). Полученный раствор разделите на две части. К одной части добавьте свежеприготовленный раствор соли железа(II) (используйте соль Мора), к другой – раствор соли железа(III). Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения реакций.

Опыт 28. К раствору гексацианоферрата(II) калия добавьте раствор пероксида водорода (в избытке). Полученный раствор разделите на две части. К одной добавьте свежеприготовленный раствор соли железа(II) (используйте соль Мора), к другой – раствор соли железа(III). Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций.

Опыт 29. В пробирку с концентрированным раствором щёлочи поместите кусочек алюминия. Раствор нагрейте. Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции.

Опыт 30. В пробирку с концентрированным раствором щёлочи поместите небольшой кусочек цинка. Раствор нагрейте. Что происходит? Напишите уравнение реакции.

Опыт 31. К раствору хлорида кобальта(II) добавьте несколько кристалликов хлорида аммония и концентрированный раствор аммиака, тщательно перемешайте. Отметьте цвет образующегося осадка хлорида гексаамминкобальта(III). Напишите уравнение реакции. Какое вещество в ней является окислителем?

Опыт 32. К раствору хлорида кобальта(II) добавьте избыток нитрита калия, затем немного уксусной кислоты и слегка нагрейте. Наблюдайте выделение газа и образование осадка гексанитрокобальтата(III) калия. Напишите уравнение реакции. Какова роль в ней нитрита калия?

Опыт 33. Поместите в пробирки по 3-4 капли раствора хлорида олова(II), столько же концентрированной соляной кислоты, затем в одну пробирку добавьте 2-3 капли раствора дихромата калия, а в другую – 1-2 капли перманганата калия. Что происходит? Напишите уравнения реакций, учитывая образование в каждом случае гексахлоростанната(IV) водорода.

3.4 Окислительно-восстановительные реакции и равновесия

Перед проведением опытов внимательно прочитайте методику эксперимента. Опыты, отмеченные звездочкой, проводите в вытяжном шкафу с соблюдением мер предосторожности. При оформлении каждого опыта предполагается расчёт ЭДС, ΔG° и K° .

Опыт 1*. В три пробирки поместите небольшие кусочки алюминия и добавьте в одну из них раствор хлороводородной кислоты, в другую – раствор уксусной кислоты, в третью – раствор гидроксида натрия, добавьте по 1 капле метилоранжа (окраска индикатора позволит различать пробирки), немного нагрейте (на водяной бане). Что наблюдаете? Одинакова ли скорость реакций? В случае различий – обсудите возможные причины. Напишите уравнения реакций. Какая из них термодинамически более предпочтительна в стандартных условиях (в расчёте на 1 моль Al)?

Опыт 2*. Проведите такой же опыт с цинком (см. описание опыта 1).

Опыт 3*. Поместите в две пробирки небольшие кусочки меди и добавьте в одну из них несколько капель *разбавленной*, а в другую – *концентрированной* азотной кислоты. Наблюдайте выделение газа и окрашивание раствора. Составьте уравнения и проведите термодинамическое обоснование реакций.

Опыт 4*. В пробирку с медной стружкой добавьте несколько капель *концентрированной* серной кислоты. Нагрейте. Наблюдайте выделение газа и изменение окраски раствора. Выделение SO_2 докажете по запаху (осторожно) и по окрашиванию синей лакмусовой бумажки, смоченной водой. Проведите термодинамическое обоснование реакции.

Опыт 5*. В пробирку с небольшим кусочком или опилками цинка добавьте несколько капель *концентрированной* серной кислоты. Немного нагрейте. Что наблюдаете? В случае выделения сероводорода, его можно обнаружить по запаху и по почернению фильтровальной бумажки, смоченной раствором нитрата серебра. Проведите термодинамическое обоснование реакции.

Опыт 6*. Поместите в одну пробирку кусочек меди, в другую – кусочек магния. Добавьте в каждую из них *разбавленный* раствор азотной кислоты. Пробирку с медью слегка нагрейте. Что наблюдаете? Экспериментально докажете образование в пробирке с магнием нитрата аммония. На основании расчёта величин ΔG° и K° сделайте вывод о глубине протекания реакций.

Опыт 7*. Внесите в пробирку 2-3 капли *концентрированной* азотной кислоты и добавьте тройной объём *концентрированной* соляной кислоты. Смесь слегка нагрейте. К отверстию пробирки поднесите полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором иодида калия. Объясните наблюдаемое.

Опыт 8*. Внесите в пробирку 4-5 капель раствора иодида калия и по каплям добавьте хлорную воду. Наблюдайте выделение иода. Что изменится при замене хлорной воды на бромную воду? Какая реакция будет протекать интенсивнее и почему? Ответ подтвердите расчётом ЭДС. Составьте уравнения реакций.

Опыт 9*. Внесите в одну пробирку 4-5 капель раствора иода (иодной воды), в другую – столько же раствора брома (бромной воды) и добавьте в каждую раствор H_2SO_3 (или раствор Na_2SO_3 , подкисленный серной кислотой). Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Проведите их термодинамическое обоснование.

Опыт 10*. К нескольким каплям сероводородной воды добавьте по каплям бромную воду. Что наблюдаете? Составьте уравнение реакции. Рассчитайте стандартное значение ЭДС, ΔG° и K° , сделайте вывод о глубине протекания этой реакции.

Опыт 11. К 4-5 каплям раствора хлорида железа(III) добавьте столько же раствора иодида калия. С помощью толуола докажите выделение свободного иода. Обоснуйте на основе расчёта возможность протекания этой реакции. Проверьте, будет ли протекать реакция, если смешать растворы $FeCl_3$ и KBr (или $NaBr$).

Опыт 12*. К раствору $FeCl_3$ добавьте раствор H_2S (сероводородную воду) или раствор Na_2S , подкислив соляной кислотой. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Рассчитайте стандартное значение ЭДС, ΔG° и K° , сделайте вывод о глубине протекания этой реакции.

Опыт 13. В две пробирки поместите кусочки металлического цинка и добавьте в одну из них раствор соли Cu^{2+} , а в другую – раствор соли Mg^{2+} . Наблюдаются ли изменения на поверхности металла? На основе расчёта определите принципиальную возможность реакций.

Опыт 14. В две пробирки поместите кусочки металлической меди и добавьте в одну из них раствор соли Ni^{2+} , а в другую – раствор соли Hg^{2+} . Наблюдаются ли изменения на поверхности металла? На основе расчёта определите принципиальную возможность реакций.

Опыт 15. К раствору $FeSO_4$ (используйте соль Мора) добавьте несколько капель раствора $NaOH$. Что наблюдаете? Как изменяется цвет осадка после встряхивания на воздухе? Напишите уравнения реакций. Проведите их термодинамическое обоснование.

Опыт 16*. По обменной реакции получите гидроксид кобальта(II), добавьте несколько капель пероксида водорода до изменения цвета осадка. Отделите осадок центрифугированием, раствор слейте и добавьте к осадку немного соляной кислоты. Опишите наблюдения. Составьте уравнения реакций. Проведите их термодинамическое обоснование.

Опыт 17*. По обменной реакции получите гидроксид никеля(II), добавьте к нему бромной воды до изменения цвета осадка. Отделите осадок центрифугированием, раствор слейте и добавьте к осадку раствор бромида калия, подкисленный серной кислотой. Опишите наблюдения. Выделение брома можно установить с помощью толуола (по окраске толуольного слоя). Составьте уравнения реакций. Проведите их термодинамическое обоснование.

Опыт 18. Внесите в пробирку одинаковые объёмы растворов тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и серной кислоты. Наблюдайте выделение серы. Составьте уравнение реакции и проведите её термодинамическое обоснование.

Опыт 19*. К 4-5 каплям раствора сернистой кислоты добавьте столько же сероводородной воды. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Проведите её термодинамическое обоснование.

Опыт 20*. Внесите в одну пробирку кусочек серы, во вторую – угля. В каждую пробирку добавьте немного *концентрированной* серной кислоты. Осторожно нагрейте. Исследуйте выделяющиеся газы влажной лакмусовой бумажкой. На основании расчёта величин ЭДС, ΔG° и K° сделайте вывод о возможности и глубине протекания реакций в стандартных условиях.

Опыт 21*. К 4-5 каплям раствора нитрата свинца(II) добавьте несколько капель сероводородной воды. Отцентрифугируйте выпавший осадок сульфида свинца. К осадку добавьте 4-5 капель разбавленной азотной кислоты и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте изменение цвета осадка и выделение газа. Проведите термодинамическое обоснование реакций.

Опыт 22*. Прделайте опыт, аналогичный предыдущему, используя раствор CuSO_4 вместо раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Опыт 23. В три пробирки внесите по 1-2 капли раствора KMnO_4 , в первую добавьте несколько капель разбавленной H_2SO_4 , во вторую – несколько капель концентрированного раствора KOH или NaOH , в третью – несколько капель воды, затем во все три пробирки добавьте по 4-5 капель раствора Na_2SO_3 . Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Проведите их термодинамическое обоснование. В какой среде окислительные свойства MnO_4^- выражены сильнее?

Опыт 24. В две пробирки внесите по 1-2 капли раствора KMnO_4 , в первую добавьте несколько капель разбавленной H_2SO_4 , во вторую – несколько капель концентрированного раствора KOH или NaOH , затем в обе пробирки добавьте раствор KNO_2 до изменения окраски. Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Проведите их термодинамическое обоснование.

Опыт 25*. В две пробирки внесите по 1-2 капли раствора KMnO_4 , в первую добавьте несколько капель разбавленной серной кислоты, во вторую – несколько капель концентрированного раствора KOH или NaOH , затем в обе пробирки добавляйте по каплям раствор Na_2S до характерных изменений окраски, или образования осадка (S). Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций. Проведите термодинамический расчёт.

Опыт 26. К 2 каплям раствора перманганата калия, подкисленного разбавленной серной кислотой (3-4 капли), добавьте раствор пероксида водорода до исчезновения окраски. С помощью тлеющей лучинки установите выделение кислорода. Напишите уравнение реакции.

На примере системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ проанализируйте зависимость окислительно-восстановительного потенциала от рН среды. Для этого вычислите значения φ для растворов с рН 7, 3, 1. Концентрации (активности) ионов MnO_4^- и Mn^{2+} можно принять равными 1 моль/л.

Опыт 27*. К раствору KMnO_4 , подкисленному серной кислотой, прилейте сероводородную воду до обесцвечивания раствора. При этом наблюдайте выделение свободной серы. Напишите уравнение реакции. Легче ли пойдёт окисление сероводорода при замене перманганата калия на дихромат калия? Ответ обоснуйте расчётом ЭДС.

Опыт 28. 2 капли раствора перманганата калия подкислите несколькими каплями разбавленной серной кислоты, затем по каплям добавляйте раствор сульфата железа(II) (используйте соль Мора) до исчезновения фиолетовой окраски. Добавьте к полученному раствору несколько капель раствора тиоцианата калия. Появление кроваво-красного окрашивания указывает на образование в растворе ионов Fe^{3+} . Составьте уравнения реакций. Расчётом подтвердите термодинамическую возможность протекания окислительно-восстановительной реакции.

Опыт 29. В две пробирки внесите по 1-2 капли раствора KMnO_4 , в первую добавьте несколько капель разбавленной серной кислоты, во вторую – концентрированного раствора щёлочи, затем в обе пробирки прилейте раствор KI . Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Проведите их термодинамическое обоснование.

Опыт 30*. В раствор дихромата калия, подкисленный серной кислотой, прилейте сероводородную воду до появления зелёной окраски (Cr^{3+}) и выделения серы. Напишите уравнение реакции. Лучше ли пойдёт окисление сероводорода при замене $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на KMnO_4 . Ответ обоснуйте термодинамическим расчётом.

Опыт 31. К раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленному серной кислотой, добавьте раствор FeSO_4 (используйте соль Мора), до появления зелёной окраски, указывающей на образование водных ионов Cr^{3+} . Напишите уравнение реакции. Проведите её термодинамическое обоснование.

Опыт 32*. К раствору сульфата хрома(III) добавьте концентрированный раствор щёлочи и бромную воду. Наблюдайте появление жёлтой окраски, указывающей на образование в растворе ионов CrO_4^{2-} . Напишите уравнение реакции. Лучше ли пойдёт окисление Cr(III) , если бромную воду заменить на хлорную? Приведите расчёт.

Опыт 33*. К раствору $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ добавьте концентрированный раствор щёлочи и хлорную воду. Наблюдайте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции. Проведите её термодинамическое обоснование.

Опыт 34*. К раствору $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ добавьте концентрированный раствор щёлочи и затем – раствор пероксида водорода. Опишите наблюдения. Возможно протекание двух последовательных и одной параллельной реакции. Составьте их уравнения. Проведите термодинамический расчёт.

Опыт 35. К раствору иодида калия, подкисленному серной кислотой, добавьте раствор нитрита калия. С помощью толуола установите выделение свободного иода. Напишите уравнение реакции. Расчётом обоснуйте термодинамическую возможность протекания данной реакции и определите, возможны ли реакции, в которых иодид калия будет заменён: а) на бромид калия и б) на хлорид калия.

Опыт 36. Несколько капель раствора дихромата калия подкислите разбавленной серной кислотой. Затем добавляйте по каплям раствор иодида калия до изменения окраски раствора с оранжевой на зелёную (цвет водных ионов Cr^{3+}) и выделения иода ($\text{I}_2 \downarrow$). Образование иода можно также установить с помощью толуола (по окраске толуольного слоя). Составьте уравнение реакции. На основе расчёта определите, возможно ли в данном случае окисление иодид-ионов до иодат-ионов. Какая реакция термодинамически более предпочтительна?

Опыт 37*. Раствор дихромата калия (2-3 капли) подкислите несколькими каплями разбавленной серной кислоты и добавьте немного раствора пероксида водорода. Наблюдайте изменение окраски раствора вследствие перехода $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в Cr^{3+} . С помощью тлеющей лучинки установите выделение кислорода. Определите термодинамическую возможность протекания данной реакции.

Опыт 38. 1-2 капли раствора перманганата калия подкислите несколькими каплями разбавленной серной кислоты и добавьте 4-5 капель раствора бромида калия (до исчезновения окраски раствора MnO_4^-). Затем добавьте 2-3 капли толуола и встряхните пробирку для перемешивания. Наблюдайте окрашивание бромом толуольного слоя. На основе расчёта определите, возможно ли в данном случае окисление бромид-ионов до бромат-ионов. Какая реакция термодинамически более предпочтительна?

Опыт 39. К небольшому количеству (3-4 капли) раствора перманганата калия приливайте при перемешивании раствор сульфата марганца до образования бурого осадка оксида марганца(IV). Обоснуйте термодинамическую возможность этой реакции.

Опыт 40. К 2-3 каплям раствора перманганата калия добавьте несколько капель разбавленной серной кислоты и затем – небольшое количество кристаллической глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Перемешайте стеклянной палочкой до растворения глюкозы и нагрейте раствор на водяной бане. Опишите наблюдения. Глюкоза окисляется до $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Определите термодинамическую возможность протекания данной реакции.

Опыт 41. Проведите опыт аналогично предыдущему, изменив среду на щелочную (вместо кислоты добавьте в раствор KMnO_4 несколько капель разбавленной щёлочи). Глюкоза в щелочной среде окисляется до CO_3^{2-} .

Опыт 42. Поместите в пробирку 4-5 капель раствора муравьиной кислоты НСООН . Немного нагрейте на водяной бане. К нагретому раствору добавьте по каплям подкисленный серной кислотой раствор дихромата калия. Наблюдайте появление зелёного окрашивания раствора (цвет водных ионов Cr^{3+}). Муравьиная кислота окисляется до $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Проведите термодинамическое обоснование реакции.

Приложения

1. Константы кислотности некоторых кислотно-основных пар в водном растворе при 298,15 К

Константа кислотности (K_a°) характеризует силу кислоты HA, а константа основности (K_b°) характеризует силу сопряжённого основания A^- (или B) в разбавленном водном растворе. Для каждой пары кислота/основание значения K_a° и K_b° связаны соотношением:

$$K_a^\circ \cdot K_b^\circ = K_w^\circ \quad \text{и} \quad pK_a^\circ + pK_b^\circ = pK_w^\circ,$$

где K_w° – ионное произведение воды (термодинамическая константа);
при 25°C $K_w^\circ = 1,008 \cdot 10^{-14}$, $pK_w^\circ = -\lg K_w^\circ = 14,00$.

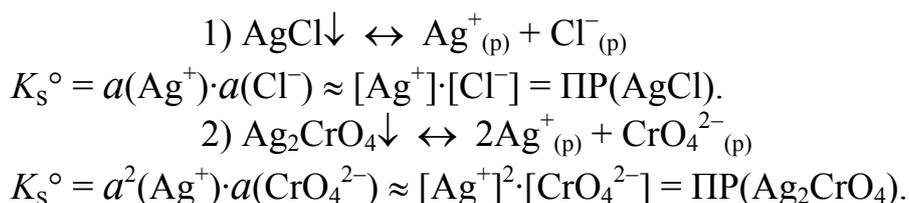
Сопряжённая пара кислота/основание	Константа кислотности K_a°	$pK_a^\circ = -\lg K_a^\circ$
$Al^{3+} \cdot H_2O / AlOH^{2+}$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	5,02
$B(OH)_3 \cdot H_2O / [B(OH)_4]^-$	$5,75 \cdot 10^{-10}$	9,24
CH_3COOH / CH_3COO^-	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
$Ca^{2+} \cdot H_2O / CaOH^+$	$1,70 \cdot 10^{-13}$	12,77
$Co^{2+} \cdot H_2O / CoOH^+$	$1,26 \cdot 10^{-9}$	8,90
$Cr^{3+} \cdot H_2O / CrOH^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	3,95
$Cu^{2+} \cdot H_2O / CuOH^+$	$4,57 \cdot 10^{-8}$	7,34
$Fe^{2+} \cdot H_2O / FeOH^+$	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,74
$Fe^{3+} \cdot H_2O / FeOH^{2+}$	$6,76 \cdot 10^{-3}$	2,17
HBrO/BrO ⁻	$2,06 \cdot 10^{-9}$	8,69
HCN/CN ⁻	$4,93 \cdot 10^{-10}$	9,31
H_2CO_3 / HCO_3^-	$4,27 \cdot 10^{-7}$	6,37
HCO_3^- / CO_3^{2-}	$4,68 \cdot 10^{-11}$	10,33
$H_2C_2O_4 / HC_2O_4^-$	$6,46 \cdot 10^{-2}$	1,19
$HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-}$	$6,17 \cdot 10^{-5}$	4,21
HCOOH/HCOO ⁻	$1,78 \cdot 10^{-4}$	3,75
HClO/ClO ⁻	$2,82 \cdot 10^{-8}$	7,55
HF/F ⁻	$6,76 \cdot 10^{-4}$	3,18
HNO ₂ /NO ₂ ⁻	$5,13 \cdot 10^{-4}$	3,29
H ₂ O/OH ⁻	$1,816 \cdot 10^{-16}$	15,74
H ₂ O ₂ /HO ₂ ⁻	$2,40 \cdot 10^{-12}$	11,62
H ₃ O ⁺ /H ₂ O	55,51	-1,74
$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$	$7,24 \cdot 10^{-3}$	2,14
$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	7,21
HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}	$4,57 \cdot 10^{-13}$	12,34
H ₂ S/HS ⁻	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
HS ⁻ /S ²⁻	$1,23 \cdot 10^{-13}$	12,91

Сопряжённая пара кислота/основание	Константа кислотности K_a°	$pK_a^\circ = -\lg K_a^\circ$
$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	1,95
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{HSO}_3^-$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	1,78
$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20
$\text{Mg}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{MgOH}^+$	$3,80 \cdot 10^{-12}$	11,42
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,75 \cdot 10^{-10}$	9,24
$\text{Ni}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NiOH}^+$	$1,20 \cdot 10^{-10}$	10,92
$\text{Pb}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{PbOH}^+$	$7,08 \cdot 10^{-7}$	6,15
$\text{Sn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{SnOH}^+$	$7,94 \cdot 10^{-3}$	2,10
$\text{Zn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ZnOH}^+$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	7,69

2. Константы растворимости (произведения растворимости) некоторых малорастворимых сильных электролитов в водных растворах при 298,15 К

Гетерогенное равновесие между насыщенным водным раствором малорастворимого электролита и осадком этого вещества характеризуется термодинамической константой растворимости (K_s°), которая, по закону действующих масс, представляет собой произведение равновесных активностей ионов данного электролита (предполагается, что в растворенном состоянии электролит полностью диссоциирует на ионы). Значения K_s° приведены в таблице.

Для разбавленных растворов (при низком значении ионной силы) в расчётах можно заменить активности ионов их молярными концентрациями, а произведение активностей – произведением равновесных концентраций, которое называется *произведением растворимости* (ПР). Например:



При необходимости учета влияния ионной силы раствора вводится поправка, включающая коэффициенты активности ионов (γ):

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = \frac{K_s^\circ(\text{AgCl})}{\gamma_{\text{Ag}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}; \quad \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{K_s^\circ(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{\gamma_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}}}.$$

Величины ПР (K_s°) используются для определения возможности образования осадков малорастворимых электролитов или их растворения при известных (заданных) концентрациях ионов и для приближённого расчёта растворимости (S , моль/л) этих веществ.

Осадок малорастворимого электролита образуется, если произведение концентраций его ионов (в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов) достигает величины ПР (раствор становится насыщенным).

Растворимость вещества A_mB_n в его насыщенном водном растворе в общем случае можно вычислить по формуле:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m \cdot n^n}}$$

При этом необходимо учитывать следующие ограничения:

1) Эта формула не применима, если в растворе присутствуют избыточные ионы A^{n+} или B^{m-} (одноимённые ионы, образованные другими электролитами).

2) Простая взаимосвязь между растворимостью вещества и величиной ПР может быть установлена лишь в том случае, если ионы этого вещества не участвуют в дополнительных реакциях (гидролиз, комплексообразование).

Одноимённые ионы смещают гетерогенное равновесие в сторону осадка, т.е. уменьшают растворимость вещества. Участие же ионов малорастворимого электролита в дополнительных реакциях приводит к увеличению его растворимости.

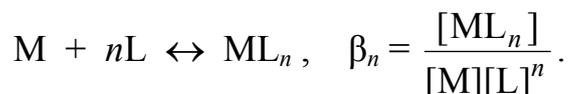
Формула	Название вещества	K_s° (ПР)	pK_s°
AgCl	Хлорид серебра	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,75
AgBr	Бромид серебра	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgI	Иодид серебра	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
AgCN	Цианид серебра	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
Ag ₂ CO ₃	Карбонат серебра	$1,2 \cdot 10^{-12}$	11,09
Ag ₂ CrO ₄	Хромат серебра	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
Ag ₃ PO ₄	Фосфат серебра	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag ₂ S	Сульфид серебра	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,2
Ag ₂ SO ₃	Сульфит серебра	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Ag ₂ SO ₄	Сульфат серебра	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ⁻) (Al(OH) ₄ ⁻ , H ⁺)	Гидроксид алюминия	$5,8 \cdot 10^{-32}$	31,24
		$3,7 \cdot 10^{-15}$	14,43
AlPO ₄	Фосфат алюминия	$5,8 \cdot 10^{-19}$	18,24
BaCO ₃	Карбонат бария	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
BaCrO ₄	Хромат бария	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
Ba ₃ (PO ₄) ₂	Фосфат бария	$6,0 \cdot 10^{-39}$	38,22
BaSO ₃	Сульфит бария	$8 \cdot 10^{-7}$	6,1
BaSO ₄	Сульфат бария	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
BiI ₃	Иодид висмута(III)	$8,1 \cdot 10^{-19}$	18,09
CaCO ₃	Карбонат кальция	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42
CaC ₂ O ₄	Оксалат кальция	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64
CaCrO ₄	Хромат кальция	$7,1 \cdot 10^{-4}$	3,15
CaF ₂	Фторид кальция	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40

Формула	Название вещества	K_s° (ПР)	pK_s°
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Дигидрофосфат кальция	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
CaHPO_4 (Ca^{2+} , HPO_4^{2-})	Гидрофосфат кальция	$2,7 \cdot 10^{-7}$	6,57
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Фосфат кальция	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Гидроксид кальция	$6,5 \cdot 10^{-6}$	5,19
CaSO_3	Сульфит кальция	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,5
CaSO_4	Сульфат кальция	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
CdCO_3	Карбонат кадмия	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	Гидроксид кадмия	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
CdS	Сульфид кадмия	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,8
CoCO_3	Карбонат кобальта(II)	$1,0 \cdot 10^{-10}$	9,98
$\text{Co}(\text{OH})_2$	Гидроксид кобальта(II)	$1,6 \cdot 10^{-15}$	14,80
CoS	Сульфид кобальта(II)	$4,0 \cdot 10^{-21}$	20,40
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Cr^{3+} , 3OH^-) ($\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$, 3H^+)	Гидроксид хрома(III)	$7,4 \cdot 10^{-31}$ $1,0 \cdot 10^{-16}$	30,13 16,00
CuCl	Хлорид меди(I)	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,92
CuBr	Бромид меди(I)	$5,2 \cdot 10^{-9}$	8,28
CuI	Иодид меди(I)	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96
CuCO_3	Карбонат меди(II)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,6
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Гидроксид меди(II)	$5,6 \cdot 10^{-20}$	19,25
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Карбонат-дигидроксид меди(II)	$7,8 \cdot 10^{-34}$	33,11
Cu_2S	Сульфид меди(I)	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
CuS	Сульфид меди(II)	$1,5 \cdot 10^{-36}$	35,81
FeCO_3	Карбонат железа(II)	$3,5 \cdot 10^{-11}$	10,46
FeC_2O_4	Оксалат железа(II)	$2,1 \cdot 10^{-7}$	6,68
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Гидроксид железа(II)	$7,1 \cdot 10^{-16}$	15,15
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Гидроксид железа(III)	$6,3 \cdot 10^{-38}$	37,2
FeS	Сульфид железа(II)	$5 \cdot 10^{-18}$	17,3
Hg_2Cl_2 (Hg_2^{2+} , 2Cl^-)	Дихлорид диртути	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
HgS	Сульфид ртути(II)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8
$\text{In}(\text{OH})_3$	Гидроксид индия	$1,3 \cdot 10^{-37}$	36,89
$\text{La}(\text{OH})_3$	Гидроксид лантана	$6,5 \cdot 10^{-20}$	19,19
Li_3PO_4	Фосфат лития	$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,5
MgCO_3	Карбонат магния	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
MgC_2O_4	Оксалат магния	$8,6 \cdot 10^{-5}$	4,07
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Гидроксид магния	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,22
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	Фосфат магния	$1 \cdot 10^{-13}$	13,0
MnCO_3	Карбонат марганца(II)	$1,8 \cdot 10^{-11}$	10,74
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Гидроксид марганца(II)	$1,9 \cdot 10^{-13}$	12,72
MnS	Сульфид марганца(II)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60

Формула	Название вещества	K_s° (ПР)	pK_s°
NiCO ₃	Карбонат никеля(II)	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,87
Ni(OH) ₂	Гидроксид никеля(II)	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,89
NiS	Сульфид никеля(II)	$3,2 \cdot 10^{-19}$	18,50
PbCl ₂	Хлорид свинца(II)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
PbBr ₂	Бромид свинца(II)	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
PbI ₂	Иодид свинца(II)	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,98
PbCO ₃	Карбонат свинца(II)	$7,5 \cdot 10^{-14}$	13,13
PbCrO ₄	Хромат свинца(II)	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
Pb(OH) ₂ (Pb ²⁺ , 2OH ⁻) (Pb(OH) ₃ ⁻ , H ⁺)	Гидроксид свинца(II)	$5,5 \cdot 10^{-16}$	15,26
		$1,2 \cdot 10^{-20}$	19,92
PbS	Сульфид свинца(II)	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
PbSO ₄	Сульфат свинца(II)	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
SrCO ₃	Карбонат стронция	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
SrCrO ₄	Хромат стронция	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
SrSO ₄	Сульфат стронция	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49
ZnCO ₃	Карбонат цинка	$1,5 \cdot 10^{-11}$	10,84
Zn(OH) ₂ (Zn ²⁺ , 2OH ⁻) (Zn(OH) ₄ ²⁻ , 2H ⁺)	Гидроксид цинка	$3,0 \cdot 10^{-16}$	15,52
		$3,1 \cdot 10^{-15}$	14,51
ZnS	Сульфид цинка	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80

3. Общие константы устойчивости (константы образования) некоторых комплексов в водных растворах при 298,15 К

Равновесие обратимой реакции образования комплекса ML_n из комплексообразователя M и лигандов L в водном растворе характеризуется общей константой устойчивости (константой образования комплекса) β_n :



В таблице приведены значения $\lg \beta_n$.

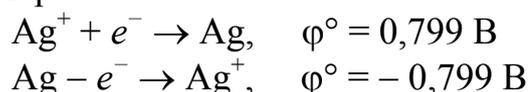
M^{z+}	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
	<i>Лиганд F⁻</i>					
Al ³⁺	6,98	12,60	16,65	19,03	20,36	20,83
Be ²⁺	6,00	9,94	12,71	14,97	—	—
<i>Лиганд Cl⁻</i>						
Ag ⁺	3,31	5,25	5,40	5,92	—	—
Cu ⁺	—	5,54	5,63	—	—	—
M^{z+}	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$

	<i>Лиганд Cl⁻</i>					
Hg ²⁺	6,76	13,16	13,99	15,22	—	—
Pt ²⁺	—	11,48	14,48	16,00	—	—
	<i>Лиганд Br⁻</i>					
Ag ⁺	4,38	7,34	8,00	8,73	8,44	—
Hg ²⁺	9,05	17,33	18,75	20,01	—	—
	<i>Лиганд I⁻</i>					
Ag ⁺	6,58	11,74	13,68	13,10	—	—
Bi ³⁺	2,89	—	—	14,95	16,80	19,10
Cd ²⁺	2,28	3,92	5,00	5,41	—	—
Hg ²⁺	12,87	23,82	27,60	29,83	—	—
Pb ²⁺	1,26	2,80	3,42	3,92	—	—
	<i>Лиганд CN⁻</i>					
Ag ⁺	—	19,85	20,55	19,42	—	—
Au ⁺	—	38,30	—	—	—	—
Cd ²⁺	5,18	9,60	13,92	17,11	—	—
Co ²⁺	—	—	—	—	—	19,09
Co ³⁺	—	—	—	—	—	64,00
Cu ⁺	—	24,00	28,59	30,30	—	—
Fe ²⁺	—	—	—	—	18,60	36,90
Fe ³⁺	—	—	—	—	—	43,90
Hg ²⁺	17,00	32,75	36,31	38,97	—	—
Ni ²⁺	—	—	22,2	31,00	30,30	—
	<i>Лиганд NH₃</i>					
Ag ⁺	3,37	7,21	—	—	—	—
Cd ²⁺	2,74	4,92	6,37	7,37	6,80	5,14
Co ²⁺	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	5,10
Co ³⁺	7,30	14,00	20,10	25,70	30,80	35,20
Cu ⁺	5,93	10,86	—	—	—	—
Cu ²⁺	4,27	7,82	10,72	12,90	11,43	8,90
Hg ²⁺	2,68	4,80	6,40	7,47	—	—
Ni ²⁺	2,36	4,26	5,81	7,04	7,89	8,31
Zn ²⁺	2,59	4,91	6,92	8,62	—	—
	<i>Лиганд OH⁻</i>					
Al ³⁺	8,98	17,86	26,00	32,50	—	—
Cr ³⁺	10,02	18,45	—	27,97	21,19	14,41
Cu ²⁺	6,65	13,68	15,00	15,89	—	—
Fe ²⁺	7,25	9,17	10,00	9,60	—	—
Fe ³⁺	11,83	21,23	32,87	34,49	—	—
Pb ²⁺	7,83	10,83	13,92	—	—	—
Sn ²⁺	4,45	9,01	11,93	—	—	—
Zn ²⁺	5,04	12,90	15,00	16,63	—	—
M ^{Z+}	lg β ₁	lg β ₂	lg β ₃	lg β ₄	lg β ₅	lg β ₆

	Лиганд NCS ⁻					
Ag ⁺	4,75	8,23	9,45	9,67	—	—
Fe ³⁺	3,03	4,33	4,63	4,53	4,23	3,23
Hg ²⁺	—	17,60	20,40	21,20	—	—
	Лиганд SO ₃ S ²⁻					
Ag ⁺	8,60	13,46	14,15	—	—	—
Cu ⁺	10,35	12,27	13,71	—	—	—
Hg ²⁺	29,27	30,80	32,26	33,61	—	—

4. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем в водных растворах при 298,15 К

Знаки потенциалов (φ°) в таблице соответствуют процессам восстановления. Для обратного процесса необходимо изменить знак потенциала на противоположный. Например:



Если в полуреакции участвуют частицы среды (ионы H⁺ или OH⁻), то величина потенциала зависит от значения pH и соответствует либо раствору с pH = 0 – стандартная кислотная среда, – либо раствору с pH = 14 – стандартная щелочная среда. В общем случае для учета влияния среды и расчёта нестандартных значений φ используют уравнение Нернста.

С изменением среды может измениться и форма существования вещества в окислительно-восстановительной системе. Например, в кислотной среде существуют гидратированные частицы Ag⁺, Fe²⁺, HClO, SO₂ (или SO₂·H₂O), а в щелочной – соответствующие им формы Ag₂O, Fe(OH)₂, ClO⁻, SO₃²⁻.

В ряде случаев табличные данные можно дополнить, определяя φ° на основе потенциальных диаграмм (диаграмм Латимера), которые наглядно показывают переходы от одних форм к другим для конкретного элемента по убыванию его степеней окисления (*обязательно для одной и той же среды*) и передают взаимосвязь между соответствующими значениями φ° .

Элемент	Полуреакция	φ° , В
Ag	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,772
	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0,604
	$\text{Ag}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Ag}^+$	1,980
	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	1,173
	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,345
	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0,799
	$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222

Элемент	Полуреакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
Ag	$\text{AgBr} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071
	$\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
	$\text{Ag}_2\text{S} + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,655
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
	$[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-} + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	0,017
	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,164
	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	0,367
Al	$\text{Al}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,676
	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- \rightarrow \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,300
	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3e^- \rightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,310
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,368
	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,240
	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{AsH}_3 \uparrow$	-0,238
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
	$\text{AsO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O} + 5e^- \rightarrow \text{As} + 8\text{OH}^-$	-0,69
	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,68
Au	$\text{Au}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Au}^+$	1,402
	$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,450
	$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$	1,691
	$[\text{AuCl}_4]^- + 2e^- \rightarrow [\text{AuCl}_2]^- + 2\text{Cl}^-$	0,926
	$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 2e^- \rightarrow [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + 2\text{SCN}^-$	0,623
	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
	$[\text{AuCl}_2]^- + e^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1,154
	$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + e^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{SCN}^-$	0,662
B	$\text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,890
	$[\text{BF}_4]^- + 3e^- \rightarrow \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,284
	$[\text{B}(\text{OH})_4]^- + 3e^- \rightarrow \text{B} + 4\text{OH}^-$	-1,81
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$	-1,97
	$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Be} + 2\text{OH}^-$	-2,60
	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Be} + 4\text{OH}^-$	-2,52
Bi	$\text{NaBiO}_3 \downarrow + 6\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1,808
	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Bi}$	0,317
	$\text{NaBiO}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Na}^+ + 3\text{OH}^-$	0,370
	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3e^- \rightarrow \text{Bi} + 3\text{OH}^-$	-0,383
Br	$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,853
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,447
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{Br}_{2(\text{ж})} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,478
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,410

Элемент	Полуреакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
Br	$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,065
	$\text{Br}_{2(\text{p})} + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,087
	$\text{BrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + 2\text{OH}^-$	1,025
	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	0,492
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- \rightarrow \text{Br}_{2(\text{ж})} + 12\text{OH}^-$	0,485
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,582
C	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,47
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,106
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,20
	$2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,21
	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{CO} + 4\text{OH}^-$	-1,223
	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HCOO}^- + 3\text{OH}^-$	-1,01
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,824
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,09
	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,622
Cl	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,202
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,392
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,388
	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,175
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,182
	$\text{ClO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HClO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,428
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,468
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,450
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,659
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,630
	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,374
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,560
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,481
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,295
	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{ClO}^- + 4\text{OH}^-$	0,488
	$2\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 12\text{OH}^-$	0,475
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,622
	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,421
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,890
Co	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1,88
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,277
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,75

Элемент	Полуреакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
Co	$\text{Co(OH)}_3 + e^- \rightarrow \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	0,17
	$\text{Co(OH)}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,73
	$[\text{Co(CN)}_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Co(CN)}_6]^{4-}$	-0,83
	$[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$	0,10
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,408
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	-0,125
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow [\text{Cr(OH)}_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,165
	$\text{Cr(OH)}_3 + e^- \rightarrow \text{Cr(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-1,175
	$[\text{Cr(OH)}_6]^{3-} + e^- \rightarrow \text{Cr(OH)}_2 + 4\text{OH}^-$	-1,057
	$\text{Cr(OH)}_3 + 3e^- \rightarrow \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,295
Cu	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,158
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,338
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \rightarrow \text{CuCl}$	0,538
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightarrow \text{CuI}$	0,860
	$\text{CuCl} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137
	$\text{CuI} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185
	$\text{CuS} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,722
	$\text{Cu}_2\text{S} + 2e^- \rightarrow 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,891
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e^- \rightarrow [\text{Cu(CN)}_2]^-$	1,105
	$[\text{Cu(CN)}_2]^- + e^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
	$[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	-0,065
	$[\text{Cu(NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Cu} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	-0,120
	$2\text{Cu(OH)}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,086
	$\text{Cu(OH)}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,226
	$[\text{Cu(OH)}_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} + 4\text{OH}^-$	-0,132
F	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{HF}$	3,053
	$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,866
	$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,15
Fe	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,90
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,441
	$\text{FeS} + 2e^- \rightarrow \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,965
	$[\text{Fe(CN)}_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$	0,361
	$[\text{Fe(CN)}_6]^{4-} + 2e^- \rightarrow \text{Fe} + 6\text{CN}^-$	-1,533
	$\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{FeO(OH)} + 5\text{OH}^-$	0,72
	$\text{Fe(OH)}_3 + e^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{Fe(OH)}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877

Элемент	Полуреакция	φ° , В
H	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
	$\text{H}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{H}^-$	-2,251
Hg	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0,911
	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	0,854
	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098
	$[\text{HgI}_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,038
	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268
	$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0,140
	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,041
	I	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$		1,14
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$		1,20
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$		1,09
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		1,45
$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$		0,536
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$		0,65
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$		0,15
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- \rightarrow \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$		0,21
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$		0,26
$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$		0,43
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{I}^- + 2\text{OH}^-$		0,49
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,356
	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,687
Mn	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,70
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,27
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,95
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1,51
	$\text{Mn}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 5e^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 6\text{OH}^-$	0,34
	$\text{MnO}_4^{2-} + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{3-}$	0,27
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,62
	$\text{MnO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,96
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	0,15	

Элемент	Полуреакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
Mn	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,15
	$\text{Mn(OH)}_3 + e^- \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,25
	$\text{Mn(OH)}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,56
N	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,773
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,940
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,844
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,955
	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,113
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,244
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,880
	$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HNO}_2$	1,107
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,985
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,286
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,447
	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,177
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,883
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,016
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,149
	$2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 8e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 10\text{OH}^-$	0,078
	$2\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- \rightarrow \text{N}_2 + 12\text{OH}^-$	0,250
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8e^- \rightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{OH}^-$	-0,120
	$\text{NO}_2 + e^- \rightarrow \text{NO}_2^-$	0,915
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,479
	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,406
	$\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 6\text{OH}^-$	-0,737
	$\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow 2\text{NH}_3 \uparrow + 6\text{OH}^-$	-0,771
Ni	$\text{Ni(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	2,23
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
	$\text{Ni(OH)}_3 + e^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	0,77
	$\text{Ni(OH)}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,72
	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Ni} + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	-0,490
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,695
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,763
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,075
	$\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,247
	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,065
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,401
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	0,935

Элемент	Полуреакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{HPO}_3) + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,382
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{P}(\text{белый}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,408
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{P}(\text{красный}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,300
	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,565
	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + e^- \rightarrow \text{P}(\text{белый}) + 2\text{OH}^-$	-1,820
	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + e^- \rightarrow \text{P}(\text{красный}) + 2\text{OH}^-$	-1,697
	$\text{P}(\text{белый}) + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,874
	$\text{P}(\text{красный}) + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,915
	Pb	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		1,685
$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		2,156
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$		-0,125
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$		-0,359
$\text{PbSO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}$		0,304
$\text{PbS} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$		-0,338
$\text{PbS} + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{S}^{2-}$		-0,956
$\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$		0,386
$\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$		0,210
$\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-} + 2e^- \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{OH}^-$		0,305
$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$		0,587
$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- + 2e^- \rightarrow 3[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$		0,076
$\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{OH}^-$		-0,714
$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 4\text{OH}^-$		-0,538
S		$\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	0,159
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,161
	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,104
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{SO}_3\text{S}^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,275
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,354
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow$	0,174
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{p})}$	0,144
	$\text{S} + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HS}^-$	-0,062
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,932
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- \rightarrow \text{S}^{2-} + 8\text{OH}^-$	-0,674
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{SO}_3\text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,589
	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0,659
$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,444	

Элемент	Полуреакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,699
	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,605
	$[\text{SbCl}_6]^- + 2e^- \rightarrow [\text{SbCl}_4]^- + 2\text{Cl}^-$	0,750
	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,150
	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0,204
	$\text{Sb}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Sb}$	0,240
	$[\text{SbCl}_4]^- + 3e^- \rightarrow \text{Sb} + 4\text{Cl}^-$	0,170
	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{SbH}_3$	-0,510
	$[\text{Sb}(\text{OH})_6]^- + 2e^- \rightarrow [\text{Sb}(\text{OH})_6]^{3-}$	-0,590
	$[\text{Sb}(\text{OH})_6]^{3-} + 3e^- \rightarrow \text{Sb} + 3\text{OH}^-$	-0,649
	$\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{SbH}_3 + 3\text{OH}^-$	-1,338
Se	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,150
	$\text{SeO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,073
	$\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,778
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,741
	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}\uparrow$	-0,082
	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}_{(\text{p})}$	-0,115
	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,001
	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,341
	$\text{Se} + 2e^- \rightarrow \text{Se}^{2-}$	-0,670
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,154
	$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 2e^- \rightarrow [\text{SnCl}_3]^- + 3\text{Cl}^-$	0,139
	$[\text{SnCl}_3]^- + 2e^- \rightarrow \text{Sn} + 3\text{Cl}^-$	-0,201
	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,095
	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,118
	$\text{SnO}_2 + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SnOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-0,158
	$\text{SnOH}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$	-0,078
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,141
	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2e^- \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$	-0,960
	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-} + 2e^- \rightarrow \text{Sn} + 6\text{OH}^-$	-0,790
	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Sn} + 2\text{OH}^-$	-0,917
Te	$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,249
	$\text{H}_2\text{TeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,543
	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{Te}\uparrow$	-0,69
	$\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,401
	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,412
Ti	$\text{TiO}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Ti} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,860
	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,075
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,099

Элемент	Полуреакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
Ti	$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0,369
	$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$	-1,628
	$[\text{TiF}_6]^{2-} + 4e^- \rightarrow \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,190
	$\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{Ti} + 4\text{OH}^-$	-1,903
Tl	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Tl}^+$	1,280
	$\text{Tl}^+ + e^- \rightarrow \text{Tl}$	-0,336
	$\text{Tl}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 2\text{Tl}^+ + 6\text{OH}^-$	-0,063
V	$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,958
	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,000
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,337
	$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,255
	$\text{V}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{V}$	-1,125
	$4\text{VO}_4^{3-} + 7\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{V}_4\text{O}_9^{2-} + 14\text{OH}^-$	-0,740
	$\text{VO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{V}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-0,436
	$\text{V}(\text{OH})_3 + e^- \rightarrow \text{V}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-1,313
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,260
	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	-1,030
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,243
	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,255

5. Стандартные энергии Гиббса образования некоторых веществ и ионов в водных растворах при 298,15 К

Вещество	$\Delta_f G^\circ,$ кДж/моль	Вещество	$\Delta_f G^\circ,$ кДж/моль	Вещество	$\Delta_f G^\circ,$ кДж/моль
Ag⁺ (р)	77,1	BaCO₃ (к)	-1132,8	HCl (г)	-95,3
Ag₂O (к)	-10,9	BaCrO₄ (к)	-1325	Cl⁻ (р)	-131,3
Ag₂S (к)	-39,7	BaSO₃ (к)	-947	Co²⁺ (р)	-53,6
AgCl (к)	-109,5	BaSO₄ (к)	-1348,4	Co(OH)₂ (к)	-456,1
AgBr (к)	-97,0	Br⁻ (р)	-104,0	Co(OH)₃ (к)	-596,6
AgI (к)	-66,4	CO₂ (г)	-394,4	Cr³⁺ (р)	-223,1
Ag₂CrO₄ (к)	-635	HCO₃⁻ (р)	-586,6	CrO₄²⁻ (р)	-720,9
Ag(NH₃)₂⁺ (р)	-17,6	CO₃²⁻ (р)	-527,6	Cr₂O₇²⁻ (р)	-1295,6
Al³⁺ (р)	-489,8	CH₃COOH (р)	-396,5	Fe²⁺ (р)	-78,9
Al(OH)₃ (к)	-1157	CH₃COO⁻ (р)	-369,4	Fe(OH)₂ (к)	-479,7
Al(OH)₄⁻ (р)	-1307,5	Ca²⁺ (р)	-552,7	Fe(OH)₃ (к)	-699,6
Al₂S₃ (к)	-492,5	Ca(OH)₂ (к)	-897,5	H₂O (ж)	-237,2
Ba²⁺ (р)	-547,5	CaCO₃ (к)	-1128,4	H⁺ (р)	0
Ba(OH)₂ (к)	-855,4	CaSO₄ (к)	-1323,9	OH⁻ (р)	-157,3

Вещество	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
I (р)	-51,9	NH₄⁺ (р)	-79,4	HS⁻ (р)	11,8
KCl (к)	-408,9	NH₄Cl (к)	-203,2	S²⁻ (р)	85,4
Mg²⁺ (р)	-454,8	NaCl (к)	-384,4	SO₂ (г)	-300,2
Mg(OH)₂ (к)	-833,8	O₂ (г)	0	H₂SO₃ (р)	-537,9
MgCO₃ (к)	-1012,1	Pb²⁺ (р)	-24,4	HSO₃⁻ (р)	-527,9
MgSO₄ (к)	-1173,2	PbCrO₄ (к)	-817	SO₃²⁻ (р)	-486,8
Mn²⁺ (р)	-229,9	PbI₂ (к)	-173,6	H₂SO₄ (ж)	-690,3
MnO₂ (к)	-466,7	PbS (к)	-98,8	HSO₄⁻ (р)	-757,0
MnO₄⁻ (р)	-445,3	PbSO₄ (к)	-813,7	SO₄²⁻ (р)	-745,7
NH₃ (г)	-16,7	H₂S (г)	-33,8	Sr²⁺ (р)	-563,9
NH₃·H₂O (р)	-264,0	H₂S (р)	-28,1	Sr(OH)₂ (к)	-876,1

Список литературы

1. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1988, 2005.
2. *Карпетьянц М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981, 1992, 2000.
3. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Издат. центр «Академия», 2004.
4. *Угай Я. А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1997, 2000.
5. *Джонсон Д.* Термодинамические аспекты неорганической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
6. *Кукушкин Ю. Н.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985.
7. *Зайцев О. С.* Задачи, упражнения и вопросы по химии: Учебн. пособие для вузов. М.: Химия, 1996.
8. *Пузаков С. А., Попков В. А., Филиппова А. А.* Сборник задач и упражнений по общей химии: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 2007.
9. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономарёвой. СПб.: «Иван Фёдоров», 2003.
10. *Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Под ред. Р. А. Лидина. М.: Химия, 1987.
11. *Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л.* Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 2000. М.: КолосС, 2003.
12. *Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л., Цветков А. А.* Основы номенклатуры неорганических веществ. М.: Химия, 1983.
13. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

Учебное издание

Валерий Николаевич Пророков
Наталья Александровна Литова

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ТЕОРИЯ • ЗАДАЧИ • ЭКСПЕРИМЕНТ

Под редакцией В. Н. Пророкова

2-е издание,
переработанное и дополненное

Редактор *О. А. Соловьёва*
Оформление обложки: *Н. В. Пророкова*

Подписано в печать 24.12.2008. Формат 60 × 84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ.л. 6,05. Уч.-изд.л. 6,71. Тираж 150 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический
университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и
финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7