

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
Донбасская государственная машиностроительная академия

А.П.АВДЕЕНКО, Н.И.ЕВГРАФОВА

**СБОРНИК ЗАДАЧ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Одобрено Министерством образования и науки Украины
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений
направления 0904 «Металлургия»

Краматорск ДГМА 2004

ББК 24.1
УДК 546
А-18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.В.Харченко, д.х.н., профессор кафедры органической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

К.С.Бурмистров, д.х.н., профессор кафедры физической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

А.Е.Поляков, к.х.н., доцент кафедры химии и ОТ (Донбасская государственная машиностроительная академия)

Авдеенко А.П.

А-18. Сборник задач по неорганической химии / А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова. – Краматорск: ДГМА, 2004. – 256 с.

ISBN 5-7763-2681-8

Сборник задач содержит перечень терминов, используемых в курсе химии, их условные обозначения и единицы измерения. Приведены типовые задачи и упражнения с решениями по каждой теме. Задачи расположены в определенной последовательности, облегчающей их решение. Применен формульный подход к выбору метода решения химических задач. Включает разделы с обзором свойств d-элементов, p-элементов, комплексных соединений, разделы с элементами аналитической и органической химии. Предназначен для студентов металлургических специальностей дневной и заочной форм обучения. Содержит также раздел с задачами повышенной сложности для студентов, готовящихся к олимпиадам по химии.

ОДОБРЕНО

Министерством образования и науки Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Письмо № 14/18.2-69 от 13.01.2003

ISBN 5-7763-2681-8

РЕКОМЕНДОВАНО

ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии
Протокол № 2 от 31/X-2002

© А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова, 2004.

© ДГМА, 2004.

Термины, условные обозначения

Термин	Буквенное обозначение	Единицы измерения, используемые в химии
1	2	3
1. Основные понятия и законы химии. Расчеты по химической формуле, по уравнению химической реакции, по газовым законам		
Абсолютная масса химического элемента или молекулы вещества X	$m_{(X)}$	кг, г
Атомная единица массы	а.е.м.	кг, г
Валентность элемента X	V_X	-
Выход по реакции: теоретический практический	R_p $R_{p, \text{теор}}$ $R_{p, \text{пр}}$	доля единицы, %
Газовая постоянная	R	Дж/(моль·К), атм·л/(моль·К), мм рт.ст.·мл/(моль·К)
Давление	p	Па, атм, мм рт.ст.
Масса вещества X	m_X	кг, г, мг
Молярная масса вещества X	M_X	кг/моль, г/моль
Молярный объем	V_M	м ³ /моль, л/моль
Относительная атомная масса элемента X	$A_{r, X}$	-
Относительная молекулярная масса молекулы вещества X	$M_{r, X}$	-
Относительная плотность газа X по газу Y	$D_{y, X}^X$	-
Объем	V	м ³ , л, мл
Плотность	ρ	кг/м ³ , г/л, г/см ³ , г/мл
Скорость света	c	км/с, м/с
Содержание элемента X в химическом соединении	$\omega_{X(\% X)}$	доля единицы, %
Температура по шкале Цельсия	t °C	°C
Температура по шкале Кельвина (абсолютная температура)	T	K
Число Авогадро	N_A	моль ⁻¹
Число: молекул вещества X атомов элемента X	$n_{\text{мол}, X}$ $n_{\text{ат}, X}$	- -
Число молей (число молярных масс) вещества X	$n_{M, X} (v_X)$	МОЛЬ

Продолжение табл.1

1	2	3
Число эквивалентов (число эквивалентных масс) вещества X	$n_{\text{Э}_X}$	Моль
Эквивалентная масса вещества X или элемента X	Э_X	кг/моль, г/моль
Энергия	E	Дж(кДж), кал(ккал), эВ
Дополнительная информация к химическому элементу X: а – заряд ядра (число протонов); в – массовое число (сумма протонов и нейтронов); с – заряд частиц (может принимать значения n+, o, n-); d – индекс, количество атомов в молекуле; е – степень окисления (может принимать значения +n, o, -n)	${}^{\text{в}}_a\text{X}^{\text{с}}_d$	- - - - -
Общая формула химического соединения: В,С,Д – символы химических элементов; i, j, k – индексы	$\text{В}_i\text{С}_j\text{Д}_k$	- -
Общее выражение уравнения химической реакции: А,В,С,Д – формулы химических соединений (А,В – исходные вещества или реактивы; С,Д – продукты реакции); а, b, c, d – стехиометрические коэффициенты (число молекул вещества в уравнении реакции)	$a\text{A}+b\text{B} \rightarrow c\text{C}+d\text{D}$	- -
2. Строение атома. Периодический закон. Химическая связь		
Боровский радиус орбиты	$a_0(r_1)$	м, нм, Å
Волновое число	σ	м^{-1} , см^{-1}
Гибридная атомная орбиталь	q	-
Дипольный момент (электрический момент диполя)	μ	Кл·м, D
Длина волны электромагнитных колебаний	λ	м, см, мк, Å
Длина диполя	l_μ	м, нм, Å
Длина связей X-У	l_{X-Y}	м, нм, Å

Продолжение табл.1

1	2	3
Заряд	q	Кл, ед.зар. CGSE, э.э.з
Заряд электрона	q _e	Кл, ед.зар. CGSE
Ионизационный потенциал элемента X	E _{i,X}	эВ
Квантовые числа:		
главное	n	-
орбитальное (азимутальное)	l	-
магнитное	m _l	-
спиновое	m _s	-
Ковалентный радиус атома X	r _{a,X}	м, нм, Å
Количество движения, импульс	P	кг·м/с, г·см/с
Константа Ридберга	R _∞	м ⁻¹ , см ⁻¹
Координационное число	к.ч.	-
Кратность связи	K _{св}	-
Константа Планка	h	Дж·с
Максимальное число электронов на энергетическом уровне	Σ _{max,e}	-
Период колебаний	T	с
Скорость	V	м/с, км/с
Типы атомных орбиталей	s, p, d, f	-
Типы молекулярных орбиталей	σ, π, δ	-
Фундаментальные элементарные частицы:		
нейтрон	n	-
протон	p	-
электрон	e	-
Частота электромагнитных колебаний	ν	с ⁻¹
Электроотрицательность элемента X	ЭО _X	-
Энергия ионизации элемента X	E _{i,X}	кДж/моль, ккал/моль
Энергия связи X-У	E _{X-У}	кДж/моль, ккал/моль
Энергия сродства к электрону элемента X	E _{ср,X}	кДж/моль, ккал/моль
Эффективный заряд	δ	э.э.з.
3. Термохимия. Термодинамика. Химическая кинетика и равновесие		
Внутренняя энергия	U	кДж, ккал
Изменение внутренней энергии	ΔU	кДж, ккал
Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса)	G	кДж, ккал
Энергия Гиббса образования вещества X	ΔG _X	кДж/моль, ккал/моль
Стандартная энергия Гиббса образования вещества X	ΔG ⁰ _{298,X}	кДж/моль, ккал/моль

Продолжение табл.1

1	2	3
Энергия Гиббса реакции	ΔG_P	кДж, ккал
Стандартная энергия Гиббса реакции	$\Delta G^0_{298,P}$	кДж, ккал
Константы равновесия: при постоянном объеме (для равновесных концентраций) при постоянном давлении (для равновесных парциальных давлений)	K K_C K_P	- - -
Константа скорости реакции: прямой обратной	k $k_{пр}$ $k_{обр}$	- - -
Работа	A	кДж, ккал
Скорость реакции	ν	моль/л·с и др.
Температурный коэффициент скорости реакции	γ	-
Энергия активации	$E_{акт}$	кДж/моль, ккал/моль
Энтальпия	H	кДж, ккал
Энтальпия образования вещества X	ΔH_X	кДж/моль, ккал/моль
Стандартная энтальпия образования вещества X	$H^0_{298,X}$	кДж/моль, ккал/моль
Энтальпия сгорания вещества X	$H_{сг,X}$	кДж/моль, ккал/моль
Стандартная энтальпия сгорания вещества X	$H^0_{298,сг,X}$	кДж/моль, ккал/моль
Энтальпия химической реакции	ΔH_P	кДж, ккал
Стандартная энтальпия химической реакции	$\Delta H^0_{298,P}$	кДж, ккал
Термохимическая теплота реакции	Q	кДж, ккал
Термодинамическая теплота реакции: в изобарном процессе в изохорном процессе	q q_P q_V	кДж, ккал кДж, ккал кДж, ккал
Энтропия	S	Дж/К, кал/К
Энтропия вещества X	S_X	Дж/(моль·К), кал/(моль·К)
Стандартная энтропия вещества X	$S^0_{298,X}$	Дж/(моль·К), кал/(моль·К)
Энтропия химической реакции	$S^0_{298,P}$	Дж/К, кал/К
4. Растворы неэлектролитов		
Криоскопическая постоянная	K_K	-
Масса растворенного вещества	$m_{в-во}$	кг, г
Масса растворителя	$m_{р-ль}$	кг, г

Продолжение табл.1

1	2	3
Масса раствора	m_{p-p}	кг, г
Моляльная концентрация вещества X (У моляльный раствор = У м раствор)	$C_{m,X}$	моль/1000 г р-ля
Мольная доля вещества X	N_X	доля единицы
Молярная концентрация вещества X (У молярный раствор = У м раствор)	C_X или [X]	моль/л
Нормальная концентрация вещества X (У нормальный раствор = У н раствор)	$C_{н,X}$	моль/л
Осмотическое давление	$P_{осм}$	Па, атм, мм рт.ст.
Процентная концентрация вещества X или массовая доля вещества X (У процентный раствор = У % р-р)	$C \%$	%
Размер дисперсных частиц	a	м, см, мм, Å
Растворимость вещества X в граммах на 100 г растворителя при температуре $t^{\circ}C$	$R_X^{t^{\circ}C}$	г/100 г р-ля
Растворимость вещества X в граммах в 1 л раствора	$R_{m,X}$	г/л
Растворимость вещества X в молях в 1 л раствора	$R_{M,X}$	моль/л
Степень дисперсности	D	m^{-1}, cm^{-1}
Титр раствора	T	г/мл
Энтальпия растворения	$\Delta H_{раств}$	кДж/моль, ккал/моль
Энтальпия кристаллической решетки	$\Delta H_{реш}$	кДж/моль, ккал/моль
Энтальпия сольватации	$\Delta H_{сольв}$	кДж/моль, ккал/моль
Энтальпия гидратации	$\Delta H_{гидр}$	кДж/моль, ккал/моль
Эбуллиоскопическая постоянная	$K_{\text{Э}}$	-
5. Растворы электролитов. рН. Гидролиз солей. Произведение растворимости		
Активность (активная концентрация)	a	моль/л
Водородный показатель	рН	-
Гидроксильный показатель	рОН	-
Изотонический коэффициент	i	-
Ионное произведение воды	K_{H_2O}	-
Константа гидролиза вещества X	$K_{h,X}$	-
Константа диссоциации вещества X	$K_{д,X}$	-
Константа нестойкости комплексного соединения X	$K_{нест,X}$	-
Коэффициент активности	f	-
Произведение растворимости вещества X	PP_X	-

Продолжение табл.1

1	2	3
Степень гидролиза	h	доля единицы, %
Степень диссоциации	α	доля единицы, %
Общий вид уравнения электролитической диссоциации: K^{j+} - катион; A^{i-} - анион	$K_i A_j \rightleftharpoons iK^{j+} + jA^{i-}$	-
Общий вид равновесия насыщенных растворов малорастворимых веществ	$K_i A_j \rightleftharpoons iK^{j+} + jA^{i-}$ осадок раствор	-
6. Окисление-восстановление. Гальванические элементы. Электролиз. Коррозия		
Восстановленная форма вещества	Red	-
Окисленная форма вещества	Ox	-
Время	τ	с, мин, ч
Выход по току	R_i	%, доля единицы
Депольризатор	D	-
Константа Фарадея	F	Кл/моль
Напряжение разложения:	$U_{\text{разл}}$	В
теоретические	$U_{\text{разл, теор}}$	В
реальное, практическое	$U_{\text{разл, пр}}$	В
Перенапряжение выделения вещества X на электроде из материала Y	η_X^y	В
Потенциал разложения на катоде:		
теоретический	$E_{\text{разл. теор}}^K$	В
реальный, практический	$E_{\text{разл. пр}}^K$	В
Потенциал разложения на аноде:		
теоретический	$E_{\text{разл. теор}}^A$	В
реальный, практический	$E_{\text{разл. пр}}^A$	В
Сила тока	I	А
Степень окисления	CO	-
Число электронов, участвующих в электродной реакции	n	-
Электродный потенциал (редокс-потенциал) гальванической пары Ox/Red	$E_{\text{Ox/Red}}$	В
Стандартный электродный потенциал (редокс-потенциал) гальванической пары Ox/Red	$E^0_{\text{Ox/Red}}$	В

Окончание табл.1

1	2	3
Электродвижущая сила	ЭДС	В
Общая форма записи электродной (редокс-) полуреакции	$Ox + ne \rightleftharpoons Red$	-
Общая форма записи гальванического элемента и происходящих электродных процессов на аноде и на катоде	\ominus $Red_1/Ox_1//Ox_2/Red_2$ \oplus ((A) $Red_1 - ne \rightarrow Ox_1$ (K) $Ox_2 + ne \rightarrow Red_2$	-
Общая форма записи электродных процессов при электрохимической коррозии: Me – металл D – деполяризатор	(A) $Me^0 - ne \rightarrow Me^{n+}$ (K) $D + ne \rightarrow D^{n-}$	-

Таблица 2

Числовые значения некоторых констант

Константа	Обозначение	Числовое значение
Абсолютная температура плавления льда	$T_{пл, H_2O}$	273,15 К
Атомная единица массы	а.е.м.	1 а.е.м = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг
Боровский радиус	a_0	$5,29167 \cdot 10^{-11}$ м
Заряд электрона	q_e	$1,6021 \cdot 10^{-19}$ Кл
Ионное произведение воды при 20°C	K_{H_2O}	10^{-14}
Константа диссоциации воды при 20°C	$K_{д, H_2O}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Константа Планка	h	$6,6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Константа Ридбергера	R_∞	$1,097373 \cdot 10^7$ м ⁻¹
Константа Фарадея	F	96486,7 Кл·моль ⁻¹
Масса покоя электрона	m_e	$9,1096 \cdot 10^{-31}$ кг $5,48593 \cdot 10^{-4}$ а.е.м.
Молярный объем при нормальных условиях	V_M	22,4135 л·моль ⁻¹ = $22,4135 \cdot 10^{-3}$ м ³ ·моль ⁻¹
Скорость света в вакууме	c	$2,9979 \cdot 10^8$ м·с ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	R	8,31434 Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Число Авогадро	N_A	$6,022169 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹

Перевод единиц разных систем в единицы СИ

1 атм = 760 мм рт.ст. = 101325 Па

1 эВ (электрон-вольт) = 23,6 ккал·моль⁻¹ = 96,483 кДж·моль⁻¹

1 ккал = 4,184 кДж; 1 кДж = 0,239 ккал

$$1 \text{ Кл} = 3 \cdot 10^{11} \text{ эл.ст.ед. CGSE}; 1 \text{ э.э.з} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$1 \text{ Д (дебай)} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

$$1 \text{ м} = 10^{10} \text{ \AA}$$

Преобразование некоторых кратных и дольных единиц

$$1 \text{ м} = 10^{-3} \text{ км} = 10^2 \text{ см} = 10^3 \text{ мм} = 10^6 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{12} \text{ пм}$$

$$1 \text{ кг} = 10^{-3} \text{ т} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг} = 10^9 \text{ мкг}$$

$$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3 (10^3 \text{ л}) = 10^6 \text{ см}^3 (10^6 \text{ мл})$$

Греческий алфавит

$\text{A}\alpha$ – альфа, $\text{B}\beta$ – бета, $\text{Г}\gamma$ – гамма, $\Delta\delta$ – дельта, $\text{E}\epsilon$ – эpsilon,
 $\text{Z}\zeta$ – дзета, $\text{H}\eta$ – эта, $\Theta\theta$ – тета, $\text{I}\iota$ – йота, $\text{K}\kappa$ – каппа,
 $\text{L}\lambda$ – лямбда, $\text{M}\mu$ – мю, $\text{N}\nu$ – ню, $\text{Ξ}\xi$ – кси, $\text{O}\omicron$ – омикрон,
 $\text{П}\pi$ – пи, $\text{P}\rho$ – ро, $\Sigma\sigma$ – сигма, $\text{T}\tau$ – тау, $\text{Y}\upsilon$ – ипсилон,
 $\text{Ф}\phi$ – фи, $\text{X}\chi$ – хи, $\Psi\psi$ – пси, $\Omega\omega$ – омега

Таблица 3

Таблица растворимости некоторых солей и оснований

Анион	К а т и о н									
	NH_4^+	K^+	Na^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
OH^-	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	Н	Н	Н
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	М	Р	-	-	Н	-
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	-	Н	-
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р
PO_4^{3-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	-	Н	Н
SiO_3^{2-}	-	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р

Продолжение таблицы 3

Анион	К а т и о н								
	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺
1	12	13	14	15	16	17	18	19	20
OH ⁻	Н	Н	%	%	%	%	Н	Н	Н
Cl ⁻	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	%	Р
S ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	%
SO ₄ ²⁻	Р	Р	М	М	Р	Р	Р	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	%
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Н	%	%	%	Н	%	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	%
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р

Примечание. Используются следующие условные обозначения:

Р – растворим;

М – малорастворим;

Н – нерастворим;

% – не существует или разлагается водой.

1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Классификация неорганических веществ (рис.1)

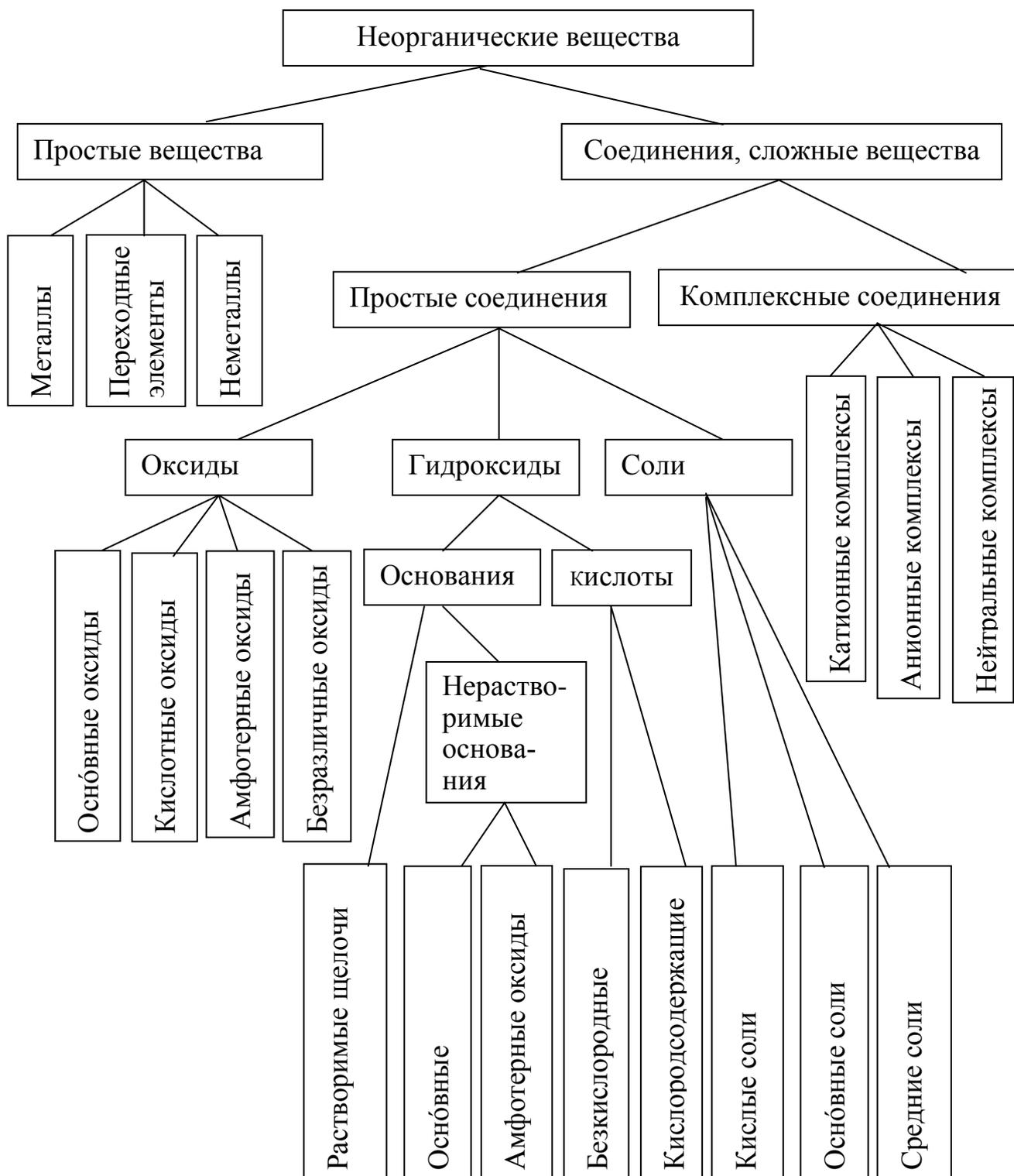
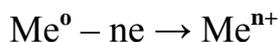


Рис.1. Классификация неорганических веществ

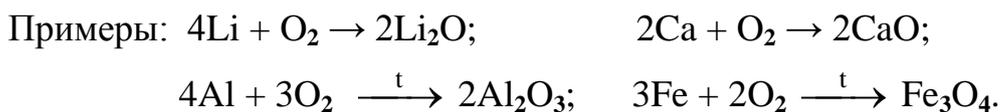
1.2. Металлы. Краткие теоретические сведения

Металлами называются химические элементы и их простые вещества, обладающие металлическими свойствами. Физические свойства металлов – металлический блеск, сравнительно высокие тепло- и электропроводность и пластичность. Химические свойства металлов – их восстановительная способность:



а) Действие кислорода на металлы

При обычных условиях взаимодействуют с кислородом активные щелочные и щелочно-земельные металлы, металлы, стоящие в ряду напряжений до Cu включительно. Остальные малоактивные металлы, стоящие в конце ряда напряжений, с кислородом не взаимодействуют. Чаще всего образуется основной оксид.



Рекомендуем далее написать несколько примеров самостоятельно и запомнить общую схему.

б) Действие неметаллов на металлы

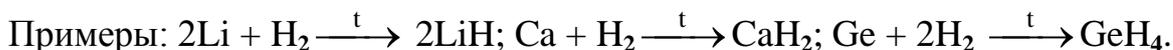
В большинстве случаев металлы взаимодействуют в тех или иных условиях с неметаллами, чаще всего с образованием соли по схеме:



Рекомендуем написать несколько примеров самостоятельно и запомнить общую схему.

в) Действие водорода на металлы

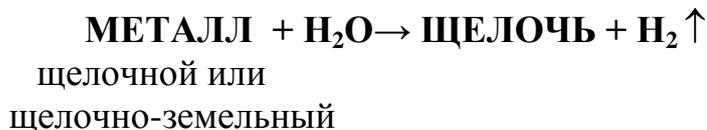
Многие металлы, в том числе щелочные и щелочно-земельные взаимодействуют при нагревании с водородом и образуют гидриды металлов по схеме:



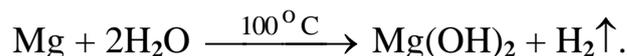
Рекомендуем написать несколько примеров самостоятельно и запомнить общую схему.

г) Действие воды на металлы

Щелочные и щелочно-земельные металлы взаимодействуют с водой при обычных условиях или в случае Mg при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ по схеме:



Примеры: $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2 \uparrow$; $\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$;

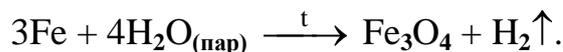


Рекомендуем написать несколько примеров самостоятельно и запомнить общую схему.

Менее активные металлы, стоящие в ряду напряжений до олова включительно, реагируют с водяным паром при высоких температурах по схеме:



Примеры: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} \xrightarrow{t} \text{ZnO} + \text{H}_2 \uparrow$;



Рекомендуем написать несколько примеров самостоятельно и запомнить общую схему.

Остальные малоактивные металлы с водой не реагируют:



д) Действие кислот типа HCl и H₂SO_{4разб} на металлы

Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, реагируют с обычными кислотами типа HCl, H₂SO_{4разб} по схеме:

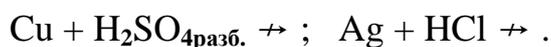


Примеры: $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$; $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$;



Рекомендуем написать несколько примеров самостоятельно и запомнить общую схему.

Металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, с вышеуказанными кислотами не реагируют:



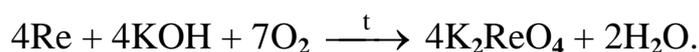
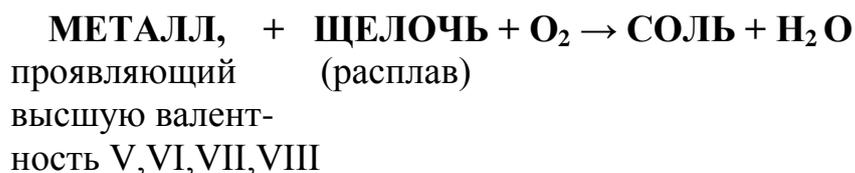
е) Действие щелочей на металлы

Типичные металлы не взаимодействуют с водными растворами щелочей. Водные растворы щелочей действуют только лишь на нетипичные металлы, оксиды которых проявляют амфотерные свойства, на такие как Be, Zn, Al, Ga и др., по схеме:



Рекомендуем написать несколько примеров самостоятельно и запомнить общую схему.

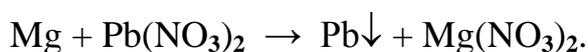
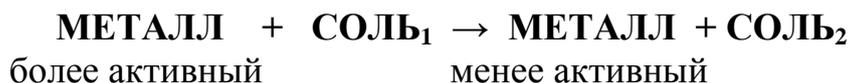
С расплавами щелочей в присутствии окислителя (например, кислорода воздуха) со щелочами реагируют многие металлы, проявляющие высшую валентность V, VI, VII и VIII по схеме:



Рекомендуем написать несколько примеров самостоятельно и запомнить общую схему.

ж) Действие растворов солей на металлы

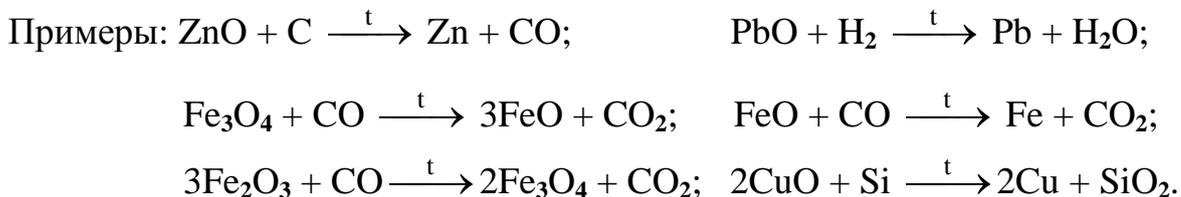
Более активные металлы согласно ряду напряжений вытесняют менее активный металл из его соли:



Рекомендуем написать несколько примеров самостоятельно и запомнить общую схему.

Получают металлы:

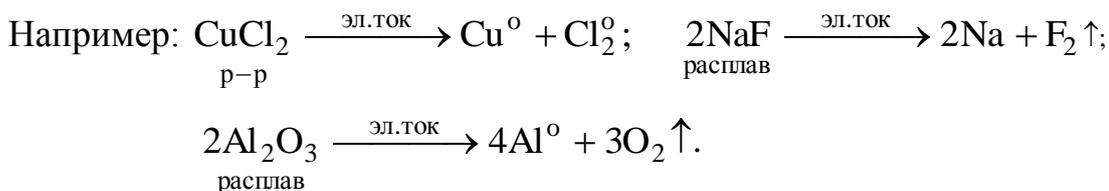
- 1) Действием при высокой температуре на оксиды восстановителей, таких как C, CO, H₂, Si, B, по схеме:



Рекомендуем написать несколько примеров самостоятельно и запомнить общую схему.

- 2) Электролизом расплавов и растворов.

Электролизом растворов солей получают все металлы, кроме щелочных, щелочно-земельных и алюминия, последние получают электролизом расплавов их солей или оксидов.



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров.

- 3) Действием более активного металла на водный раствор соли (см. п. ж «Действие растворов солей на металлы», подразд. 1.2 «Металлы. Краткие теоретические сведения»).

Основные химические свойства металлов сведены в таблице 4.

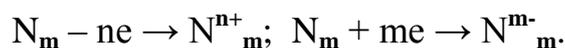
1.3. Неметаллы. Краткие теоретические сведения

К неметаллам относятся химические элементы и их простые вещества, обладающие неметаллическими свойствами. Физические свойства неметаллов – отсутствие металлического блеска, низкие тепло- и электропроводность, хрупкость. Химические неметаллические свойства неметаллов – их способность быть как восстановителями (кроме фтора), так и окислителями:

Таблица 4

Химические свойства металлов

Ряд напряжений	Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Ti	Mn	Cr	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Bi	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
$E^{\circ}_{298}, \text{В}$	-3,04	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,37	-1,66	-1,63	-1,18	-0,91	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0,0	+0,22	+0,34	+0,80	+0,85	+1,19	+1,50
Окислительно-восстановительные свойства	<p style="text-align: center;">← Восстановительные свойства атомов увеличиваются</p> <p style="text-align: center;">Окислительные свойства ионов увеличиваются →</p>																						
Взаимодействие с кислородом	При обычных условиях					При высоких температурах												Не реагируют					
Взаимодействие с водой	При обычных условиях					При высоких температурах										Не реагируют							
Взаимодействие с обычными кислотами типа HCl и разб. H ₂ SO ₄	При обычных условиях с выделением водорода															Не реагируют							
Взаимодействие со щелочами	Только металлы, чьи низшие оксиды амфотерны (Al, Zn, Sn, Be, Ga)															Не реагируют							
Взаимодействие с солями	Металлы, стоящие в ряду напряжений левее, вытесняют металлы, стоящие в ряду напряжений правее, из растворов их солей																						
Нахождение в природе	Встречаются только в виде соединений																		Встречаются как в свободном виде, так и в виде соединений				
Получение в промышленности	Электролиз расплавов								Электролиз растворов солей														



К неметаллам относятся В, С, Si, N, P, O, S, Se, H, F, Cl, Br, I.

а) Действие кислорода на неметаллы

Неметаллы, кроме галогенов, взаимодействуют с кислородом в определенных условиях (t, кат) по схеме:

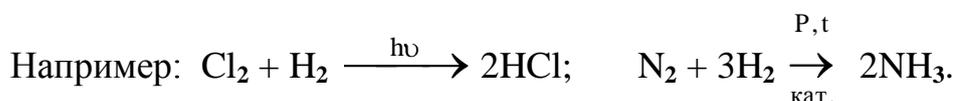


Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

б) Действие металлов на неметаллы (см. подразд. 1.2 «Металлы», п.б «Действие неметаллов на металлы»).

в) Действие водорода на неметаллы

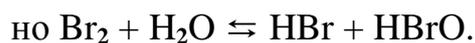
Неметаллы, кроме В, Si, в определенных условиях непосредственно взаимодействуют с водородом, образуя гидриды неметаллов по схеме:



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

г) Действие воды на неметаллы

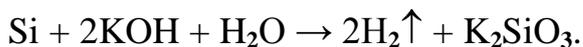
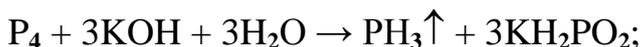
С водой взаимодействуют лишь некоторые галогены:



д) Действие щелочей на металлы

Продукты реакции зависят от природы неметалла, например:

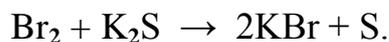
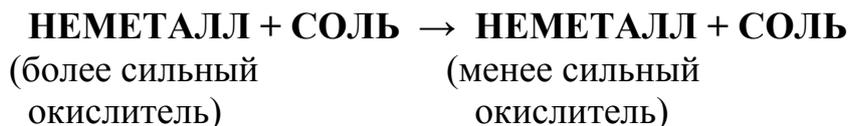




Неметаллы O_2 , N_2 и C не взаимодействуют со щелочами.

е) Действие растворов солей на неметаллы

Неметалл, являющийся более сильным окислителем, вытесняет неметалл – менее сильный окислитель – из его соли:



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

ж) Разбавленные кислоты на неметаллы не действуют.

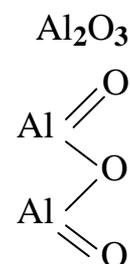
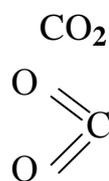
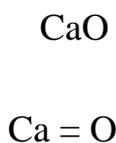
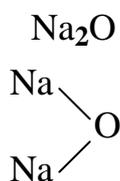
Между самими неметаллами существует ряд взаимодействий, которые здесь не рассматриваются.

1.4. Оксиды. Краткие теоретические сведения

Оксидами называются соединения, состоящие из двух элементов, один из которых кислород.

Общая формула оксида – $\text{Э}_x\text{O}_y$.

В оксидах атомы кислорода соединяются непосредственно с атомами другого элемента. Примеры графических формул:



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров графических формул.

Номенклатура оксидов. Название оксида состоит из слова оксид плюс название элемента плюс в скобках римскими цифрами валентность элемента, например:

CO – оксид углерода (II),
CO₂ – оксид углерода (IV),
Fe₂O₃ – оксид железа (III),
FeO – оксид железа (II),
Na₂O – оксид натрия.

В последнем случае валентность элемента не ставится, т.к. Na проявляет только валентность I. Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров.

Классификация оксидов. Оксиды подразделяются на основные, кислотные, амфотерные и безразличные (см. рис.1).

К основным оксидам относятся оксиды типичных металлов с низкой валентностью I и II.

Например: Na₂O, CaO, Cu₂O, FeO.

К кислотным оксидам относятся все оксиды неметаллов, а также оксиды металлов с высокой валентностью V, VI, VII и VIII.

Например: CO₂, P₂O₅, SO₂, V₂O₅, CrO₃, Mn₂O₇.

Кислотные оксиды называют еще ангидридами.

К амфотерным оксидам относятся оксиды металлов со слабо выраженными металлическими свойствами. В каждом периоде такой металл находится перед переходными элементами.

Например: BeO, ZnO, Al₂O₃, SnO, Ga₂O₃.

Все вышеперечисленные оксиды называются солеобразующими.

Существует также небольшая группа безразличных или индифферентных оксидов: CO, N₂O, NO, SiO.

Рекомендуем далее самостоятельно привести по несколько примеров основных, кислотных и амфотерных оксидов.

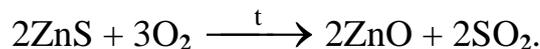
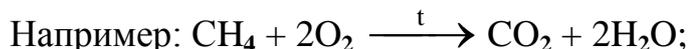
Способы получения оксидов

Получают оксиды различными способами, из которых важнейшими являются следующие:

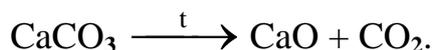
а) Горение и окисление простых веществ.



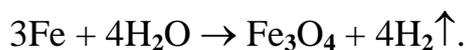
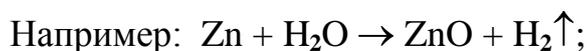
б) Горение и окисление сложных веществ.



в) Разложение некоторых сложных кислородсодержащих веществ (нерастворимых оснований, кислот, солей) при нагревании.



г) Взаимодействие металлов с водой при нагревании.

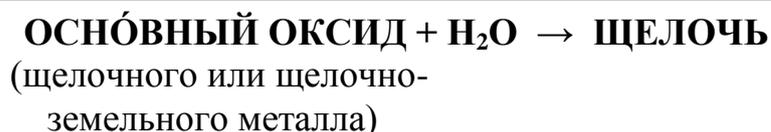


Рекомендуем самостоятельно привести по несколько примеров получения оксидов различными способами.

Химические свойства основных оксидов

а) Взаимодействие с водой

С водой взаимодействуют только оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов по схеме:



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

б) Взаимодействие с кислотными оксидами

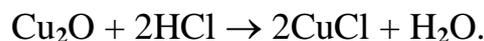
Реакция протекает по схеме:



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

в) Взаимодействие с кислотами

Реакция протекает по схеме:

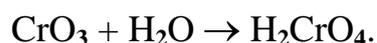


Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

Химические свойства кислотных оксидов

а) Взаимодействие с водой

С водой взаимодействует подавляющее большинство кислотных оксидов (не взаимодействует SiO_2) с образованием кислородсодержащей кислоты:

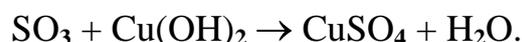


Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

б) Взаимодействие с основными оксидами (см. свойства основных оксидов).

в) Взаимодействие с основаниями

Реакция протекает по схеме:



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

Химические свойства амфотерных оксидов

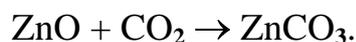
Амфотерность означает проявление двойственной природы в отношении кислотно-основных свойств. Таким образом, амфотерные оксиды должны проявлять как свойства основных оксидов, так и свойства кислотных оксидов.

а) Взаимодействие с кислотными оксидами

В данном случае амфотерный оксид ведет себя как основной. Реакция протекает по схеме:



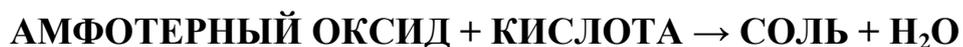
Примеры: $\text{BeO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{BeSO}_4$;



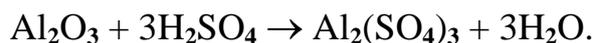
Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

б) Взаимодействие с кислотами

В этом случае амфотерный оксид также ведет себя как основной. Реакция протекает по схеме:



Примеры: $\text{SnO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$;



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

в) Взаимодействие с основными оксидами

В данном случае амфотерный оксид ведет себя как кислотный. Реакция протекает по схеме:



Примеры: $\text{ZnO} + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$; $\text{BeO} + \text{CaO} \rightarrow \text{CaBeO}_2$.

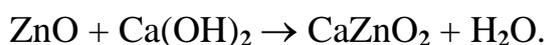
Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

г) Взаимодействие с основаниями

Амфотерный оксид ведет себя как кислотный:



Примеры: $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaGaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить

общую схему.

Безразличные оксиды по отношению как к основным соединениям, так и к кислотным остаются инертными.

1.5.Основания. Краткие теоретические сведения

Соединения оксидов с водой называют гидроксидами. Гидроксиды обладают теми же кислотно-основными свойствами, что и оксиды, из которых они произошли. Гидраты основных оксидов проявляют основные свойства, гидраты амфотерных – амфотерные, а гидраты кислотных – кислотные. Первые два вида гидратов образуют один класс соединений – оснований, а последний вид – кислот.

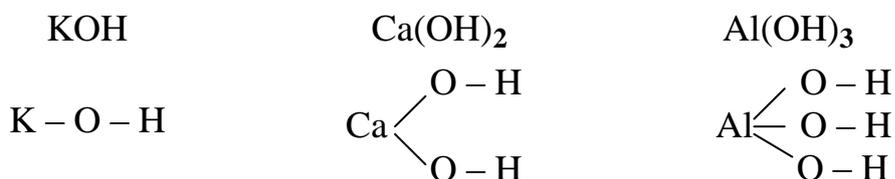
Основаниями называют гидраты основных и амфотерных оксидов. В их состав входят одна или несколько гидроксильных групп.

Общая формула основания – $Me(OH)_n$, где n – валентность металла.

Кроме того, к основаниям относится гидроксид аммония NH_4OH .

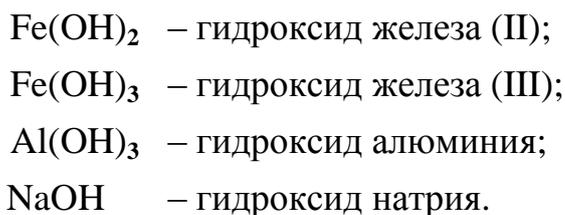
Количество гидроксильных групп в основании определяет его кислотность (основания бывают одно-, двух-, трехкислотными).

В основаниях водород с металлом связан через кислород. Примеры графических формул:



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров графических формул оснований.

Номенклатура оснований. Название основания состоит из слова гидроксид плюс название металла плюс в скобках римскими цифрами валентность элемента, например:



В последних двух случаях валентность элемента не ставится, т.к. элементы

проявляют постоянную валентность.

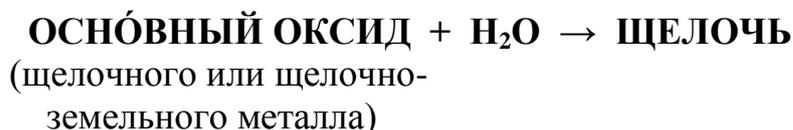
Классификация оснований. Основания подразделяются на щелочи, нерастворимые основания. В последней группе выделяются амфотерные основания.

Щелочи – это основания щелочных и щелочно-земельных металлов и NH_4OH ; все они растворимы в воде. Например: NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Остальные основания – нерастворимые основания, например: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_2$. Из нерастворимых оснований в отдельную группу выделяются амфотерные основания, которым соответствуют амфотерные оксиды, например: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

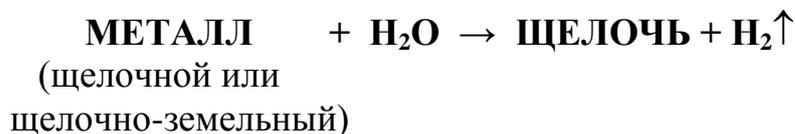
Способы получения оснований

- 1) Щелочи получают действием воды на оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов по схеме:



Например: $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$; $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$.

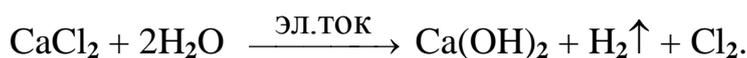
- 2) Щелочи получают также действием воды на щелочные и щелочно-земельные металлы по схеме:



Например: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$;



- 3) Еще одним важным способом получения щелочей является электролиз водных растворов солей, например:



- 4) Нерастворимые основания получают действием щелочей на соли по схеме:



Например: $\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$.

Этим же способом могут быть получены и щелочи, но обязательным условием является образование нерастворимой соли:



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров получения оснований различными способами и запомнить общие схемы.

Химические свойства

а) Электролитическая диссоциация. Щелочи подвергаются электролитической диссоциации с образованием аниона гидроксила, что обуславливает окраску индикаторов: фенолфталеина в малиновый цвет, лакмуса – в синий.



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

б) Взаимодействие с солями.

Щелочи взаимодействуют с солями с образованием нерастворимых оснований или нерастворимых солей:



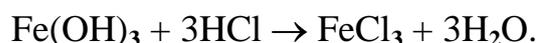
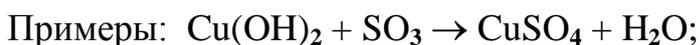
(См. «Способы получения оснований»).

в) Взаимодействие с амфотерными оксидами:



(См. подразд. 1.4 «Химические свойства амфотерных оксидов»).

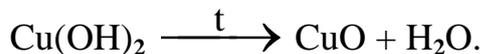
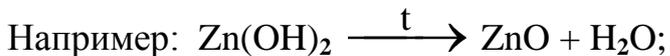
г) Все основания взаимодействуют с кислотами, с кислотными оксидами по схемам:



Рекомендуем привести по несколько примеров для обеих схем и запомнить общие схемы.

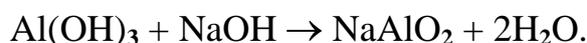
Частный случай реакции оснований с кислотами: щелочь + кислота называется реакцией нейтрализации.

д) Все нерастворимые основания при нагревании разлагаются по схеме:



Рекомендуем привести самостоятельно несколько примеров и запомнить общую схему.

е) Амфотерные основания, кроме свойств, указанных для нерастворимых оснований, проявляют кислотные свойства: взаимодействуют с основными оксидами и щелочами. Реакции протекают по следующим схемам:



Рекомендуем привести самостоятельно несколько примеров и запомнить общую схему.

1.6. Кислоты. Краткие теоретические сведения

Кислотами называются соединения, содержащие атомы водорода, способные давать катионы H^+ и замещаться атомами металлов или группами атомов (NH_4^+ , ZnOH^+ , AlOH^{2+} и т.д.).

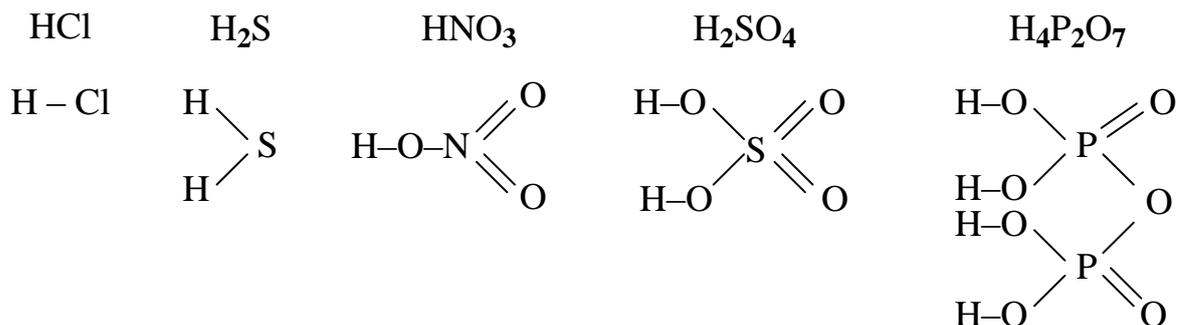
Общая формула кислоты – H_nA , где n – валентность кислотного остатка А.

По числу атомов водорода (n) определяется основность кислоты (кислоты бывают одноосновными, двух-, трех- и четырехосновными).

Рекомендуем привести примеры кислот разной основности.

В графических формулах атомы водорода, как и в основаниях, связаны с центральным атомом через кислород в кислородсодержащих кислотах, непосредственно с атомом – кислотным остатком в бескислородных кислотах,

например:



Рекомендуем привести примеры бескислородных и кислородсодержащих кислот и их графические формулы.

Номенклатура кислот. Бескислородные кислоты называются следующим образом:

HCl – хлороводородная кислота;

HBr – бромоводородная кислота;

H_2S – сероводородная кислота;

HCN – циановодородная кислота.

В название кислородсодержащих кислот входит название центрального атома с окончанием «ая», если центральный атом имеет высшую валентность. Если центральный атом имеет низшую валентность, то добавляется суффикс «ист», например:

H_2SO_4 – серная кислота;

H_2SO_3 – сернистая кислота;

H_2CO_3 – угольная кислота;

H_3PO_4 – фосфорная кислота;

H_3PO_3 – фосфористая кислота;

HVO_3 – ванадиевая кислота.

Рекомендуется дать название следующим кислотам: HI , HF , HNO_3 , HNO_2 , HMnO_4 и запомнить правила номенклатуры кислот.

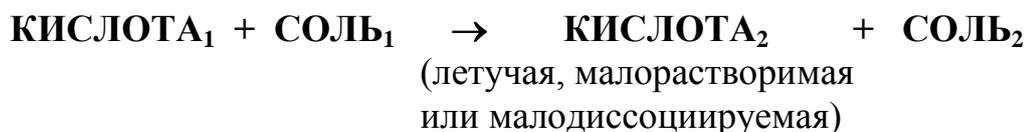
Способы получения кислот

- 1) Кислородсодержащие кислоты получают действием воды на соответствующие кислотные оксиды (ангидриды)

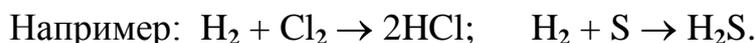


(См. свойства кислотных оксидов).

2) Кислота (кислородсодержащая или бескислородная) получается реакцией обмена между ее солью и другой кислотой, если в результате реакции образуется летучая или малорастворимая или малодиссоциируемая кислота:



3) Бескислородные кислоты получают по реакции синтеза водорода с неметаллом:



Рекомендуем самостоятельно привести по несколько примеров получения кислот разными способами и запомнить общие схемы.

Химические свойства кислот

а) Электролитическая диссоциация. Кислоты подвергаются электролитической диссоциации с образованием катиона H^+ , что обуславливает окраску индикаторов: метилоранжа – в розовый цвет, лакмуса – в красный.



Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров и запомнить общую схему.

б) Взаимодействие с металлами



(См. подраздел 1.2).

в) Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:



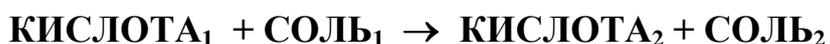
(См. подраздел 1.4).

г) Взаимодействие с основаниями:



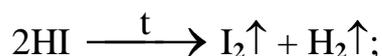
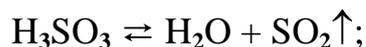
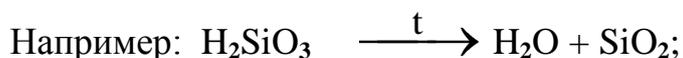
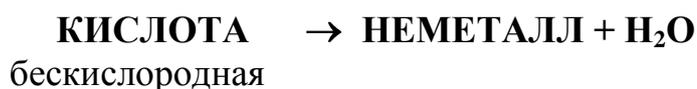
(См. подраздел 1.5).

д) Взаимодействие с солями:



(См. подраздел 1.6). Такая обменная реакция в водных растворах возможна, если в результате ее образуются осадки, летучие вещества или малодиссоциируемые вещества.

е) Разложение кислот. Некоторые кислоты разлагаются при нагревании (H_2SiO_3 , HNO_3), а некоторые – при комнатной температуре.



Рекомендуем запомнить примеры разложения кислот.

1.7. Соли. Краткие теоретические сведения

Соли – это продукты взаимодействия кислот с основаниями. Соль – это продукт замещения атомов водорода в кислороде на металл или продукт замещения гидроксильных групп в основании на кислотные остатки.

Общая формула соли – K_xA_y ,

где К – катион; А – анион.

Классификация солей. Соли подразделяются на средние (нормальные) соли, которые являются продуктами полного замещения водорода кислоты на металл и полного замещения гидроксильных групп на кислотный остаток; кислые соли, которые являются продуктами неполного замещения водорода кислоты на металл, и основные, которые являются продуктами неполного замещения гидроксильных групп на кислотный остаток.

Номенклатура средних солей. Название средней соли дается следующим образом: для кислородсодержащего кислотного остатка называется кислотный остаток с окончанием «ат» для высшей валентности центрального атома с добавлением названия катиона и с окончанием «ит» – для низшей валентности центрального атома; для бескислородного кислотного остатка – окончание «ид». Если металл проявляет переменную валентность, то ее указывают римскими цифрами в скобках.

Например: $CuSO_4$ – сульфат меди;

Na_2SO_3 – сульфит натрия;

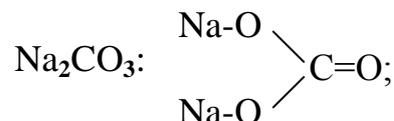
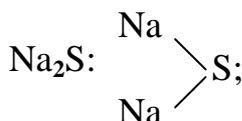
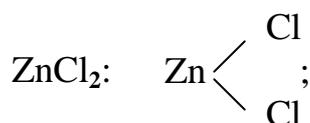
CH_3COONa – ацетат натрия;

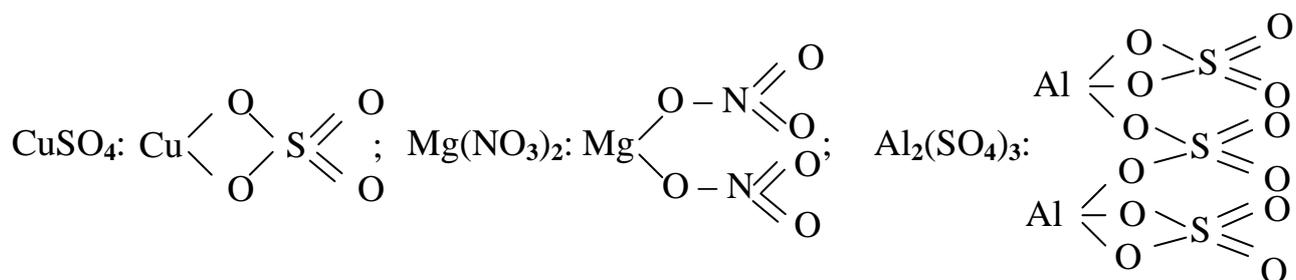
$NaBr$ – бромид натрия;

$FeCl_3$ – хлорид железа (III).

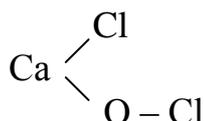
Рекомендуем самостоятельно привести несколько примеров солей и дать им название.

Приведем несколько графических формул солей. Они подобны графическим формулам кислот, в которых атомы водорода замещены на атомы металла:

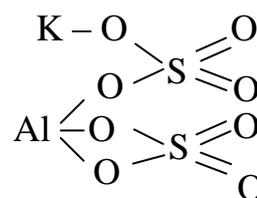
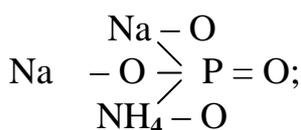
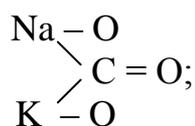




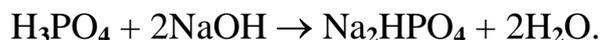
Когда атом металла в средней соли связан с двумя различными кислотными остатками, такие соли называют смешанными, например хлорная известь:



Если атомы водорода многоосновной кислоты замещены двумя различными металлами, то такую соль называют «двойной», например:



Кислые соли – это продукты неполного замещения атомов водорода в многоосновной кислоте на металл, например:



В название кислой соли добавляется перед кислотным остатком приставка гидро- или дигидро-.

Например:

NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия;

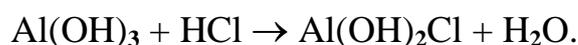
Na_2HPO_4 – гидрофосфат натрия;

KHSO_4 – гидросульфат калия;

NaHSO_3 – гидросульфит натрия;

$\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат кальция.

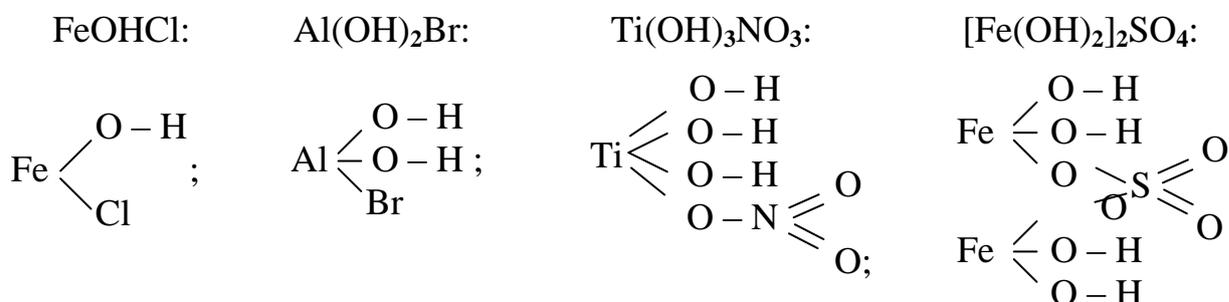
Оснóвные соли – это продукты неполного замещения гидроксильных групп в многокислотном основании, например:



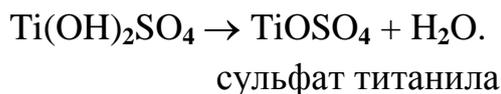
Название оснóвной соли происходит от названия средней соли с добавлением приставки гидрокси-, дигидрокси-, тригидрокси-, например:

- FeOHCl – гидроксихлорид железа (II);
 $\text{Al(OH)}_2\text{Br}$ – дигидроксибромид алюминия;
 $[\text{Fe(OH)}_2]_2\text{SO}_4$ – дигидроксисульфат железа (III);
 $\text{Ti(OH)}_3\text{NO}_3$ – тригидроксинитрат титана (IV).

Графические формулы нескольких основных солей:



Основные соли могут терять воду, образуя соединения называются оксоосолями, они также имеют основной характер, например:



Рекомендуем привести примеры кислых и основных солей, дать им название, привести графические формулы.

Получение солей. Соли получаются:

- 1) Взаимодействием металла с неметаллом:



- 2) Взаимодействием кислоты с любым основанием:



(См. подраздел 1.6).

- 3) Взаимодействием кислоты с основным или амфотерным оксидом:



(См. подразделы 1.4, 1.6).

4) Взаимодействием основных или амфотерных оксидов с кислотными оксидами:



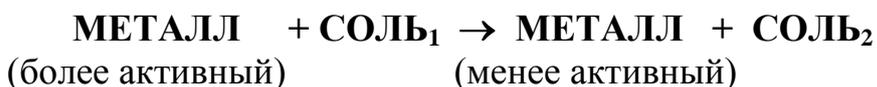
(См. подраздел 1.4).

5) Взаимодействием металла с кислотой:



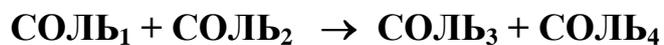
(См. подраздел 1.2).

6) Взаимодействием металла с раствором соли:

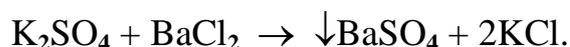
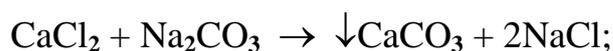


(См. подраздел 1.2).

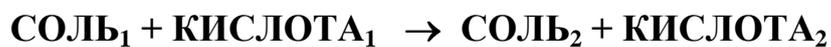
7) Взаимодействием двух солей:



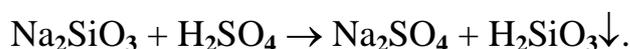
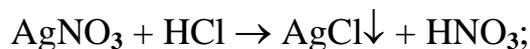
Эта реакция возможна лишь в случае образования малорастворимой соли, например:



8) Взаимодействием соли с кислотой:



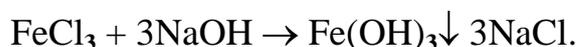
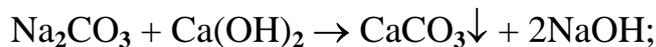
Эта реакция возможна лишь в случае образования нерастворимой соли или летучей, нерастворимой или слабодиссоциируемой кислоты, например:



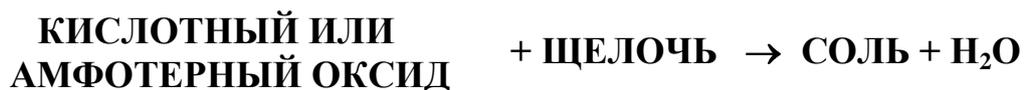
9) Взаимодействием соли со щелочью:



Эта реакция возможна лишь в случае образования нерастворимой соли или нерастворимого основания, например:



10) Взаимодействием кислотного или амфотерного оксида со щелочью:



Например: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O};$



11) Взаимодействием основного оксида с амфотерным:



(См. подраздел 1.4).

12) Взаимодействием амфотерного основания со щелочью

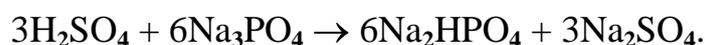


(См. подраздел 1.5).

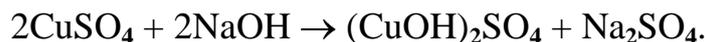
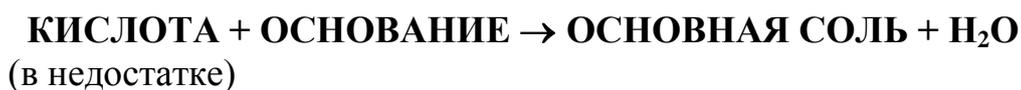
13) Кислые соли получают действием щелочи в недостатке на кислоту, или действием кислот в недостатке на нормальные соли



Например: $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{KHSO}_3 + \text{H}_2\text{O};$



14) Основные соли получают действием кислоты в недостатке на основание или действием щелочи в недостатке на нормальную соль



Рекомендуем самостоятельно привести по несколько примеров каждого способа получения солей и запомнить все общие схемы получения солей.

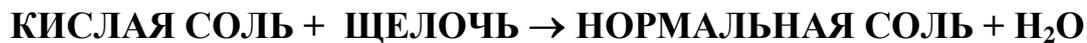
Химические свойства солей:

а) Взаимодействие солей со щелочами:



(См. подраздел 1.7).

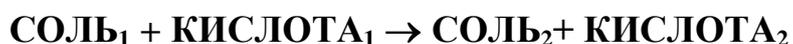
Кислые соли при взаимодействии со щелочами образуют нормальные соли:



Основные соли при взаимодействии со щелочами образуют основания:

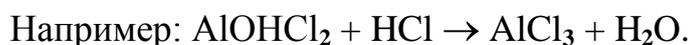


б) Взаимодействие солей с кислотами:

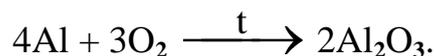


(См. подраздел 1.7).

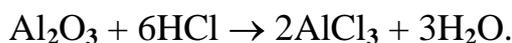
Основные соли реагируют с избытком кислоты с образованием нормальной соли



1. Известно, что металлы окисляются кислородом воздуха, для алюминия эта реакция протекает при нагревании:



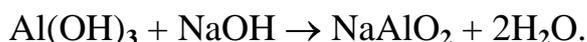
2. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами:



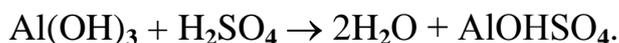
3. При действии щелочи на соль образуется нерастворимое основание, в данном случае оно амфотерное:



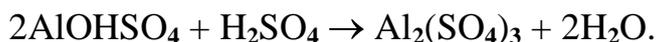
4. Амфотерные основания реагируют со щелочами, образуя соль:



5. Многокислотные основания, взаимодействуя с недостатком кислоты, образуют основные соли:



6. Основные соли при действии на них избытка кислоты переходят в нормальные соли:



1.9. Типовые задачи с решениями по классам неорганических соединений

1.9.1. Типовые задачи с решениями по оксидам

Задача № 1. Назвать следующие оксиды: CaO , FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CrO_3 , SO_2 , SO_3 .

Решение. CaO – оксид кальция; CrO_3 – оксид хрома (VI);
 FeO – оксид железа (II); SO_2 – оксид серы (IV);
 Fe_2O_3 – оксид железа (III); SO_3 – оксид серы (VI).
 Cr_2O_3 – оксид хрома (III);

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 2. Найти эмпирические формулы следующих оксидов: оксид марганца (IV), оксид ванадия (V), оксид фосфора (V). К какой группе оксидов относится каждый из них ?

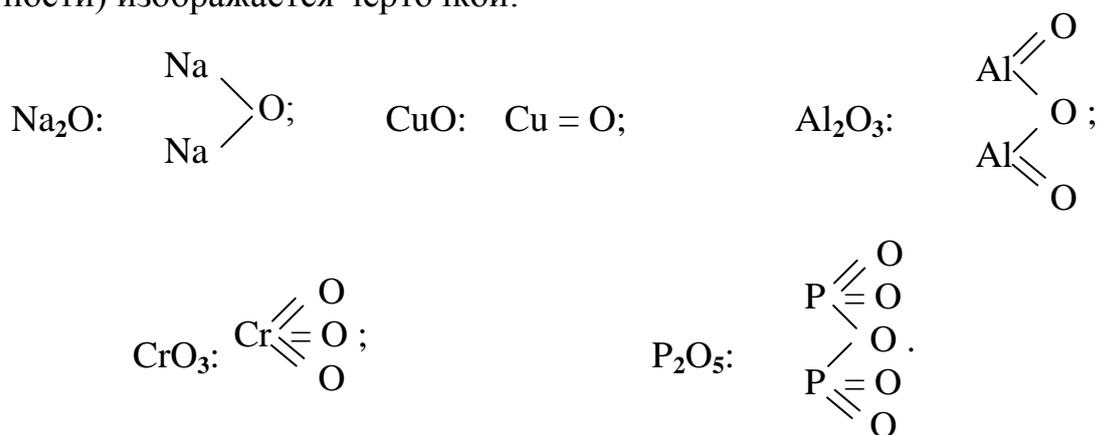
Решение. Оксид марганца (IV) – MnO_2 – амфотерный;
 оксид ванадия (V) – V_2O_5 – кислотный;
 оксид фосфора (V) – P_2O_5 – кислотный.

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 3. Привести графические формулы следующих оксидов:

Na_2O , CuO , Al_2O_3 , CrO_3 , P_2O_5 .

Решение. Графическая формула показывает порядок, в котором атомы соединены в молекуле. В графической формуле единица химической связи (валентности) изображается черточкой:



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 4. К каким типам относятся следующие оксиды: Mn_2O_7 , P_2O_5 , CrO , CrO_3 , Cr_2O_3 , ZnO , K_2O , CaO , Al_2O_3 , SO_2 , SO_3 ?

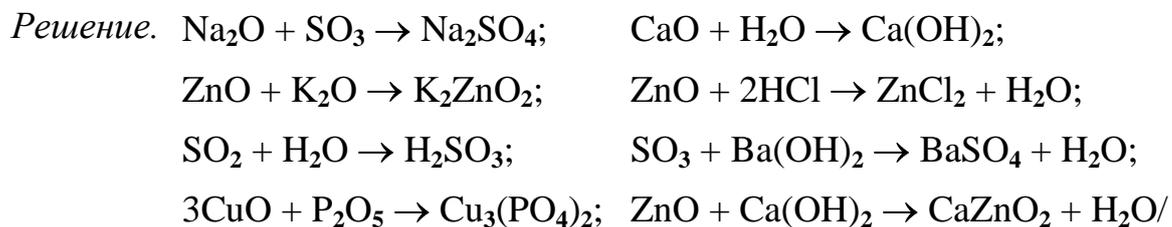
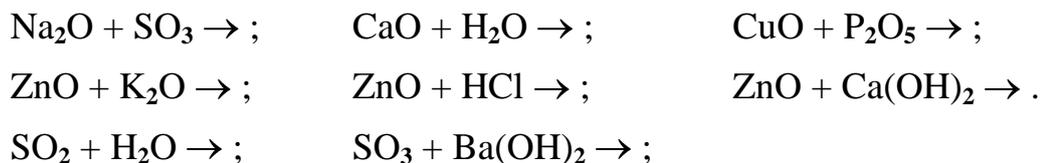
Решение. К основным оксидам относятся оксиды металлов с ярко выраженными металлическими свойствами, проявляющими низкие валентности, в основном I и II: CrO , K_2O , CaO .

К амфотерным оксидам относятся оксиды металлов со слабо выраженными металлическими свойствами. Обычно эти металлы находятся в каждом периоде на границе между неметаллами и металлами с ярко выраженными металлическими свойствами: Cr_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 .

К кислотным оксидам относятся оксиды неметаллов, а также оксиды металлов, проявляющих высокие валентности, в основном V, VI, VII: SO_2 , SO_3 , Mn_2O_7 , P_2O_5 , CrO_3 .

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 5. Составить уравнения следующих химических реакций:

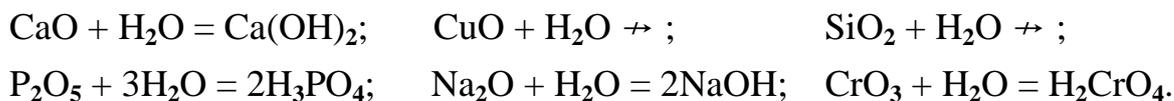


Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 6. Какие из перечисленных оксидов будут взаимодействовать с водой: CaO , Na_2O , SiO_2 , CuO , P_2O_5 , CrO_3 ?

Решение. С водой взаимодействуют кислотные оксиды, за исключением SiO_2 , и оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов:

оксид щелочного или щелочно-земельного металла + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ щелочь;
кислотный оксид + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ кислота.

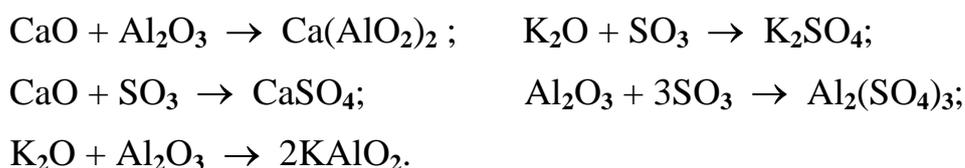


Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 7. Какие из оксидов будут реагировать попарно: CaO , K_2O , Al_2O_3 , SO_3 ?

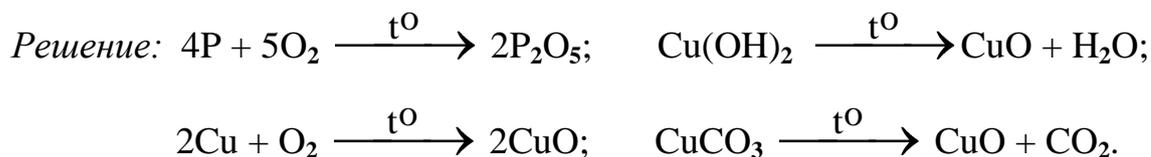
Решение. Известно:

основной оксид + кислотный оксид \rightarrow соль;
амфотерный оксид + кислотный оксид \rightarrow соль;
амфотерный оксид + основной оксид \rightarrow соль.



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 8. Как можно получить следующие оксиды: P_2O_5 , CuO ?



1.9.2. Типовые задачи с решениями по основаниям

Задача № 1. Назвать следующие основания по международной номенклатуре: KOH, Al(OH)₃, CuOH, Cu(OH)₂.

Решение. KOH – гидроксид калия;
Al(OH)₃ – гидроксид алюминия;
CuOH – гидроксид меди (I);
Cu(OH)₂ – гидроксид меди (II).

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 2. Найти эмпирические формулы следующих оснований: гидроксид железа (III), гидроксид бария, гидроксид аммония.

Решение. Гидроксид железа (III) – Fe(OH)₃;
гидроксид бария – Ba(OH)₂;
гидроксид аммония – NH₄OH.

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 3. Привести графические формулы следующих оснований: LiOH, Zn(OH)₂, Fe(OH)₃.

Решение. LiOH: Li – O – H; Zn(OH)₂: Zn $\begin{matrix} \diagup \text{O} - \text{H} \\ \diagdown \text{O} - \text{H} \end{matrix}$; Fe(OH)₃: Fe $\begin{matrix} \diagup \text{O} - \text{H} \\ \diagdown \text{O} - \text{H} \\ \text{O} - \text{H} \end{matrix}$.

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 4. К каким типам относятся следующие основания: LiOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Cr(OH)₂, Fe(OH)₂, Ni(OH)₂ ?

Решение. К щелочам относятся растворимые основания – основания щелочных, щелочно-земельных металлов и NH₄OH: LiOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂. К амфотерным основаниям относятся основания тех металлов, кото-

рые образуют амфотерные оксиды: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$. К нерастворимым основаниям – все остальные основания: $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 5. По формулам оксидов Na_2O и CrO составить формулы соответствующих гидроксидов.

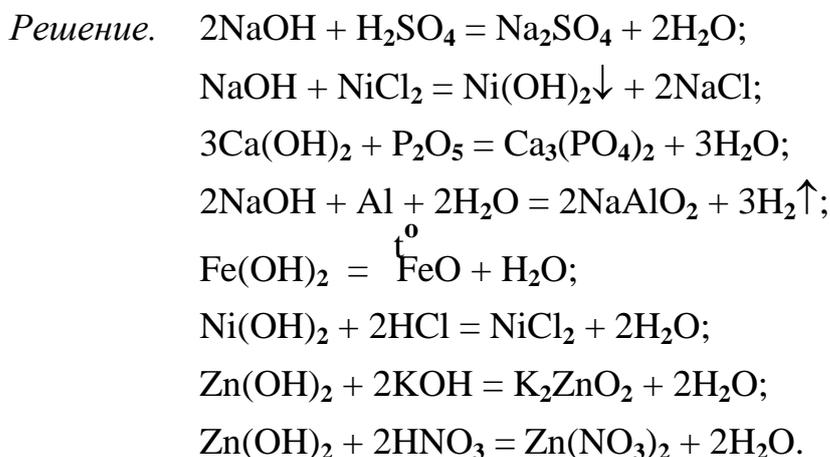
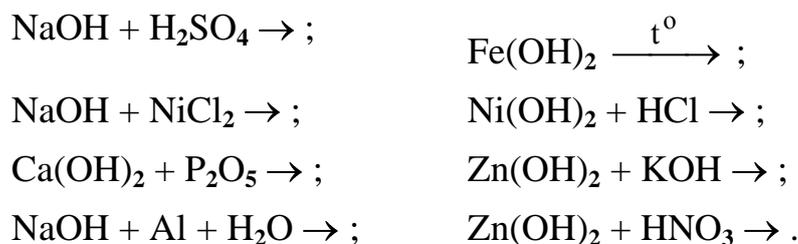
Решение. Так как оксиды Na_2O и CrO обладают основными свойствами, то их гидроксиды также должны проявлять основные свойства и должны относиться к основаниям.

Определив валентность элемента и зная формульную валентность группы OH , равную 1, составляем формулы оснований:



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

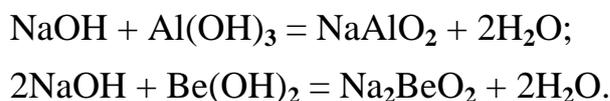
Задача № 6. Составить уравнения следующих химических реакций:



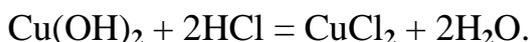
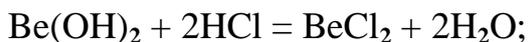
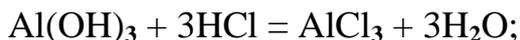
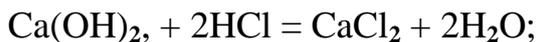
Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 7. Какие из перечисленных оснований будут взаимодействовать с NaOH ; HCl : $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$?

Решение. Со щелочью будут реагировать только амфотерные основания:



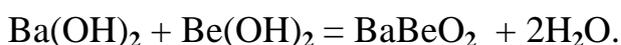
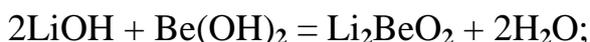
С кислотами реагируют все типы оснований:



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 8. Какие из перечисленных оснований будут реагировать попарно: LiOH , Ba(OH)_2 , Be(OH)_2 , Cu(OH)_2 ?

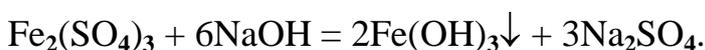
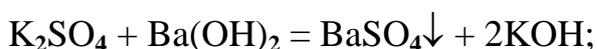
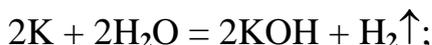
Решение. Известно, что амфотерное основание + щелочь \rightarrow соль + H_2O :



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 9. Как можно получить следующие основания: KOH и Fe(OH)_3 ?

Решение. $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH}$;



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

1.9.3. Типовые задачи с решениями по кислотам

Задача № 1. Назвать следующие кислоты: HCl , H_2S , H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , HNO_3 , HNO_2 , H_2CO_3 .

Решение. HCl – кислота хлороводородная;

H_2S – кислота сероводородная;

H_2SO_4 – кислота серная;

H_2SO_3 – кислота сернистая;

H_3PO_4 – кислота фосфорная;

HNO_3 – кислота азотная;

HNO_2 – кислота азотистая;

H_2CO_3 – кислота угольная.

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

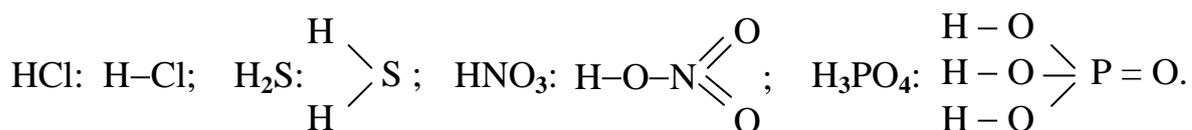
Задача № 2. Найти эмпирические формулы следующих кислот: бромоводородная кислота, хромовая кислота, селеновая кислота.

Решение. Бромоводородная кислота – HBr;
хромовая кислота – H₂CrO₄;
селеновая кислота – H₂SeO₄.

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 3. Привести графические формулы следующих кислот: HCl, H₂S, HNO₃, H₃PO₄.

Решение.



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 4. К каким типам относятся следующие кислоты: HCl, HNO₃, H₂S, H₂SO₄, H₂CrO₄, HVO₃, HF, H₃PO₄ ?

Решение. Бескислородные кислоты: HCl, H₂S, HF.

Кислородсодержащие кислоты: HNO₃, H₂SO₄, H₂CrO₄, HVO₃, H₃PO₄.

Классифицировать кислоты можно также по числу атомов водорода, способных замещаться в молекуле кислоты:

одноосновные – HCl, HNO₃, HVO₃, HF;

двухосновные – H₂S, H₂SO₄, H₂CrO₄;

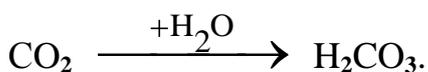
трехосновные – H₃PO₄.

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

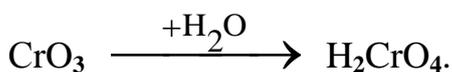
Задача № 5. По формулам Al₂O₃, MnO₂, CO₂, CrO₃ составить формулы соответствующих гидроксидов.

Решение. Гидроксиды кислотных оксидов являются кислотами, а гидроксиды амфотерных оксидов проявляют также амфотерные свойства и могут выступать в роли как кислот, так и оснований.

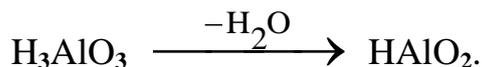
CO₂ – кислотный оксид; H₂CO₃ – кислота;



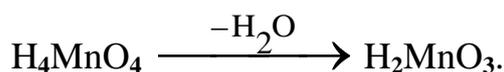
CrO₃ – кислотный оксид; H₂CrO₄ – кислота;



Al_2O_3 – амфотерный оксид, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид; $\text{Al}(\text{OH})_3$ может выступать в роли как основания $\text{Al}(\text{OH})_3$, так и кислоты H_3AlO_3 или HAlO_2 ;

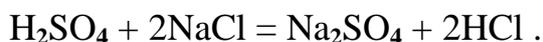
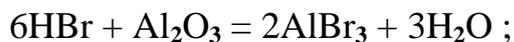
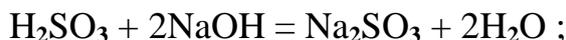
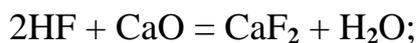
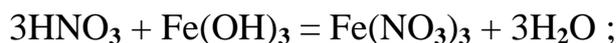
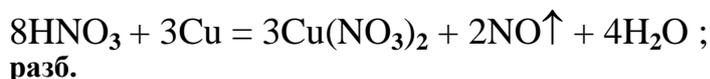
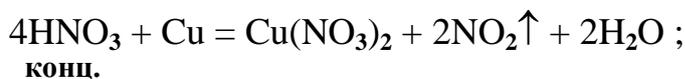
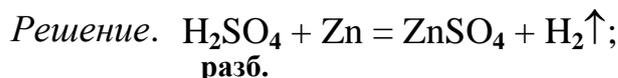
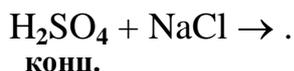
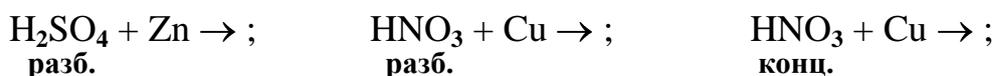


MnO_2 – амфотерный оксид, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ – амфотерный гидроксид, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ может выступать в роли как основания $\text{Mn}(\text{OH})_4$, так и кислоты H_2MnO_3 , полученной в результате отщепления 1 молекулы H_2O от H_4MnO_4 ;



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

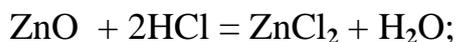
Задача 6. Составить уравнения следующих химических реакций:

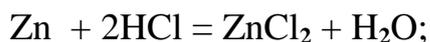
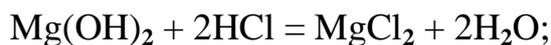


Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 7. С какими из перечисленных веществ будет реагировать

HCl : Na_2O , ZnO , CrO_3 , SO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Zn , Cu ?

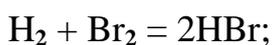




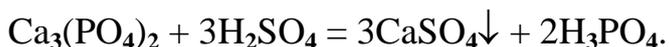
Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 8. Как можно получить следующие кислоты: HBr и H_3PO_4 ?

Решение. HBr – бескислородная кислота, ее получают следующими способами:



H_3PO_4 – кислородсодержащая кислота, ее получают следующими способами:



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

1.9.4. Типовые задачи с решениями по солям

Задача № 1. Назвать следующие соли по международной номенклатуре:

CaCl_2 , Na_2S , K_2SO_3 , Li_2SO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, NaHPO_4 ,
 Na_2HPO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$.

Решение.

CaCl_2	– хлорид кальция;
Na_2S	– сульфид натрия;
K_2SO_3	– сульфит калия;
Li_2SO_4	– сульфат лития;
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	– нитрат железа (III);
$\text{Fe}(\text{NO}_2)_2$	– нитрит железа (II);
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	– фосфат кальция;
NaH_2PO_4	– дигидрофосфат натрия;
Na_2HPO_4	– гидрофосфат натрия;
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$	– дигидроксохлорид железа (III);
$(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$	– гидроксосульфат железа (II).

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

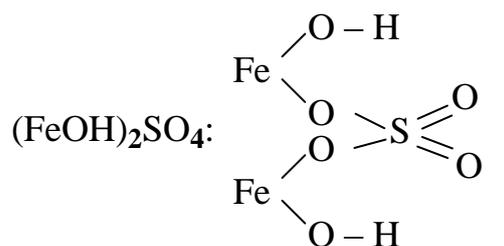
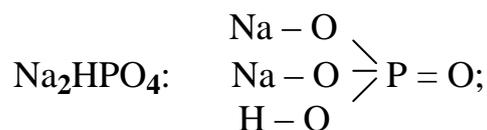
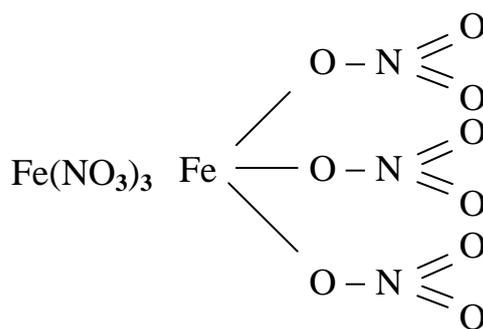
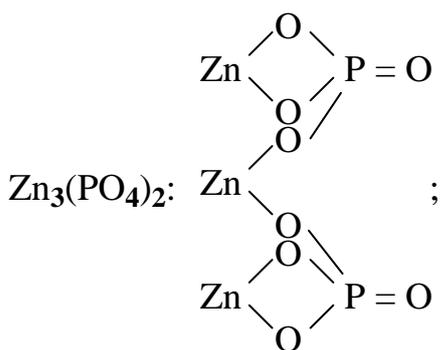
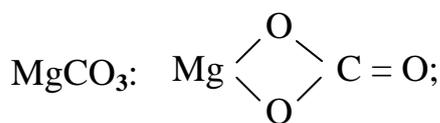
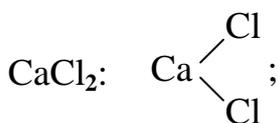
Задача № 2. Найти эмпирические формулы следующих солей:
гидрокарбонат кальция, гидроксосульфат магния, хромат калия.

Решение. Гидрокарбонат кальция – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$;
гидроксосульфат магния – $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$;
хромат калия – K_2CrO_4 .

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 3. Привести графические формулы следующих солей: CaCl_2 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, MgCO_3 , Na_2HPO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$.

Решение.



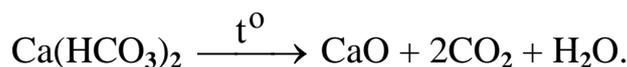
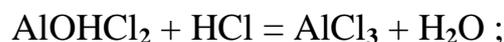
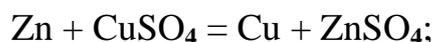
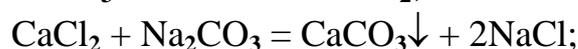
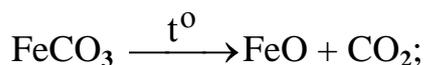
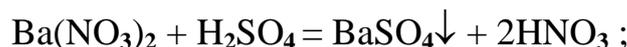
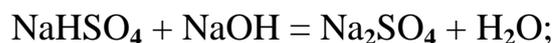
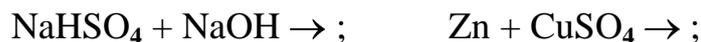
Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 4. К каким типам относятся следующие соли: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$, NaHSO_3 , FeOHCl_2 , MgOHCl , K_2HPO_4 ?

Решение. Средние соли – $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 ;
основные соли – $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$, FeOHCl_2 , MgOHCl ;
кислые соли – NaHSO_3 , K_2HPO_4 .

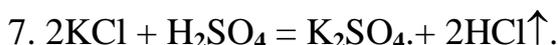
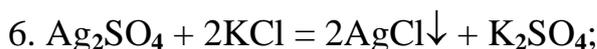
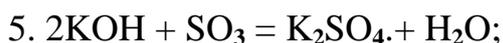
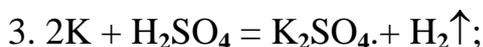
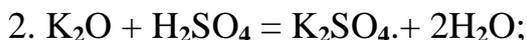
Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 5. Составить уравнения следующих химических реакций:



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 6. Предложить все возможные методы получения соли K_2SO_4 .



1.9.5. Типовые задачи с решениями по взаимосвязи между классами неорганических веществ

Задача № 1. Исходя из P, O₂ и Ca получить Ca₃(PO₄)₂.



Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 2. Исходя из Zn, Na, H₂O и CuSO₄ получить Na₂ZnO₂.

Решение. 1) $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$;

2) $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$;

3) $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$;

4) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

Задача № 3. Осуществить следующие цепочки химических превращений:

1) $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{AgCl}$;

2) $\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3$.

Решение. 1) $\text{Cl}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaCl}$;

$2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$;

$2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$;

$\text{ZnCl}_2 + \text{Mg} = \text{MgCl}_2 + \text{Zn}$;

$\text{MgCl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl}\downarrow + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

2) $4\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}$;

$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$;

$2\text{NaOH} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaOH}$;

$\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Рекомендуем самостоятельно составить подобную задачу и решить ее.

1.10. Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Написать формулы оксидов K, Ba, Al, Si, P, S, Cl, Os, зная, что валентность элемента соответствует номеру группы периодической системы.
2. Назвать следующие оксиды по международной номенклатуре: Cu₂O, CuO, ZnO, Al₂O₃, Mn₂O₃, MnO₂, CO₂, P₂O₅, SO₃, Mn₂O₇, RuO₄.
3. К каким типам относятся следующие оксиды: N₂O₃, Na₂O, BaO, Cl₂O, Al₂O₃, WO₃, SnO, PbO₂, MnO, FeO ?
4. Карбонат магния MgCO₃ при нагревании разлагается на два оксида. Рассчитать, какое количество каждого оксида образуется при разложении 210 кг MgCO₃.

5. Какие из перечисленных оксидов будут взаимодействовать с водой при обычных условиях: CO , CO_2 , K_2O , BaO , SO_3 , CuO ? Написать уравнения возможных реакций.
6. Какие оксиды могут быть получены нагреванием следующих веществ: H_2SiO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$? Составить графические формулы соответствующих оксидов.
7. С какими из перечисленных оксидов будет реагировать соляная кислота: SiO_2 , CuO , SO_2 , Fe_2O_3 , CaO , P_2O_5 , CO_2 ? Написать уравнения возможных реакций.
8. В технике оксид бария получают путем нагревания нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ по уравнению реакции: $2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{BaO} + 2\text{N}_2 + 5\text{O}_2$. Рассчитать, какое количество BaO можно получить из 5,2 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
9. Какие из оксидов будут реагировать попарно: ZnO , CO_2 , BaO , Li_2O , CrO_3 ?
10. Составить графические формулы гидроксидов следующих металлов: лития (I), марганца (II), свинца (II), хрома (III), олова (IV), марганца (IV).
11. Какие из приведенных веществ будут попарно взаимодействовать: LiOH и NaOH , KOH и SO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и CO_2 , NaOH и P_2O_5 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CO_2 ?
12. По формулам оксидов составить формулы соответствующих гидроксидов: FeO , MgO , K_2O , Cu_2O , CuO , Li_2O , BaO .
13. Какие из приведенных ниже гидроксидов растворяются в щелочах: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$? Написать уравнения возможных реакций.
14. Какие из перечисленных веществ будут взаимодействовать с гидроксидом натрия: K_2O , ZnO , SO_3 , H_2SO_4 , CuSO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CaO , CO_2 , FeCl_3 ? Написать уравнения возможных реакций.
15. Найти формулы гидроксидов, имеющих следующий состав:
- 1) $\text{Mn} - 61,8 \%$, $\text{O} - 36,0 \%$, $\text{H} - 2,3 \%$;
 - 2) $\text{Mn} - 77,7 \%$, $\text{O} - 21,0 \%$, $\text{H} - 1,3 \%$;
 - 3) $\text{Mn} - 75,3 \%$, $\text{O} - 23,2 \%$, $\text{H} - 1,5 \%$.
16. Как получить гидроксид магния исходя из магния, кислорода и воды? Написать уравнения соответствующих реакций. Можно ли подобным путем получить гидроксид меди?

17. Какие кислоты могут быть получены при непосредственном взаимодействии с водой следующих оксидов: N_2O_3 , CO_2 , SO_3 , Mn_2O_7 , WO_3 ? Составить графические формулы полученных кислот.
18. Какие кислоты можно получить непосредственным взаимодействием простых веществ с водородом? Привести примеры, назвать соответствующие кислоты.
19. Смесь оксида меди (II) с медью обработали избытком соляной кислоты и отфильтровали. Что осталось на фильтре и что перешло в раствор? Написать уравнения возможных реакций.
20. С какими из перечисленных веществ будет реагировать разбавленная серная кислота: CuO , CO_2 , BaO , $BaCl_2$, HNO_3 , P_2O_5 , Zn , Cu , $Al(OH)_3$? Составить уравнения возможных реакций.
21. По формулам кислот составить формулы соответствующих кислотных оксидов: H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2CrO_4 , H_2SiO_3 , H_3AsO_4 , $HClO$.
22. Какому количеству оксида фосфора (V) соответствует 392 г фосфорной ортокислоты?
23. Какие из приведенных веществ будут попарно взаимодействовать: HCl и H_2SO_4 , HCl и $Fe(OH)_3$, H_2SO_4 и MgO , H_2SO_4 и CO_2 , H_2SO_4 и $Ba(NO_3)_2$, H_3PO_4 и $Ca(OH)_2$? Написать уравнения возможных реакций.
24. Дать названия приведенным солям: $Al(NO_3)_3$, $NaHS$, $Ca(HCO_3)_2$, $(CuOH)NO_3$, $FeCl_3$, $KHCO_3$, $Al(OH)_2Cl$.
25. Написать эмпирические формулы соответствующих солей: сульфат калия, нитрат бария, карбонат натрия, фосфат кальция, сульфит натрия, иодид калия, хлорат натрия, перманганат калия, нитрит натрия, гидросульфат кальция, гидроксохлорид меди (II), гидросульфат натрия, гидроксонитрат алюминия.
26. Закончить следующие уравнения реакций:
- $$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow ; \quad ZnSO_4 + Mg \rightarrow ; \quad CuCl_2 + KOH \rightarrow ;$$
- $$MgOHCl + HCl \rightarrow ; \quad K_2CO_3 + HCl \rightarrow ; \quad Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow .$$
27. Составить графические формулы следующих солей: сульфид кальция, сульфат кальция, гидрокарбонат калия, гидроксохлорид кальция.
28. К раствору, содержащему 40 г сульфата меди, прибавили 12 г железных опилок. Рассчитать, останется ли в растворе сульфат меди после того, как закончится реакция.

29. К раствору, содержащему 2 моль гидроксида натрия, прибавили 2 моль серной кислоты. Затем раствор выпарили досуха. Какая соль и в каком количестве при этом образовалась?
30. 10 г оксида магния обработали раствором, содержащим 28 г серной кислоты. Сколько граммов соли образовалось?
31. Как получить нитрат цинка, если имеются растворы: $ZnCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3 , $AgNO_3$?
32. Как получить сульфат магния исходя из следующих веществ: а) магния; б) оксида магния; в) гидроксида магния; г) карбоната магния? Написать уравнения соответствующих реакций.
33. Даны следующие вещества: оксид бария, сульфат железа (II), вода, серная кислота, оксид меди (II). Как, используя эти вещества, получить: а) гидроксид бария, б) гидроксид железа (II), в) гидроксид меди (II)? Написать уравнения соответствующих реакций.
34. Исходя из угля, кальция и кислорода получить карбонат кальция. Написать уравнения соответствующих реакций.
35. Осуществить следующие превращения:
- $Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$;
 - $Al \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow NaAlO_2$;
 - $Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow FeO \rightarrow FeCl_2 \rightarrow FeCO_3$;
 - $S \rightarrow Na_2S \rightarrow H_2S \rightarrow SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow BaSO_3$;
 - $N_2 \rightarrow Li_3N \rightarrow NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_3$;
 - $P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2$.
36. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
- $CuSO_4 \rightarrow Cu \rightarrow CuO \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow Cu(OH)NO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2$;
 - $Ca \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 \rightarrow Ca(HSO_4)_2$;
 - $CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu$;
 - $Al \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow AlOHCl_2 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Na_3AlO_3$;
 - $Fe \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow FeOH(NO_3)_2 \rightarrow Fe(NO_3)_3$;
 - $K \rightarrow KOH \rightarrow K_2SO_4 \rightarrow KHSO_4$;
 - $CrCl_3 \rightarrow CrOHCl_2 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow K_3CrO_3$;
 - $P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_3PO_4$.

37. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующий цикл превращений: углекислый барий → диоксид углерода → углекислый барий → гидрокарбонат бария → угольная кислота; осуществить превращения веществ: фосфор → фосфорный ангидрид → фосфорная кислота → дигидрофосфат аммония → фосфат аммония.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЕ, УРАВНЕНИЮ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ПО ГАЗОВЫМ ЗАКОНАМ

2.1. Задачи по атомно-молекулярному учению

2.1.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Определение формул химических соединений элементов с использованием правила взаимной насыщенности валентностей.

Пример. Найти эмпирическую формулу оксида железа, зная, что кислород двухвалентен, а железо трехвалентно.

Решение. Записываем символы химических элементов и обозначаем римскими цифрами валентности элементов:



Для определения индексов воспользуемся правилом взаимной насыщенности валентностей:

$$V_{\text{Fe}} \cdot i_{\text{Fe}} = V_{\text{O}} \cdot i_{\text{O}},$$

где V – валентность; i – индекс.

Находим самое простое отношение между индексами железа и кислорода:

$$i_{\text{Fe}} \cdot 3 = i_{\text{O}} \cdot 2;$$

$$\frac{i_{\text{Fe}}}{i_{\text{O}}} = \frac{2}{3}.$$

Эмпирическая формула искомого оксида железа Fe_2O_3 .

Задача № 2. Определение валентности химических элементов в соединениях.

Пример. Найти валентность азота в оксиде азота N_2O_5 . Известно, что валентность кислорода постоянна и равна 2.

Решение. Применим правило взаимной насыщаемости валентностей:

$$V_N i_N = V_O i_O,$$

откуда
$$V_N = \frac{V_O i_O}{i_N} = \frac{2 \cdot 5}{2} = 5.$$

Валентность азота в N_2O_5 равна 5.

Задача № 3. Определение относительной молекулярной массы в химических соединениях.

Пусть $B_iC_jD_k$ – химическое соединение, где B, C, D – химические элементы; i, j, k – их индексы.

Тогда $M_{r,B_iC_jD_k} = i A_{r,B} + j A_{r,C} + k A_{r,D}$, где A_r – относительная атомная масса.

Пример. Определить относительную молекулярную массу сульфата натрия Na_2SO_4 .

Решение.
$$M_{r,Na_2SO_4} = 2 \cdot A_{r,Na} + 1 \cdot A_{r,S} + 4 \cdot A_{r,O} =$$
$$= 2 \cdot 23 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 142.$$

Задача № 4. Определение молярной массы химических соединений по эмпирической формуле.

Для соединения $B_iC_jD_k$ мы имеем:

$$M_{B_i,C_jD_k} = i M_B + j M_C + k M_D.$$

Пример. Определить молярную массу нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$.

Решение.
$$M_{Ca(NO_3)_2} = 1 \cdot M_{Ca} + 2 \cdot M_N + 6 \cdot M_O =$$
$$= 1 \cdot 40 + 2 \cdot 14 + 6 \cdot 16 = 164 \text{ г/моль.}$$

Задача № 5. Определение числа молей n_M , содержащихся в определенной массе простых и сложных веществ:

$$n_M = \frac{m}{M},$$

где n_M – число молей;

m – масса вещества, г;

M – молярная масса, г/моль.

Пример 1. Определить число молей атомов в 60 г углерода.

Решение. $M_C = 12$ г/моль;

$$n_{M,C} = \frac{m_C}{M_C} = \frac{60 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} = 5 \text{ моль атомов углерода.}$$

Пример 2. Определить число молей молекул в 300 г углекислого кальция CaCO_3 .

Решение. $M_{\text{CaCO}_3} = 100$ г/моль;

$$n_{M,\text{CaCO}_3} = \frac{m}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{300 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 3 \text{ моль молекул CaCO}_3.$$

Задача № 6. Определение числа атомов и молекул, содержащихся в определенной массе вещества:

$$n = n_M N_A = \frac{m}{M} N_A,$$

где n – число атомов в простом веществе или число молекул в сложном веществе;

N_A – число Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

m – масса вещества, г;

M – его молярная масса, г/моль.

Пример 1. Найти число атомов в 3,2 г серы.

Решение. $n_{\text{атомов}} = \frac{m}{M} N_A = \frac{3,2 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6,02 \cdot 10^{22}$ атомов.

Пример 2. Найти число молекул Na_2O в 6,2 г оксида натрия.

Решение. $n_{\text{молекул}} = \frac{m}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} N_A = \frac{6,2 \text{ г}}{62 \text{ г/моль}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} =$
 $= 6,02 \cdot 10^{22}$ молекул.

Задача № 7. Определение абсолютной массы атомов и молекул:

$$m_{\text{атома,молекулы}} = \frac{M}{N_A},$$

где $m_{\text{атома,молекулы}}$ выражена в граммах.

Пример. Определить массу молекулы NO.

Решение. $m_{\text{NO}} = \frac{M_{\text{NO}}}{N_A} = \frac{30 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 5 \cdot 10^{-23}$ г.

2.1.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Определить число молей и число молекул в 0,486 г магния.
2. Одинаково ли число молекул в 1 г водорода и в 1 г кислорода? Ответ подтвердите соответствующими расчетами.
3. Выразить в молях и в граммах $2,00 \cdot 10^{23}$ молекул ацетилену C_2H_2 .

2.2. Расчеты по химической формуле

2.2.1 Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Определение массы химического элемента, содержащегося в определенной массе химического соединения.

Пусть $B_iC_jD_k$ – общая формула химического соединения, тогда:

$M_{B_iC_jD_k}$ содержит iM_B ,

$m_{B_iC_jD_k}$ содержит X г В.

$$X = m_B = \frac{m_{B_iC_jD_k} iM_B}{M_{B_iC_jD_k}},$$

где $m_{B_iC_jD_k}$ – масса химического соединения $B_iC_jD_k$;

m_B – масса химического элемента В, содержащегося в массе $m_{B_iC_jD_k}$ химического соединения.

Пример. Определить массу кислорода, содержащегося в 148 г гидроксида кальция $Ca(OH)_2$.

Решение. $M_{Ca(OH)_2} = 74$ г/моль;

$M_0 = 16$ г/моль; $i = 2$;

$$m = \frac{m_{Ca(OH)_2} iM_0}{M_{Ca(OH)_2}} = \frac{148 \cdot 2 \cdot 16}{74} = 64 \text{ г.}$$

Задача № 2. Определение массы химического соединения, содержащего определенную массу химического элемента.

Для соединений общей формулы $B_iC_jD_k$ мы имеем:

iM_B содержится в $M_{B_iC_jD_k}$;

m_B содержится в X г $B_iC_jD_k$.

$$X = m_{B_i C_j D_k} = \frac{m_B M_{B_i C_j D_k}}{i M_B}.$$

Пример. Определить массу оксида магния MgO, содержащего 6 г магния.

Решение. $M_{MgO} = 40$ г/моль;

$M_{Mg} = 24$ г/моль; $i = 1$;

$$m_{MgO} = \frac{m_{Mg} M_{MgO}}{i M_{Mg}} = \frac{6 \cdot 40}{1 \cdot 24} = 10 \text{ г.}$$

Задача № 3. Определение процентного содержания химического элемента в химическом соединении.

Процентное содержание химического элемента в химическом соединении – это его массовое количество, содержащееся в 100 массовых частях химического соединения.

$M_{B_i C_j D_k}$ содержит $i M_B$;

100 г $B_i C_j D_k$ содержит X г В (% В).

$$\%B = \frac{i \cdot 100 M_B}{M_{B_i C_j D_k}},$$

где % В – процентное содержание элемента В.

Массовая доля элемента В в соединении – ω_B :

$$\omega_B = \frac{i M_B}{M_{B_i C_j D_k}}.$$

Пример. Определить процентное содержание железа в Fe_3O_4 .

$M_{Fe_3O_4} = 232$ г/моль; $M_{Fe} = 56$ г/моль; $i = 3$;

$$\%Fe = \frac{i \cdot 100 M_{Fe}}{M_{Fe_3O_4}} = \frac{3 \cdot 100 \cdot 56}{232} = 72,4\%.$$

$$\omega_{Fe} = 0,724.$$

Аналогичным образом можно определить процентное содержание других элементов в соединении, т.е. процентный состав соединения.

Необходимо помнить, что для соединения $B_i C_j D_k$

$$\% B + \% C + \% D = 100 \%.$$

Задача № 4. Вывод химической формулы на основании процентного состава соединения и его молярной массы.

Из предыдущей задачи известно, что процентное содержание элемента B в химическом соединении $B_iC_jD_k$ определяется по формуле

$$\%B = \frac{i \cdot 100 M_B}{M_{B_iC_jD_k}},$$

отсюда
$$i = \frac{\%B M_{B_iC_jD_k}}{100 M_B}.$$

Пример. Согласно результатам количественного анализа неизвестное соединение содержит

$$\% H = 11,1 \%; \quad \% C = 88,9 \%.$$

Его молярная масса равна 54 г/моль. Определить молекулярную формулу соединения.

Решение. Неизвестное соединение имеет молекулярную формулу C_iH_j .

$$i = \frac{\%C M_{C_iH_j}}{M_C \cdot 100} = \frac{88,9 \cdot 54}{12 \cdot 100} = 4;$$

$$j = \frac{\%H M_{C_iH_j}}{M_H \cdot 100} = \frac{11,1 \cdot 54}{1 \cdot 100} = 6$$

Таким образом, молекулярная формула – C_4H_6 .

Задача № 5. Определение массы включающего примеси химического соединения, которое содержит определенную массу химического элемента.

Пример. Минерал содержит 75 % PbS. Какое количество этого минерала содержит 200 г свинца?

Решение. Вначале определяется масса чистого химического соединения PbS, в которой содержится 200 г свинца:

$$m_{PbS} = \frac{m_{Pb} M_{PbS}}{i M_{Pb}} = \frac{200 \cdot 239}{1 \cdot 207} = 231 \text{ г PbS.}$$

Затем определяется масса вещества с примесью, т.е. масса минерала:

$$m_{\text{в-ва с примесью}} = \frac{m_{\text{чистого вещества}} \cdot 100\%}{\% \text{ содержания чистого в-ва}};$$

$$m_{\text{минерала}} = \frac{m_{\text{PbS}} \cdot 100\%}{75\%} = \frac{231 \cdot 100}{75} = 308 \text{ г.}$$

Задача № 6. Определение массы химического элемента, которая содержится в определенной массе химического соединения, включающего примесь.

Пример. Минерал германия содержит 80 % диоксида германия GeO_2 . Найти массу германия, содержащегося в 250 г этого минерала.

Решение. Вначале определяется масса двуокиси германия, которая содержится в 250 г минерала:

$$m_{\text{чистого в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва с примесью}} \cdot \% \text{ содержания чистого в-ва}}{100\%};$$

$$m_{\text{GeO}_2} = \frac{m_{\text{минерала}} \cdot 80\%}{100\%} = \frac{250 \cdot 80}{100} = 200 \text{ г.}$$

Затем определяется масса химического элемента:

$$m_{\text{Ge}} = \frac{m_{\text{GeO}_2} \cdot M_{\text{Ge}}}{M_{\text{GeO}_2}} = \frac{200 \cdot 72,5}{104,5} = 135 \text{ г.}$$

2.2.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Определить массу марганца в 1 т пиролюзита, содержащего 60 % MnO_2 .

2. Сколько хлороводорода можно получить из 20 кг водорода, если потери производства составляют 12 %?

3. В каком из соединений больше процентное содержание свинца – в PbO или в PbO_2 ? Ответ подтвердите соответствующими расчетами.

4. Найти простейшую и истинную формулу газа, имеющего следующий состав: 82,76 % C; 17,24 % H. Плотность по воздуху равна 2,01.

5. При прокаливании 2,94 г кристаллогидрата хлорида кальция выделилось 1,45 г воды. Составить формулу данного кристаллогидрата.

6. При сжигании 6,2 г кремневодорода получено 12 г диоксида SiO₂. Плотность кремневодорода по воздуху равна 2,14. Вывести молекулярную формулу кремневодорода.

2.3. Расчеты по газовым законам (нормальные условия)

2.3.1. Типовые задачи с решениями

Для осуществления любого расчета по газовым законам для нормальных условий используются следующие формулы:

$$M = \rho V_M = D_{\text{воздух}} \cdot 29 = D_{\text{H}_2} \cdot 2;$$

$$n_M = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_M} = \frac{n_{\text{молекул}}}{N_A},$$

где M – молярная масса, г/моль;

ρ – плотность газа, г/л;

$D_{\text{воздух}}$, D_{H_2} – относительные плотности по воздуху и по водороду;

n_M – число молей газа;

m – масса газа, г;

V – объем газа, л;

V_M – молярный объем, $V_M = 22,414$ л/моль;

$n_{\text{молекул}}$ – число молекул газа;

N_A – число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Используя эти две формулы, можно рассчитать, например:

- число молекул, содержащихся в определенном объеме газа;
- число молей, содержащихся в определенном объеме газа;
- объем, занимаемый определенной массой газа;
- массу определенного объема газа;
- плотность и относительную плотность газа по молярной массе газа;
- молярную массу неизвестного газа на основе плотности или относительной плотности.

Пример 1. Найти число молекул CO₂, содержащихся в 11,2 л углекислого газа (н.у.).

Решение.

$$\frac{V}{V_M} = \frac{n_{\text{молекул}}}{N_A};$$

$$n_{\text{молекул}} = \frac{V N_A}{V_M} = \frac{11,2 \text{ л} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{22,4 \text{ л/моль}} = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Пример 2. Определить число молей SO_2 , содержащихся в 3 л сернистого газа (н.у.).

Решение.
$$n_M = \frac{V}{V_M} = \frac{1,2 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,134 \text{ моль.}$$

Пример 3. Найти объем, занимаемый 32 г CH_4 (н.у.).

Решение.
$$\frac{m}{M} = \frac{V}{V_M}; \quad V = \frac{m V_M}{M} = \frac{32 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л/моль}}{16 \text{ л/моль}} = 44,8 \text{ л.}$$

Пример 4. Определить массу одного литра кислорода (н.у.).

Решение.
$$\frac{m}{M} = \frac{V}{V_M} \text{ или } M = \rho V_M, \text{ так как масса одного литра, по опре-}$$

делению, – это плотность, $\rho = \frac{m}{V},$

$$\rho = \frac{M}{V_M} = \frac{32 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,43 \text{ г/л,}$$

т.е. масса одного литра газа $m = 1,43 \text{ г.}$

Пример 5. Найти относительную плотность хлора по воздуху.

Решение.
$$D_{\text{воздух}}^{\text{Cl}_2} = \frac{M_{\text{Cl}_2}}{29} = \frac{71}{29} = 2,45, \text{ где } M_{\text{воздух}} = 29 \text{ г/моль.}$$

Пример 6. Найти молярную массу неизвестного газа, если относительная плотность его по водороду равна 22.

Решение.
$$M_X = D_{\text{H}_2}^X \cdot 2 = 22 \cdot 2 = 44 \text{ г/моль.}$$

Пример 7. Определить объем, занимаемый 2 моль углекислого газа (н.у.).

Решение.
$$n_M = \frac{V}{V_M} \Rightarrow V = V_M n_M = 22,4 \cdot 2 = 44,8 \text{ л.}$$

Пример 8. Определить объем, занимаемый $5,4 \cdot 10^{22}$ молекулами кислорода (н.у.).

Решение.

$$\frac{V}{V_M} = \frac{n_{\text{молекул}}}{N_A} \Rightarrow V = \frac{V_M n_{\text{молекул}}}{N_A} = \frac{22,4 \cdot 5,4 \cdot 10^{22}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2 \text{ л.}$$

2.4. Расчеты по уравнению состояния идеальных газов

2.4.1. Типовые задачи с решениями

Во всех расчетах используется уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$pV = 1000 nRT$$

или

$$pV = 1000 m/M RT,$$

если объем измеряется в литрах, давление – в паскалях, масса – в граммах, молярная масса – в граммах на моль, температура – в кельвинах и $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Пример 1. Масса 227 мл газа, взятого при температуре 37°C и при давлении 730 мм рт.ст., равна 0,313 г. Определить молярную массу этого газа.

Решение.
$$M = \frac{mRT \cdot 1000}{pV},$$

где $p = 97325$ Па; $V = 0,227$ л; $T = 310$ К.

$$M = \frac{0,313 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 310}{97325 \cdot 0,227} = 36,5 \text{ г/моль.}$$

Пример 2. Определить объем, занимаемый 140 г азота при температуре 32°C и при давлении 2,8 атм.

Решение.
$$V = \frac{mRT \cdot 1000}{pM},$$

где $M_{\text{N}_2} = 28$ г/моль; $T = 305$ К; $p = 283710$ Па.

$$V = \frac{140 \cdot 8,314 \cdot 305 \cdot 10^3}{283710 \cdot 28} = 44,7 \text{ л.}$$

Пример 3. Определенное количество газа занимает объем 152 мл при давлении 745 мм рт.ст. и температуре 25°C . Найти объем того же количества газа при нормальных условиях ($T_1 = 273$ К; $p_1 = 101325$ Па).

Решение.
$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} \text{ или } n = \frac{p_1 V_1}{RT_1};$$

$$\frac{pV}{RT} = \frac{p_1 V_1}{R T_1},$$

где p, V, T – начальные условия;

p_1, V_1, T_1 – конечные условия;

$$V_1 = \frac{pVT_1}{p_1T},$$

где $p = 99\,325$ Па; $T = 298$ К; $V = 0,152$ л;

$$V_1 = \frac{99325 \cdot 0,152 \cdot 273}{298 \cdot 101325} = 0,1365 \text{ л.}$$

Пример 4. В закрытом металлическом сосуде находится газ при температуре 20°C . До какой температуры необходимо нагреть этот газ, чтобы увеличить его давление в 3 раза?

Решение.

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_1V_1}{T_1},$$

где $p_1 = 3p$; $T = 293$ К; $V_1 = V$.

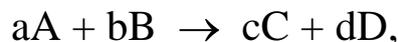
$$\frac{pV}{T} = \frac{3pV}{T_1}; \quad \frac{1}{T} = \frac{3}{T_1};$$

$$T_1 = 3T = 3 \cdot 293 = 879 \text{ К, или } t_1 = 606^\circ\text{C}.$$

2.5. Расчеты по уравнениям химических реакций

2.5.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Пусть общая схема химической реакции –



где A и B – исходные вещества;

C и D – продукты реакции;

a, b, c, d – коэффициенты.

Тогда можно записать уравнение

$$\frac{n_{M,A}}{a} = \frac{n_{M,B}}{b} = \frac{n_{M,C}}{c} = \frac{n_{M,D}}{d},$$

где n_M – число молей каждого вещества, участвующего в реакции.

Предположим, что количество данных веществ выражено следующим образом:

- а) для А – в молях;
- б) для В – в объеме (то есть В – газообразное вещество);
- в) для С – в граммах;
- г) для D – количеством молекул.

Так как известно, что

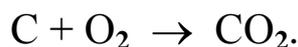
$$n_M = \frac{V}{V_M} = \frac{m}{M} = \frac{n_{\text{молекул}}}{N_A},$$

получаем формулу для расчетов по уравнению химической реакции:

$$\frac{n_{M,A}}{a} = \frac{V_B}{V_M b} = \frac{m_C}{M_C c} = \frac{n_{\text{молекул,D}}}{N_A d}.$$

Пример 1. Определить число молей углекислого газа CO_2 , полученного в результате сгорания 24 г углерода.

Решение. Уравнение реакции горения углерода –

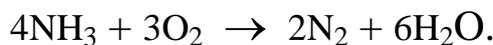


$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{n_{M,\text{CO}_2}}{1};$$

$$n_{M,\text{CO}_2} = \frac{m_C}{M_C} = \frac{24}{12} = 2 \text{ моль}.$$

Пример 2. Определить объем кислорода, необходимый для сгорания 17 г аммиака.

Решение. Уравнение реакции горения аммиака –



$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{4 M_{\text{NH}_3}} = \frac{V_{\text{O}_2}}{3 \cdot V_M};$$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{NH}_3} \cdot 3 V_M}{4 M_{\text{NH}_3}} = \frac{17 \cdot 3 \cdot 22,4}{4 \cdot 17} = 16,8 \text{ л}.$$

Пример 3. Определить число молекул воды, образующееся при сгорании 10 л метана, н.у.

Решение. Уравнение реакции горения метана –



$$\frac{V_{\text{CH}_4}}{1 V_M} = \frac{n_{\text{молекул, H}_2\text{O}}}{2 N_A};$$

$$n_{\text{молекул, H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{CH}_4} \cdot 2 N_A}{V_M} = \frac{10 \cdot 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 5,4 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Задача № 2. Расчеты по уравнению химической реакции с реактивом, содержащим примеси.

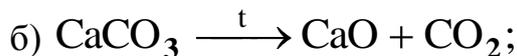
Перед обычным расчетом по уравнению химической реакции определяется количество чистого реактива.

Пример. Какую массу оксида кальция и какой объем углекислого газа (н.у.) можно получить при термическом разложении 20 г известняка, содержащего 80 % карбоната кальция?

Решение.

$$\text{а) } m_{\text{чистого в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва с примесью}} \cdot \% \text{ содержания чистого в-ва}}{100\%};$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{известняка}} \cdot \% \text{ CaCO}_3}{100\%} = \frac{20 \cdot 80}{100} = 16 \text{ г.}$$



$$\frac{m_{\text{CaCO}_3}}{1 M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{1 M_{\text{CaO}}} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{1 V_M};$$

$$m_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{16 \cdot 56}{100} = 8,96 \text{ г;}$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} V_M}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{16 \cdot 22,4}{100} = 3,58 \text{ л.}$$

Задача № 3. Расчеты по уравнению химической реакции с избытком одного из реактивов.

Предположим, что реактив **B** взят в избытке, тогда формула для расчетов по уравнению химических реакций примет вид

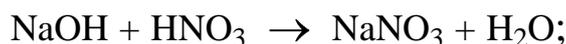
$$\frac{n_{M,A}}{a} < \frac{V_B}{b V_M} > \frac{m_C}{c M_C} = \frac{n_{\text{молекул, D}}}{d N_A}.$$

Член уравнения, содержащий реактив в избытке, исключается из расчетов. Расчеты ведут по реактиву, взятому в недостатке. Возможен также расчет избытка реактива:

$$m_{\text{избытка реактива}} = m_{\text{взятая для реакции}} - m_{\text{прореагировавшая}}$$

Пример. Определить массу нитрата натрия, образующегося в результате взаимодействия 130 г азотной кислоты с двумя моль гидроксида натрия. Какой реактив взят в избытке и какова масса избытка этого реактива?

Решение. Определяем вещество в избытке:



$$\frac{n_{\text{M,NaOH}}}{1} = 2 \text{ моль}; \quad \frac{m_{\text{HNO}_3}}{1 M_{\text{HNO}_3}} = \frac{130}{63} = 2,06 \text{ моль}.$$

Таким образом, азотная кислота взята в избытке:

$$\frac{n_{\text{M,NaOH}}}{1} < \frac{m_{\text{HNO}_3}}{1 M_{\text{HNO}_3}}.$$

Расчет производится по реактиву, взятому в недостатке, т.е. по гидроксиду натрия:

$$\frac{n_{\text{M,NaOH}}}{1} = \frac{m_{\text{NaNO}_3}}{1 M_{\text{NaNO}_3}};$$

$$m_{\text{NaNO}_3} = n_{\text{M,NaOH}} M_{\text{NaNO}_3} = 2 \cdot 85 = 170 \text{ г}.$$

Расчет массы кислоты, необходимой для реакции с двумя моль гидроксида натрия:

$$\frac{n_{\text{M,NaOH}}}{1} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{1 M_{\text{HNO}_3}};$$

$$m_{\text{HNO}_3} = n_{\text{M,NaOH}} M_{\text{HNO}_3} = 2 \cdot 63 = 126 \text{ г}.$$

Расчет массы избытка азотной кислоты:

$$\begin{aligned} m_{\text{избытка}} &= m_{\text{взятая для реакции}} - m_{\text{вступившая в реакцию}} = \\ &= 130 - 126 = 4 \text{ г}. \end{aligned}$$

Задача № 4. Расчеты с практическим выходом реакции.

Практический выход реакции $R_{\text{пр}}$ – это отношение реального количества полученного вещества к его теоретически возможному количеству согласно уравнению реакции:

$$R_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{реальная}}}{m_{\text{теоретическая}}} \cdot 100 \%$$

Пример 1. Получено 620 г кислорода электролизом 40 моль воды. Определить практический выход реакции.

Решение. а) Вначале рассчитываем теоретическую массу кислорода по уравнению реакции



$$\frac{n_{\text{M, H}_2\text{O}}}{1} = \frac{m_{\text{O}_2}}{1M_{\text{O}_2}};$$

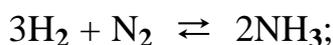
$$m_{\text{теор}} = m_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{M, H}_2\text{O}} M_{\text{O}_2}}{2} = \frac{40 \cdot 32}{2} = 640 \text{ г.}$$

б) Определяем практический выход реакции

$$R_{\text{пр}} = \frac{620}{640} \cdot 100\% = 96,88 \%$$

Пример 2. Практический выход реакции синтеза аммиака равен 30%. Какова масса аммиака, полученного из 90 л водорода, взятого для реакции синтеза (н.у.)?

Решение. а) Находим теоретическую массу аммиака:



$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{2M_{\text{NH}_3}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{3V_{\text{M}}};$$

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{2M_{\text{NH}_3} V_{\text{H}_2}}{3V_{\text{M}}} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 90}{3 \cdot 22,4} = 45,54 \text{ г.}$$

б) Находим по практическому выходу реакции реальную массу аммиака:

$$m_{\text{реальная NH}_3} = \frac{R_{\text{пр}} m_{\text{теор}}}{100 \%} = \frac{30 \cdot 45,54}{100} = 13,66 \text{ г.}$$

2.5.2 Задачи для самостоятельного решения

1. Определить молярную массу газа, если 0,29 л его при температуре 29°C и давлении $1,064 \cdot 10^5$ Па (800 мм рт.ст.) имеют массу 0,32 г.

2. Сколько нужно взять карбоната кальция, чтобы полученным при его разложении диоксидом углерода наполнить баллон емкостью 40 л при температуре 15°C и давлении $1,013 \cdot 10^6$ Па?

3. Какой объем кислорода, взятого при 300°C и давлении $5,06 \cdot 10^5$ Па, израсходовался на сгорание 10 кг каменного угля до образования CO_2 , если в угле содержалось 94% С?

4. В электрической печи из 20 кг оксида кальция было получено 16 кг карбида кальция. Реакция протекает по уравнению $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$. Определить выход карбида кальция и объем оксида углерода при температуре 546°C и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па.

5. При пропускании над катализатором смеси, состоящей из 10 моль SO_2 и 15 моль O_2 , образовалось 8 моль SO_3 . Сколько моль CO_2 и O_2 не вступило в реакцию?

3. ЭКВИВАЛЕНТ, ЭКВИВАЛЕНТНАЯ МАССА. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

3.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Определить эквивалентные массы металлов в следующих соединениях: Na_2SO_4 ; K_2MnO_4 ; MnO_2 ; Mn_2O_7 ; PbO_2 ; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; AlCl_3 .

Пример. Определить эквивалентную массу марганца в Mn_2O_7 .

Решение. По химической формуле определяем валентность марганца: $V_{\text{Mn}} = 7$. Затем по формуле для определения эквивалентных масс химических элементов находим эквивалентную массу марганца:

$$Э_{\text{Mn}} = \frac{M_{\text{Mn}}}{V_{\text{Mn}}} = \frac{55}{7} = 7,9 \text{ г/моль.}$$

Задача № 2. Определить эквивалентные массы следующих химических соединений: PbO_2 ; Mn_2O_7 ; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; HNO_2 ; H_3PO_4 ; CaCl_2 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Пример. Определить эквивалентную массу H_3PO_4 .

Решение. Для кислот эквивалентная масса определяется по формуле

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{n_{\text{H}}}.$$

Так как число атомов водорода кислоты n_{H} , участвующих в реакции, не указывается, в расчетной формуле принимается максимальное число атомов водорода в кислоте, способных участвовать в реакции: $n_{\text{H}}=3$.

$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,7 \text{ г/моль}.$$

Задача № 3. Вычислить эквивалентную массу металла, зная, что его хлорид содержит 65,57 % хлора. Эквивалентная масса хлора равна 35,45 г/моль.

Решение. Так как $\frac{m_{\text{Cl}}}{m_{\text{Me}}} = \frac{\% \text{ Cl}}{\% \text{ Me}}$, запишем $\frac{\% \text{ Cl}}{\% \text{ Me}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Cl}}}{\mathcal{E}_{\text{Me}}}$;

$$\% \text{ Me} = 100 \% - \% \text{ Cl} = 100 - 65,57 = 34,43 \%;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Me}} = \frac{\% \text{ Me} \mathcal{E}_{\text{Cl}}}{\% \text{ Cl}} = \frac{34,43 \cdot 35,45}{65,57} = 18,62 \text{ г/моль}.$$

Задача № 4. 5,2 г металла взаимодействуют с 3,5 г азота, образуя нитрид.

Какой это металл, если его валентность равна 1, а валентность азота – 3?

Решение. Согласно закону эквивалентов

$$\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{N}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Me}}}{\mathcal{E}_{\text{N}}}; \mathcal{E}_{\text{N}} = 4,67 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{Me}} \mathcal{E}_{\text{N}}}{m_{\text{N}}} = \frac{5,2 \cdot 4,67}{3,5} = 6,9 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Me}} = \frac{M_{\text{Me}}}{\text{В}} \Rightarrow M_{\text{Me}} = \mathcal{E}_{\text{Me}} \text{ В}; M_{\text{Me}} = 6,9 \cdot 1 = 6,9 \text{ г/моль}.$$

Неизвестный металл – литий, с молярной массой, равной 6,9 г/моль.

Задача № 5. 5 г алюминия, взаимодействуя с кислородом, образуют 9,44 г оксида алюминия. Найти эквивалентную массу алюминия и его валентность. Определить химическую формулу оксида алюминия.

Решение. $\frac{m_{\text{Al}}}{m_{\text{O}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Al}}}{\mathcal{E}_{\text{O}}}$,

где $\mathcal{E}_{\text{O}} = 8 \text{ г/моль}$;

$$m_{\text{O}} = m_{\text{оксида}} - m_{\text{Al}} = 9,44 - 5 = 4,44 \text{ г};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}} \cdot \mathcal{E}_{\text{O}}}{m_{\text{O}}} = \frac{5 \cdot 8}{4,44} = 9 \text{ г/моль.}$$

Химическая формула оксида алюминия – Al_2O_3 .

$$\mathcal{E}_{\text{Al}} = \frac{M_{\text{Al}}}{\text{В}}; \text{В} = \frac{M_{\text{Al}}}{\mathcal{E}_{\text{Al}}} = \frac{27}{9} = 3.$$

Задача № 6. Определенное количество металла взаимодействует с 1,78 г серы или с 8,89 г брома. Определить эквивалентную массу брома, если эквивалентная масса серы равна 16 г/моль.

Решение. Так как количества эквивалентных масс реагирующих между собой веществ равны:

$$n_{\mathcal{E},\text{Me}} = n_{\mathcal{E},\text{Br}} \text{ и } n_{\mathcal{E},\text{Me}} = n_{\mathcal{E},\text{S}},$$

получаем: $n_{\mathcal{E},\text{Br}} = n_{\mathcal{E},\text{Me}} = n_{\mathcal{E},\text{S}}$

или $\frac{m_{\text{Br}}}{\mathcal{E}_{\text{Br}}} = n_{\mathcal{E},\text{Me}} = \frac{m_{\text{S}}}{\mathcal{E}_{\text{S}}},$

откуда $\mathcal{E}_{\text{Br}} = \frac{m_{\text{Br}} \mathcal{E}_{\text{S}}}{m_{\text{S}}} = \frac{8,89 \cdot 16}{1,78} = 79,9 \text{ г/моль.}$

Задача № 7. Какую валентность проявляет железо, если для растворения 5,58 г его потребовалось 7,3 г соляной кислоты? Какова формула образующегося хлорида железа?

Решение. $\frac{m_{\text{Fe}}}{\mathcal{E}_{\text{Fe}}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\mathcal{E}_{\text{HCl}}} \Rightarrow \mathcal{E}_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}} \mathcal{E}_{\text{HCl}}}{m_{\text{HCl}}},$

где $\mathcal{E}_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ г/моль.}$

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}} = \frac{5,58 \cdot 36,5}{7,3} = 27,9 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{\text{В}} \Rightarrow \text{В} = \frac{M_{\text{Fe}}}{\mathcal{E}_{\text{Fe}}} = \frac{55,8}{27,9} = 2.$$

Формула образующегося хлорида – FeCl_2 .

Задача № 8. Определить количества соляной, уксусной и серной (разбавленной) кислот, необходимые для растворения 10 г цинка (валентность цинка равна 2).

Решение.

$$n_{\text{Э,Zn}} = n_{\text{Э,кислоты}};$$

$$n_{\text{Э,Zn}} = \frac{m}{\text{Э}_{\text{Zn}}} = \frac{m_{\text{В}}}{M_{\text{Zn}}} = \frac{10 \cdot 2}{65,4} = 0,31 \text{ моль.}$$

$$n_{\text{Э,кислоты}} = 0,31 \text{ моль};$$

$$n_{\text{Э,кислоты}} = \frac{m_{\text{кислоты}}}{\text{Э}_{\text{кислоты}}} = \frac{m_{\text{кислоты}} n_{\text{H}}}{M_{\text{кислоты}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow m_{\text{кислоты}} = \frac{n_{\text{Э,кислоты}} M_{\text{кислоты}}}{n_{\text{H}}};$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{0,31 \cdot 36,5}{1} = 11,3 \text{ г};$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,31 \cdot 60}{1} = 18,6 \text{ г};$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,31 \cdot 98}{2} = 15,2 \text{ г.}$$

Задача № 9. Составить уравнение реакции взаимодействия гидроксида натрия с ортофосфорной кислотой, если известно, что 8 г NaOH реагируют с 9,8 г фосфорной кислоты без остатка.

Решение. Кислотность щелочи равна 1, поэтому эквивалентная масса NaOH будет следующей:

$$\text{Э}_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} = 40 \text{ г/моль.}$$

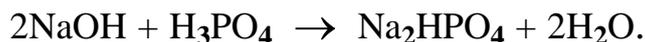
Так как основность фосфорной кислоты равна 3, то число атомов водорода, участвующих в реакции, может быть 1, 2 и 3. Для написания уравнения реакции необходимо определить число атомов водорода в фосфорной кислоте n_{H} , участвующих в реакции:

$$n_{\text{Э}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{\text{Э}_{\text{NaOH}}} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\text{Э}_{\text{H}_3\text{PO}_4}};$$

$$\text{Э}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{\text{Э}_{\text{NaOH}} m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{m_{\text{NaOH}}} = \frac{40 \cdot 9,8}{8} = 49 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Э}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}}} \Rightarrow n_{\text{H}} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\text{Э}_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{98}{49} = 2.$$

Уравнение химической реакции следующее:

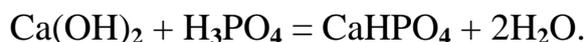
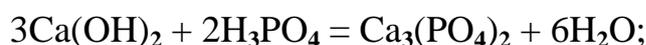
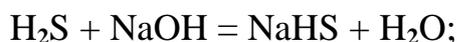
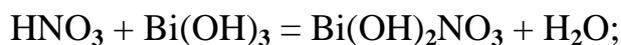


3.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить эквивалентную массу олова, если при нагревании 0,92 г его в токе кислорода образуется 1,17 г оксида олова.

2. 1 кг калия соединяется с 0,9 г хлора, а также с 2,0 г брома. Найти эквивалентные массы калия и брома, если эквивалентная масса хлора равна 35,5 г/моль.

3. Определить эквивалентные массы кислот и оснований в следующих реакциях:



4. Определить эквивалентную массу металла, если навеска 0,0350 г этого технического металла, имеющего 20 % примесей (не взаимодействующих с кислотой), выделила из кислоты 11,9 мл водорода, собранного над водой при температуре 17°C и давлении $1,03 \cdot 10^5$ Па (274,53 мм рт.ст.). Давление водяного пара при 17°C равно $0,193 \cdot 10^5$ Па (14,53 мм рт.ст.).

4 СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

4.1 Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Каков состав изотопа ${}^{52}_{24}\text{Cr}$?

Решение. Число протонов, содержащихся в ядре, $Z = 24$. Так как сумма протонов и нейтронов, содержащихся в ядре, равна 52, то число нейтронов равно 28. Электронная оболочка состоит из числа электронов, число которых равно числу протонов, т.е. 28, так как атом электронейтрален.

Задача № 2. Найти число орбиталей, определенное следующим энергетическим состоянием: 5f, 2s, 3d, 4p. Определить максимальное число электронов, характеризующихся этими энергетическими состояниями.

Пример. Найти число орбиталей для энергетического состояния 5f.

Решение. 5f – пятый энергетический уровень – $n = 5$, подуровень f

($l = 3$). При $l = 3$ магнитное квантовое число принимает значения: -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3. Таким образом, число орбиталей равно 7. Каждая орбиталь может содержать максимально 2 электрона. Максимальное число электронов, характеризующихся энергетическим состоянием 5f, равно 14.

Задача № 3. Описать орбиталь, состояние которой характеризуется следующим набором трех квантовых чисел:

а) $n = 3, l = 0, m_l = 0$;

б) $n = 2, l = 1, m_l = 0$;

в) $n = 4, l = 2, m_l = 0$.

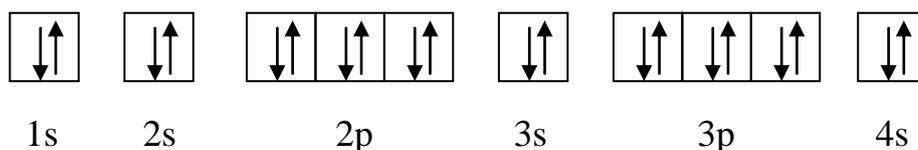
Пример. Описать орбиталь, характеризующуюся следующими квантовыми числами: $n = 3, l = 0, m_l = 0$.

Решение. $l = 0$ – это s-орбиталь, имеющая сферическую конфигурацию, орбиталь находится на третьем энергетическом уровне (3s) и имеет единственно возможную ориентацию в пространстве ($m_l = 0$).

Задача № 4. Составить электронную и электронно-графическую формулы Ca, Fe, Ta, Rn в невозбужденном состоянии.

Пример. Составить электронную и электронно-графическую формулы Ca.

Решение. ${}_{20}\text{Ca} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$



Задача № 5. Составить электронные формулы ионов: $\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{S}^{2-}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{+4}, \text{P}^{-3}, \text{H}^+, \text{H}^-$.

Пример. Составить электронные формулы Na^+ и Cl^- .

Решение. ${}_{11}\text{Na}^+ \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$;
 ${}_{17}\text{Cl}^- \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Задача № 6. Дать полную характеристику химического элемента исходя из его местонахождения в периодической системе химических элементов.

Пример. Дать полную характеристику кремния.

Порядковый номер – 14.

Число протонов в ядре – 14.

Заряд ядра – +14.

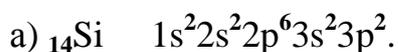
Относительная атомная масса – 28.

Число нейтронов в наиболее распространенном изотопе ($^{28}_{14}\text{Si}$) – 14.

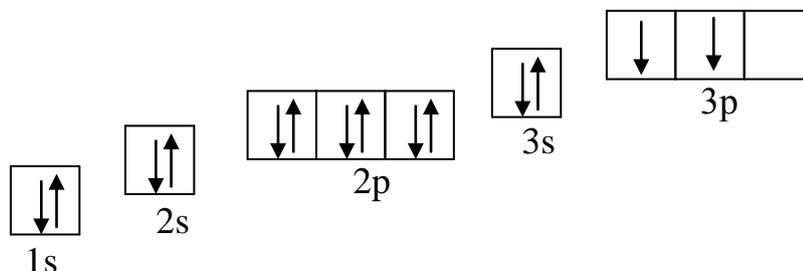
Число электронов в электронной оболочке – 14.

Число электронных слоев – 3.

Распределение электронов в электронной оболочке:



б)

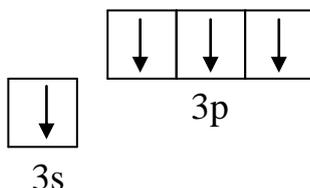
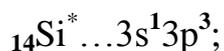


Число валентных электронов – 2 (холостые электроны, находящиеся на последнем энергетическом уровне).

Валентность атома:

а) в невозбужденном состоянии – 2;

б) в возбужденном состоянии – 4.



Местоположение кремния в периодической системе – кремний находится в третьем периоде, в главной подгруппе четвертой группы.

К какому семейству относится: Si – p-элемент?

Металл или неметалл согласно значению электроотрицательности: значение электроотрицательности кремния – 1,8, т.е. это химический элемент, зани-

мающий промежуточное положение между металлами и неметаллами – переходный элемент.

Более или менее электроотрицателен, чем:

а) в сравнении с соседями по группе – кремний более электроотрицателен, чем германий, но менее электроотрицателен, чем углерод;

б) в сравнении с соседями по периоду – кремний более электроотрицателен, чем алюминий, но менее электроотрицателен, чем фосфор.

4.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Из скольких подуровней состоят энергетические уровни при следующих значениях главного квантового числа: а) $n = 1$; б) $n = 3$; в) $n = 4$; г) $n = 2$? Привести буквенные обозначения типов подуровней.

2. Определить число орбиталей, характеризующихся следующими значениями главного и орбитального квантовых чисел: а) $n = 3, l = 2$; б) $n = 3, l = 1$; в) $n = 5, l = 0$. Привести буквенное обозначение этих орбиталей.

3. Какое число электронов может находиться в следующих энергетических состояниях: а) $2s$; б) $4p$; в) $3d$; г) $5f$? Сформулировать правила, которыми определяется число электронов данного энергетического подуровня.

4. Какова максимальная емкость энергетических уровней при:
а) $n = 1$; б) $n = 6$; в) $n = 4$; г) $n = 3$; д) $n = 5$?

5. Описать орбиталь и электронное облако, состояние которого характеризуется квантовыми числами: а) $n = 3, l = 0, m_l = 0$; б) $n = 3, l = 1, m_l = +1$; в) $n = 3, l = 2, m_l = 0$.

6. Какими правилами определяется а) порядок заполнения электронных оболочек атомов; б) число электронов в атоме? Привести электронные конфигурации невозбужденных атомов Br, Mn, Ge, Ti.

7. Сколько в атоме Mg: а) электронов; б) энергетических уровней и подуровней? Привести электронную конфигурацию невозбужденного атома элемента.

8. Напишите общую формулу внешнего электронного слоя инертных газов (кроме He).

9. Какие элементы относятся к s-, p-, d-семейству? Что общего у этих элементов?

10. Напишите общую формулу внешнего электронного уровня галогенов.

11. Составьте электронно-графическую формулу атома элемента азота.

12. Составьте электронно-графическую формулу последнего уровня атома элемента: а) хлора; б) серы; в) хрома; г) титана.

13. Напишите общую формулу внешнего электронного уровня галогенов и составьте общую электронно-графическую формулу внешнего уровня элементов VI группы главной подгруппы.

14. Что общего у электронных оболочек Pb, Ag и чем они отличаются?

15. Определите возможные валентности элементов с порядковыми номерами: а) 16; б) 7; в) 33; г) 14; д) 41.

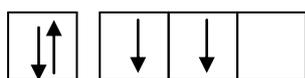
16. Объясните, почему фтор может проявлять только постоянную валентность, равную 1, а хлор – переменную.

17. Объясните, почему гелий и неон являются истинно инертными газами, а остальные могут вступать в химические взаимодействия.

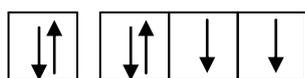
18. Структуры последнего слоя каких элементов изображены: а) $2s^2 2p^3$; б) $3s^3 3p^1$; в) $3d^5 4s^2$; г) $5s^2$?

19. Структуры каких элементов изображены ниже:

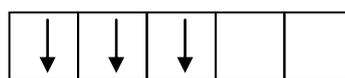
а) $3s 3p$;



б) $2s 2p$;



в) $3d$



г) $4s$?



20. Какие элементы периодической системы должны обладать постоянной валентностью?

21. Составьте электронные и электронно-графические формулы последних уровней элементов с порядковыми номерами: а) 12; б) 20; в) 39; г) 48.

22. Объясните, почему кислород проявляет постоянную валентность, а сера – переменную?

23. Укажите возможные валентности элемента: а) 19; б) 31; в) 35.

24. Какова форма электронного облака, характеризующегося следующим набором квантовых чисел: а) $n = 1, l = 0, m_l = 0$; б) $n = 3, l = 1, m_l = 0$?

5. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

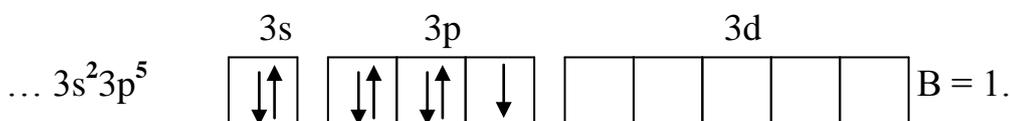
5.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Укажите все возможные валентности для следующих химических элементов: Br, S, Cl, Se, I, P, C, N, Si. Объясните, почему химические элементы, находящиеся в нечетных группах периодической системы, проявляют преимущественно нечетные валентности, а в четных группах – четные валентности.

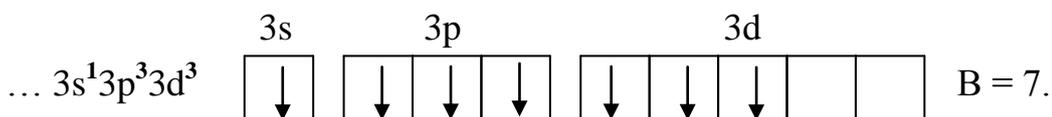
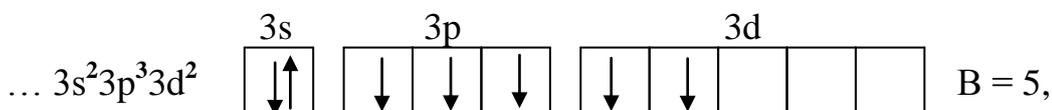
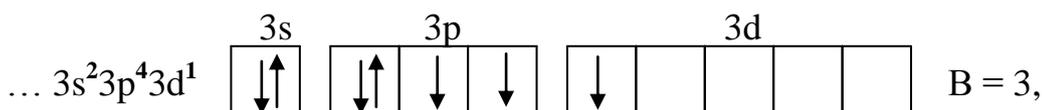
Пример. Укажите все возможные валентности для Cl.

Решение. Строение внешнего электронного слоя хлора следующее:

Нормальное состояние:



Возбужденные состояния:

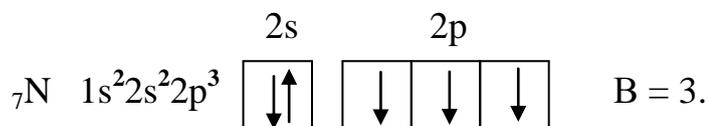


Для хлора, как и для любого другого химического элемента, находящегося в нечетной группе, число электронов нечетное, а последовательное их возбуждение дает всегда нечетное число неспаренных электронов. Таким образом, их валентности будут нечетными.

Задача № 2. Объяснить, почему молекула PCl_5 существует, тогда как молекула NCl_5 не существует, а также объяснить причину следующего: молекула SF_6 существует, а молекула OF_6 не существует; молекула Cl_2O_5 существует, а молекула F_2O_5 не существует.

Пример. Объяснить, почему молекула PCl_5 существует, а молекула NCl_5 не существует.

Решение. Молекула NCl_5 не может существовать, так как азот имеет только 3 неспаренных электрона, дающих 3 химические связи. Распаривание двух s-электронов в пределах второго последнего энергетического уровня невозможно. Электронное строение атома азота:



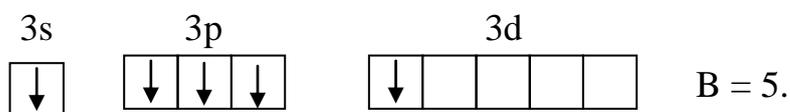
Возможно существование молекулы NCl_3 .

На последнем электронном уровне у азота может находиться два электронных подуровня. Таким образом, нет возможности возбуждения атома азота в пределах существующих энергетических уровней.

Для фосфора картина иная, его последний электронный уровень ($n=3$) имеет три электронных подуровня. В невозбужденном состоянии фосфор проявляет валентность 3, а в возбужденном – 5. Таким образом, фосфор может образовать соединение PCl_5 . Электронное строение атома фосфора:

невозбужденное состояние P – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$, $\text{В} = 3$;

возбужденное состояние P – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$,



Задача № 3. Представить схемы образования химических связей в молекулах: а) Li_2 ; б) Na_2 ; в) Cl_2 ; г) Br_2 – по методу валентных связей (МВС) и по методу молекулярных орбиталей (ММО).

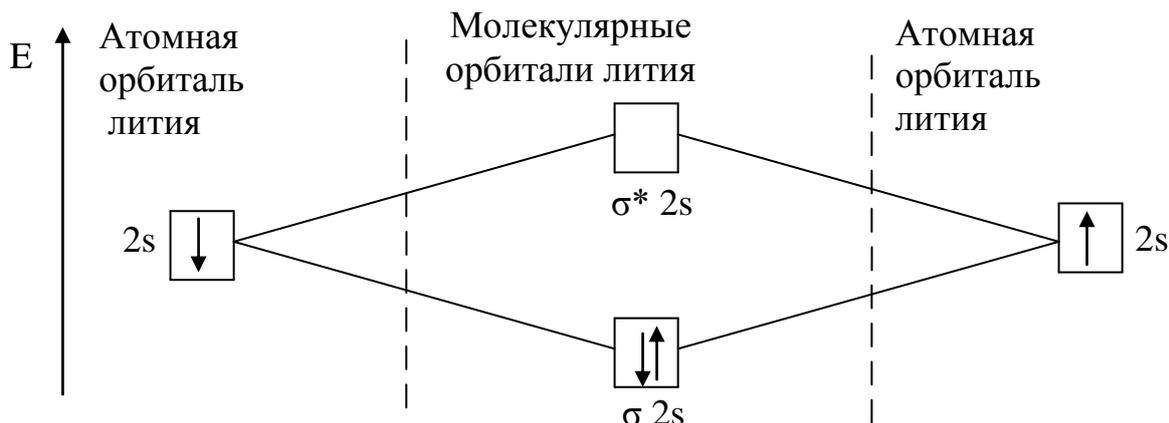
Пример. Представить схему образования химической связи в Li_2 по МВС и по ММО.

Решение. Согласно методу валентных связей схема молекулы Li_2 следующая:



Согласно методу молекулярных орбиталей схема образования молекулы Li_2 : $2\text{Li} [2s^1] \rightarrow \text{Li}_2 [(\sigma 2s)^2] + \text{Q}.$

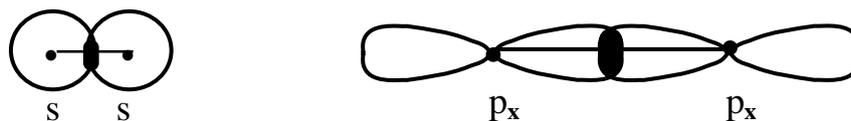
Энергетическая схема образования молекулы Li_2 по ММО:



Задача № 4. Рассмотрите перекрывание: s-s-, p_x - p_x -, p_y - p_y -, p-d- и d-d-орбиталей. В каких случаях образуются σ - и π -связи?

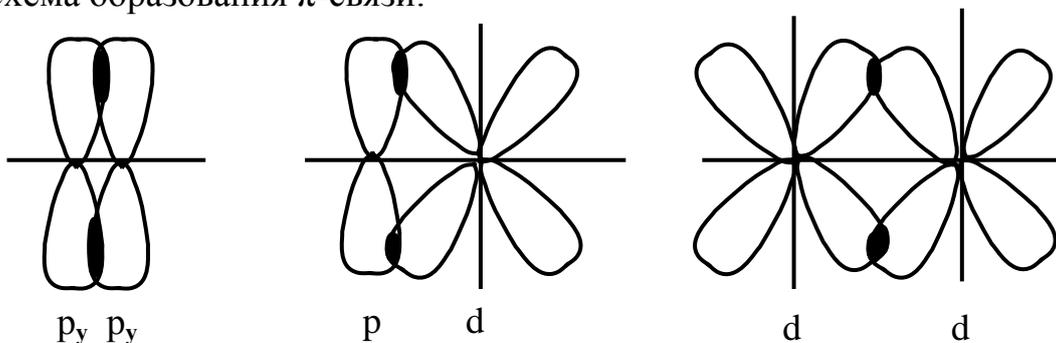
Решение. При перекрывании s-s- и p_x - p_x -орбиталей образуется σ -связь.

Схема образования σ -связи:



При перекрывании p_y - p_y -, p-d- и d-d-орбиталей образуется π -связь.

Схема образования π -связи:



Задача № 5. Укажите типы химических связей в молекулах следующих соединений: NH_3 , Cl_2 , H_2S , CaF_2 , N_2 , H_2O , LiBr .

Решение. Определим разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов в соединениях:

NH_3 : $\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{N})} - \text{ЭО}_{(\text{H})} = 3 - 2,1 = 0,9$ – связь ковалентная полярная.

Cl_2 : $\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{Cl})} - \text{ЭО}_{(\text{Cl})} = 0$ – связь ковалентная неполярная.

H_2S : $\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{S})} - \text{ЭО}_{(\text{H})} = 2,5 - 2,1 = 0,4$ – связь ковалентная полярная.

CaF_2 : $\Delta \text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{F})} - \text{ЭО}_{(\text{Ca})} = 4 - 1 = 3$ – связь ионная.

N_2 : $\Delta \text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{N})} - \text{ЭО}_{(\text{N})} = 0$ – связь ковалентная неполярная.

H_2O : $\Delta \text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{O})} - \text{ЭО}_{(\text{H})} = 3,5 - 2,1 = 1,4$ – связь ковалентная полярная

LiBr : $\Delta \text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{Br})} - \text{ЭО}_{(\text{Li})} = 2,8 - 1 = 1,8$ – связь ионная.

Задача № 6. Укажите из перечисленных молекул: BeH_2 , HBr , PCl_3 , VBr_3 , SiH_4 , CCl_4 – молекулы с гибридизацией. Какого типа эта гибридизация?

Пример. Какой тип гибридизации в молекуле BeH_2 ?

Решение. В невозбужденном состоянии электронная конфигурация внешнего электронного уровня следующая: $\text{Be } 2s^2 2p^0$ $V = 0$.

В возбужденном состоянии $\text{Be}^* 2s^1 2p^1$  $V = 2$.

Образование двух идентичных связей с 2 атомами водорода требует гибридизации типа $sp^1 \rightarrow q^2$

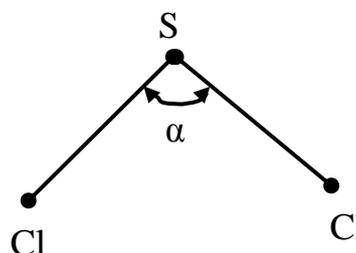
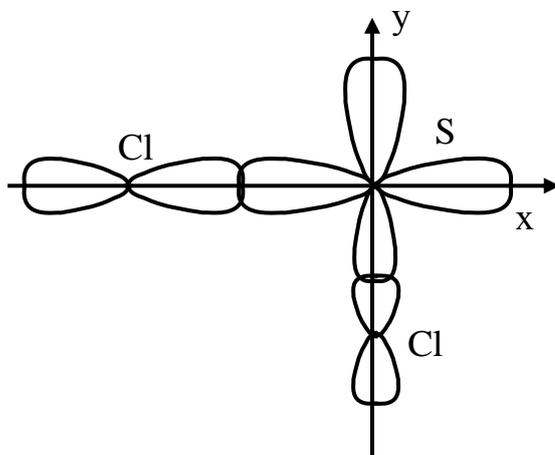
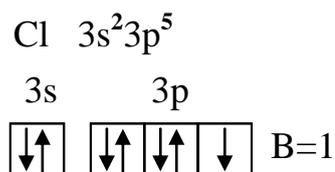
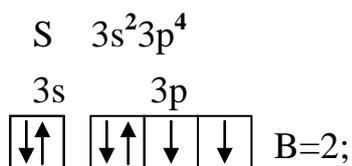


Задача № 7. Какова форма следующих молекул:

SCl_2 , HI , BF_3 , PH_3 , BeH_2 , CF_4 , NH_3 , H_2O ?

Пример. Какова форма молекулы SCl_2 ?

Решение. Электронные конфигурации последних электронных слоев S и Cl следующие:



Оба неспаренных p-электрона серы участвуют в образовании связей с двумя атомами хлора, обладающими по одному неспаренному p-электрону, образуя угловую молекулу SCl_2 с углом α , несколько большим 90° .

5.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Определите тип химической связи в соединениях: CaO , NF_3 , NaF , HClO_3 , K_2S , N_2 , NaOH , H_2SO_4 .

2. Укажите, в каком из соединений каждой пары более выражена полярность связи: а) NaCl и SCl_2 ; б) H_2O и H_2S ; в) NaF и NaCl ; г) PCl_3 и AlCl_3 ; д) Li_2O и BeO .

3. Объясните образование молекулы HF с использованием электронно-графических схем внешних электронных уровней исходных атомов. Покажите пространственное перекрывание валентных облаков взаимодействующих атомов. Прodelайте то же для молекул: а) H_2O ; б) H_2S ; в) PH_3 .

4. Каков тип гибридизации атома углерода в молекуле метана CH_4 ? Укажите величину валентного угла HCH в молекуле.

5. Почему: а) молекула AlCl_3 плоская, а молекула NH_3 тетраэдрическая; б) молекула BeCl_2 линейная, а молекула H_2O угловая?

6. Определите формулы соединений, образующихся при взаимодействии: а) фосфора и хлора; б) серы и кислорода; в) фосфора и кислорода; г) серы и фтора.

7. Определите формулы соединений, образующихся при взаимодействии: а) кальция и серы; б) натрия и фосфора; в) лития и азота; г) магния и фтора.

8. Известно существование молекулы BF_3 . Покажите, что электронное строение атома бора в его невозбужденном состоянии не позволяет предвидеть существование этого соединения.

9. Предложите состояние гибридизации атома бора, объясняющее образование молекулы BF_3 . Какова ее геометрическая форма?

10. Существует ли молекула B_2 ? Если да, то какова кратность связи «бор-бор»? В возбужденном состоянии бор проявляет валентность 3. Какой тип гибридизации проявляет бор при образовании молекулы BCl_3 ? Укажите тип связи B-Cl . Какова форма молекулы BCl_3 ?

6. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

6.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Расчеты по энтальпии реакции.

Пример 1. Рассчитать энергетический эффект химической реакции в стандартных условиях: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{SO}_3(\text{г}) \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$. Известны энтальпии образования участвующих в реакции соединений:

$$\Delta H^0_{298, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = -3434 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} = -1675 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298, \text{SO}_3} = -395,2 \text{ кДж/моль}.$$

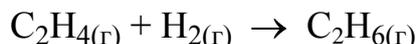
Решение. Энтальпия этой реакции рассчитывается по формуле

$$\Delta H^0_{298, \text{р-ции}} = \Delta H^0_{298, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} - (\Delta H^0_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} + 3\Delta H^0_{298, \text{SO}_3}).$$

$$\Delta H^0_{298, \text{р-ции}} = -3434 + 1675 + 3 \cdot 395,2 = -573,4 \text{ кДж}.$$

Энтальпия системы в ходе реакции уменьшается, в этом случае энергия выделяется, реакция экзотермическая.

Пример 2. Рассчитать энтальпию реакции



в стандартных условиях, зная энтальпии сгорания участвующих в реакции веществ:

$$\Delta H^0_{298, \text{сг. C}_2\text{H}_4} = -1411,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298, \text{сг. H}_2} = -285,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298, \text{сг. C}_2\text{H}_6} = -1560,2 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпии реакции можно рассчитать по формулам:

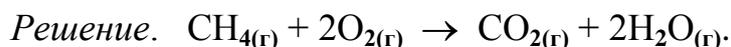
$$\Delta H^0_{298, \text{р-ции}} = \Delta H^0_{298, \text{сг. исх. в-в}} - \Delta H^0_{298, \text{сг. продуктов}};$$

$$\Delta H^0_{298, \text{р-ции}} = \Delta H^0_{298, \text{сг. C}_2\text{H}_4} + \Delta H^0_{298, \text{сг. H}_2} - \Delta H^0_{298, \text{сг. C}_2\text{H}_6};$$

$$\Delta H^0_{298, \text{р-ции}} = -1411,3 - 285,5 + 1560,2 = -136,6 \text{ кДж}.$$

Данная реакция экзотермична.

Пример 3. Определить энтальпию образования метана, зная, что энтальпия реакции горения метана $\Delta H^0_{298,p} = -804,75$ кДж, а стандартные значения энтальпий образования CO_2 и H_2O равны соответственно -396 кДж/моль и $-241,8$ кДж/моль.



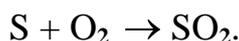
$$\Delta H^0_{298,p} = \Delta H^0_{298,\text{CO}_2} + 2\Delta H^0_{298,\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^0_{298,\text{CH}_4}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298,\text{CH}_4} &= \Delta H^0_{298,\text{CO}_2} + 2\Delta H^0_{298,\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^0_{298,p} = \\ &= -396 - 2 \cdot 241,8 + 804,75 = -74,85 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 4. Какое количество тепла выделяется в ходе горения 10 г серы, если стандартное значение энтальпии образования SO_2 равно $-296,9$ кДж/моль?

Решение. Уравнение химической реакции горения серы –



Энтальпия этой реакции определяется по формуле

$$\Delta H^0_{298,p} = \Delta H^0_{298,\text{SO}_2}; \Delta H^0_{298,p} = -296,9 \text{ кДж,}$$

реакция экзотермическая.

Определяем количество тепла, выделенное при горении 10 г серы.

Согласно уравнению реакции 1 моль дает 296,9 кДж тепла. Составляем пропорцию:

$$\begin{aligned} 32 \text{ г S} &- 296,9 \text{ кДж,} \\ 10 \text{ г S} &- X \text{ кДж;} \\ X &= \frac{10 \text{ г} \cdot 296,9 \text{ кДж}}{32 \text{ г}} = 93 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

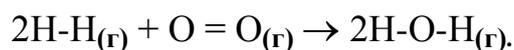
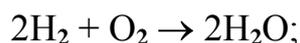
Задача № 2. Расчет энергии связи по энтальпии.

Пример. Определить энергию связи О-Н в молекуле воды, зная стандартное значение энтальпии образования воды в газообразном состоянии, равное $-241,6$ кДж/моль, и энергии связи в молекуле кислорода и в молекуле водорода.

$$E_{\text{O-O}} = 493,24 \text{ кДж/моль;}$$

$$E_{\text{H-H}} = 434,72 \text{ кДж/моль.}$$

Решение. Уравнение реакции образования воды –



Известно, что для реакции с участием всех веществ в газообразном состоянии энтальпия может определяться по следующей формуле:

$$\Delta H^{\circ}_{298, \text{p-ции}} = \Sigma E_{\text{св.исх.в-в}} - \Sigma E_{\text{св.продуктов}};$$

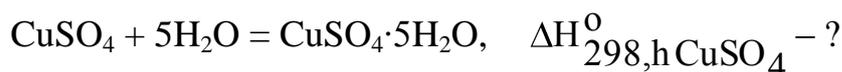
$$\Delta H^{\circ}_{298, \text{p-ции}} = 2\Delta H^{\circ}_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{r})} = -241,6 \cdot 2 = -483,2 \text{ кДж};$$

$$\Delta H^{\circ}_{298, \text{p-ции}} = 2E_{\text{H-H}} + E_{\text{O-O}} - 4E_{\text{H-O}},$$

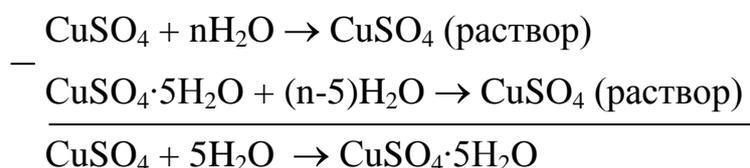
$$\begin{aligned} \text{откуда } E_{\text{H-O}} &= \frac{2E_{\text{H-H}} + E_{\text{O-O}} - \Delta H^{\circ}_{298, \text{p-ции}}}{4} = \\ &= \frac{2 \cdot 434,72 + 493,24 - (-483,2)}{4} = 461,47 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Задача № 3. Расчет энтальпии гидратации.

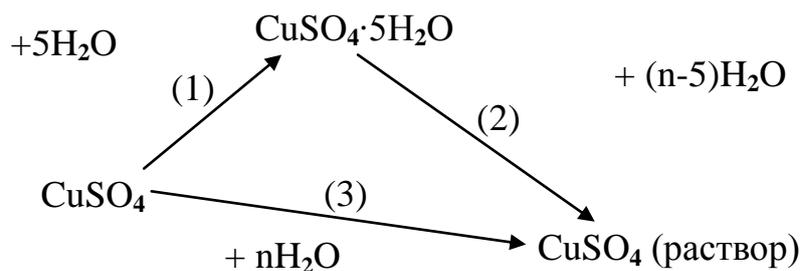
Пример. Известны энтальпии растворения безводного сульфата меди (-66,46 кДж/моль) и кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (+11,7 кДж/моль). Определить энтальпию гидратации CuSO_4 .



Решение. Реакция гидратации может быть представлена как алгебраическая разность двух реакций:



или в виде следующей схемы:



Согласно закону Гесса

$$\Delta H_{(1)} + \Delta H_{(2)} = \Delta H_{(3)}$$

или

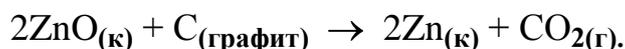
$$\Delta H_{298, \text{hCuSO}_4}^{\circ} + \Delta H_{298, \text{растворен. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \Delta H_{298, \text{растворен. CuSO}_4}^{\circ}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{298, \text{hCuSO}_4}^{\circ} &= \\
 &= \Delta H_{298, \text{растворен. CuSO}_4}^{\circ} - \Delta H_{298, \text{растворен. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}^{\circ}, \\
 \Delta H_{298, \text{hCuSO}_4}^{\circ} &= -66,46 - 11,7 = -78,16 \text{ кДж/моль}.
 \end{aligned}$$

Задача № 4. Расчет энтропии реакции.

Пример. Определить изменение энтропии системы в ходе следующей реакции:



Стандартные значения энтропий, участвующих в реакции веществ, следующие:

$$\begin{aligned}
 S_{298, \text{ZnO}}^{\circ} &= 43,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); & S_{298, \text{C}}^{\circ} &= 5,74 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \\
 S_{298, \text{Zn}}^{\circ} &= 41,59 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); & S_{298, \text{CO}_2}^{\circ} &= 213,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).
 \end{aligned}$$

Решение. Рассчитаем энтропию реакции по формуле

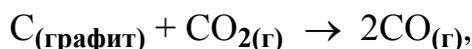
$$\Delta S^0_{298, \text{р-ции}} = \Sigma S^0_{298, \text{продуктов}} - \Sigma S^0_{298, \text{исходных}} ;$$

$$\Delta S^0_{298, \text{р-ции}} = S^0_{298, \text{CO}_2} + 2S^0_{298, \text{Zn}} - (2 \cdot S^0_{298, \text{ZnO}} + S^0_{298, \text{C}}) ;$$

$$\Delta S^0_{298, \text{р-ции}} = 213,6 + 2 \cdot 41,59 - 2 \cdot 43,5 - 5,74 = 204,04 \text{ Дж/К.}$$

Задача № 5. Расчет изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) реакции.

Пример 1. Определить изменение изобарно-изотермического потенциала системы в стандартных условиях в ходе следующей реакции:



если изменение энтальпии системы в ходе этой реакции $\Delta H^0_{298, \text{р}} = 175$ кДж, а изменение энтропии $\Delta S^0_{298, \text{р}} = 188,5$ Дж/К (0,1885 кДж/К). Возможна ли данная реакция в стандартных условиях? Каков ее характер?

Решение. Подставим значения ΔH^0_{298} и ΔS^0_{298} в уравнение Гиббса:

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

если $T = 298$ К, тогда

$$\Delta G^0_{298, \text{р-ции}} = 175 - 298 \cdot 188,5 \cdot 10^{-3} = 118,8 \text{ кДж}; \quad \Delta G^0_{298, \text{р}} > 0.$$

В стандартных условиях эта реакция термодинамически невозможна.

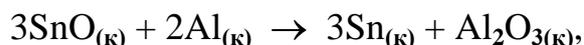
Чтобы ответить на вопрос, каков характер этой реакции и возможна ли она в каких-либо условиях, отличающихся от стандартных, необходимо изучить знаки ΔH и ΔS этой реакции (табл.5).

Таким образом, исследуемая реакция, знаки ΔH и ΔS которой положительны, обратима. Высокие температуры способствуют протеканию этой реакции в прямом направлении. Реакция, являясь невозможной в стандартных условиях, становится возможной при определенных высоких температурах.

Характер реакции в зависимости от значений ΔH и ΔS реакции

Знак ΔH_p	Знак ΔS_p	Знак ΔG_p	Характер реакции
-	+	-	Реакция необратима и протекает до конца в прямом направлении
+	-	+	Реакция необратима и протекает до конца в обратном направлении
-	-	?	Реакция обратима. Низкотемпературный режим способствует протеканию реакции в прямом направлении, а высокотемпературный – в обратном направлении
+	+	?	Реакция обратима. Низкотемпературный режим способствует протеканию реакции в обратном направлении, а высокотемпературный – в прямом направлении

Пример 2. Определить энергию Гиббса реакции:



зная значения стандартных изобарно-изотермических потенциалов веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta G^0_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} = -1580 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta G^0_{298, \text{SnO}} = -256,7 \text{ кДж / моль}.$$

Решение. Формула для расчета энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) химической реакции по значениям изобарно-изотермических потенциалов, участвующих в реакции веществ,

$$\Delta G^0_{298, \text{р-ции}} = \sum \Delta G^0_{298, \text{продуктов}} - \sum \Delta G^0_{298, \text{исходных}}.$$

Для изучаемой реакции

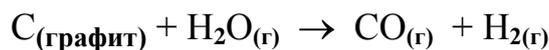
$$\Delta G^0_{298, \text{р-ции}} = \Delta G^0_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} - 3\Delta G^0_{298, \text{SnO}}.$$

Так как значения изобарно-изотермических потенциалов простых веществ в стандартных условиях приняты равными 0,

$$\Delta G^0_{298, \text{р-ции}} = -1580 - 3(-256,7) = -809,9 \text{ кДж}; \Delta G^0_{298, \text{р}} < 0.$$

В стандартных условиях реакция термодинамически возможна.

Пример 3. Определить приблизительно, при какой температуре реакция



становится термодинамически возможной ($G^0_{298, \text{р-ции}} \leq 0$).

Примечание. Предполагается, что изменение величин $\Delta S^0_{\text{р}}$ и $\Delta H^0_{\text{р}}$ незначительно с изменением температуры, поэтому принимается:

$$\Delta S^0_{\text{Т,р}} = \Delta S^0_{298, \text{р-ции}}; \quad \Delta H^0_{\text{Т,р}} = \Delta H^0_{298, \text{р-ции}}.$$

В действительности эти величины неравны, поэтому для более точных расчетов производится определение $\Delta S^0_{\text{Т,р}}$ и $\Delta H^0_{\text{Т,р}}$ по соответствующим законам.

Известны следующие величины:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298, \text{CO}} &= -110,5 \text{ кДж/моль}; & \Delta H^0_{298, \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}} &= -241,8 \text{ кДж/моль}; \\ S^0_{298, \text{C}} &= 5,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; & S^0_{298, \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}} &= 188,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \\ S^0_{298, \text{CO}} &= 197,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; & S^0_{298, \text{H}_2} &= 130,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Решение. Рассчитаем энтропию реакции в стандартных условиях:

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{298, \text{р-ции}} &= S^0_{298, \text{CO}} + S^0_{298, \text{H}_2} - (S^0_{298, \text{H}_2\text{O}} + S^0_{298, \text{C}}) = \\ &= (130,6 + 297,4) - (188,7 + 5,7) = 133,6 \text{ Дж/К} = 0,134 \text{ кДж/К}. \end{aligned}$$

Рассчитываем энтальпию реакции в стандартных условиях:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298, \text{р}} &= \Delta H^0_{298, \text{CO}} - \Delta H^0_{298, \text{H}_2\text{O}} = \\ &= -110,5 - \left(-241,8 \right) = 131,3 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Энергия Гиббса реакции в стандартных условиях:

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{298, \text{р}} &= \Delta H^0_{298, \text{р}} - T \Delta S^0_{298, \text{р}} = \\ &= 131,3 - 298 \cdot 0,134 = 91,4 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

В стандартных условиях изучаемая реакция термодинамически невозможна, однако она обратима, и высокие температуры способствуют протеканию реакции в прямом направлении. Определяем приблизительно температуру, при которой реакция становится термодинамически возможной, при этом принимаем, что термодинамические функции состояния не изменяются при изменении температуры:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{T,p} &= \Delta H^0_{298,p} = 131,3 \text{ кДж}; \\ \Delta S^0_{T,p} &= \Delta S^0_{298,p} = 0,134 \text{ кДж/К}; \\ \Delta G^0_{T,p} &= H^0_{T,p} - T \Delta S^0_{T,p}; \\ \Delta G^0_{T,p} &= 0; \\ \Delta H^0_{T,p} - T \Delta S^0_{T,p} &= 0; \\ T &= \frac{\Delta H^0_{T,p}}{\Delta S^0_{T,p}}; \quad T = \frac{131,3}{0,134}; \quad T = 980 \text{ К}. \end{aligned}$$

Задача № 6. Расчеты по химическому средству.

Пример 1. Можно ли использовать магний для получения титана по следующей реакции:



Известны изобарно-изотермические потенциалы соединения:

$$\Delta G^0_{298, \text{TiCl}_4} \llcorner = -175,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0_{298, \text{MgCl}_2} \llcorner = -141,4 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. Можно подтвердить возможность реакции расчетом ее энергии Гиббса, однако более удобно использовать понятие химического средства.

Энергия Гиббса бинарного соединения, отнесенная к единице химической связи, характеризует химическое средство друг к другу двух химических элементов, образующих химическую связь.

Чем более отрицательна величина энергии Гиббса, отнесенная к единице химической связи одного элемента с рядом других элементов, тем выше его химическое средство к этим элементам:

$$\Delta G^0_{298, \text{Mg-Cl}} = \frac{-141,4}{2} = -70,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0_{298, \text{Ti-Cl}} = \frac{-175,8}{4} = -43,95 \text{ кДж/моль}.$$

Можно заключить, что химическое средство хлора к магнию более высокое, чем к титану. Таким образом, реакция TiCl_4 с магнием термодинамически возможна в стандартных условиях.

Пример 2. Какой оксид среди перечисленных термически более стабилен?

Известно следующее:

$$\Delta G^0_{298, \text{ZnO}} = -319,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0_{298, \text{CdO}} = -226,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0_{298, \text{HgO}} = -58,5 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. Термическая стабильность определяется отношением к реакции разложения:



Оксид является термически более стойким, если он менее склонен к реакции разложения.

Величины энергии Гиббса оксидов характеризуют именно данную реакцию (обратная реакция является реакцией образования оксида из простых веществ).

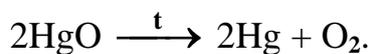
Таким образом, чем более отрицательны величины ΔG оксидов, тем они термически более стойки. Иначе, используем понятие химического сродства: чем более отрицательно значение энергии Гиббса оксида, отнесенной к единице связи «металл-кислород», тем больше химическое сродство металла к кислороду, а значит, оксид термически более стойкий.

В изученных оксидах число связей $\text{Me}=\text{O}$ одинаково, значит сравниваем величины энергий Гиббса самих оксидов.

Сравнение дает следующий результат:

- термически более стойкий оксид цинка;
- термически менее стойкий оксид ртути.

Известно, что при нагревании оксид ртути разлагается:



6.2. Задачи для самостоятельного решения

1. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж тепла. Рассчитать теплоту образования сульфида железа FeS .

2. Определить стандартную теплоту образования PH_3 исходя из уравнения:

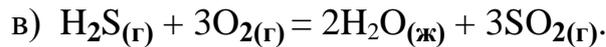
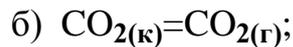
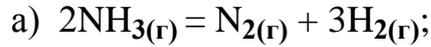


$$\Delta H^0_{298, P_2O_5} = -1492 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298, H_2O} = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

3. При восстановлении 12,7 г CuO углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж тепла. Найти $\Delta H^0_{298, Cu}$, если $\Delta H^0_{298, CO} = -110,5$ кДж/моль.

4. Не производя вычислений, найти знак ΔS следующих процессов:



5. Вычислить ΔG^0_{298} реакции $Fe_2O_{3(к)} + CO_{(г)} \rightarrow Fe_{(к)} + CO_{2(г)}$, зная, что

$$\Delta G^0_{298, Fe_2O_3} = -110,3 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta G^0_{298, CO} = -137,1 \text{ кДж / моль};$$

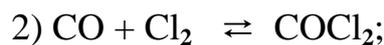
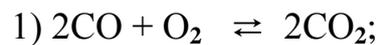
$$\Delta G^0_{298, CO_2} = -394,4 \text{ кДж / моль}.$$

6. Можно ли восстановить водородом до свободного металла при 298 К следующие оксиды: CaO, ZnO, Al₂O₃?

7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

7.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Написать математическое выражение скорости прямой и обратной реакций:



Пример. Для реакции $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ согласно закону действия масс выражения скоростей реакции следующие:

$$v_{пр} = k_{пр} [CO]^2 [O_2],$$

где $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции;

$[\text{CO}]$ и $[\text{O}_2]$ – соответственно концентрации CO и O_2 ;

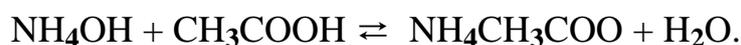
$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{CO}_2]^2,$$

где $k_{\text{обр}}$ – константа скорости обратной реакции;

$[\text{CO}_2]$ – концентрация CO_2 .

Задача № 2. Определить начальную скорость реакции с константой скорости прямой реакции k в растворе, полученном смешением 2 л 0,6 М раствора CH_3COOH и 3 л 1 М раствора NH_4OH .

Решение. Уравнение химической реакции, происходящей в смеси двух растворов, следующее:



Согласно закону действия масс выражение скорости химической реакции

$$v_{\text{пр}} = k [\text{NH}_4\text{OH}] [\text{CH}_3\text{COOH}].$$

Для определения скорости реакции необходимо знать величину концентраций веществ NH_4OH и CH_3COOH в момент их смешения. Для этого определим объем смеси двух растворов:

$$V_{\text{общ}} = V_1 + V_2 = 2 + 3 = 5 \text{ л}.$$

Зная, что в исходном растворе уксусной кислоты содержится $0,6 \cdot 2 = 1,2$ моль CH_3COOH , находим ее концентрацию в смеси:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1,2 \text{ моль}}{5 \text{ л}} = 0,24 \text{ моль / л}.$$

В исходном растворе гидроксида аммония содержится $1 \cdot 3 = 3$ моль NH_4OH , значит, концентрация его в смеси

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{3 \text{ моль}}{5 \text{ л}} = 0,6 \text{ моль / л}.$$

Определяем начальную скорость реакции:

$$v_{\text{пр}} = k [\text{NH}_4\text{OH}]^2 [\text{CH}_3\text{COOH}] = k \cdot 0,24 \cdot 0,6 = 0,114 k.$$

Задача № 3. Как изменится скорость прямой реакции



если давление увеличить в 3 раза?

Решение. Предположим, что в начальный момент до повышения давления концентрации реагирующих веществ следующие:

$$[\text{CO}] = a; \quad [\text{O}_2] = b.$$

Скорость реакции, определяемая по закону действия масс, до повышения давления равна:

$$v = k [\text{CO}]^2 [\text{O}_2] = k a^2 b.$$

Согласно уравнению Менделеева-Клапейрона $pV = nRT$. Повышение давления в 3 раза приводит к повышению концентрации каждого компонента в 3 раза.

Таким образом, после повышения давления концентрации реагирующих веществ станут равными:

$$[\text{CO}] = 3a; \quad [\text{O}_2] = 3b.$$

Скорость реакции после повышения давления

$$v^1 = k [\text{CO}]^2 [\text{O}_2] = k (3a)^2 3b = 27 k a^2 b.$$

Повышение скорости реакции будет следующим:

$$\frac{v_1}{V} = \frac{27 k a^2 b}{k a^2 b} = 27.$$

При повышении давления в 3 раза скорость прямой реакции увеличивается в 27 раз.

Задача № 4. Во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении температуры с 50 до 90°C? Температурный коэффициент реакции γ равен 2,5.

Решение. Согласно правилу Вант-Гоффа

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = 2,5^{\frac{90 - 50}{10}} = 2,5^4 = 39,06.$$

Задача № 5. Константа скорости реакции разложения HI равна $7,96 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$ при 280°C и $3,26 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$ при 300°C . Определить энергию активации, константу скорости при 310°C и температурный коэффициент скорости реакции.

Решение. Воспользуемся формулой, являющейся производной уравнения Аррениуса:

$$E_{\text{акт}} = 2,3R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}},$$

где $K_{T_1} = 7,96 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$;

$$T_1 = 553 \text{ K};$$

$$K_{T_2} = 3,26 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1};$$

$$T_2 = 573 \text{ K};$$

$$R = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$E_{\text{акт}} = 2,3 \cdot 8,31 \frac{553 \cdot 573}{573 - 553} \lg \frac{3,26 \cdot 10^{-6}}{7,96 \cdot 10^{-7}} = 183610 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} =$$

$$= 183,61 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Теперь, зная энергию активации, можно рассчитать константу скорости реакции при 310°C :

$$T_2 = 573 \text{ K}; \quad K_{T_2} = 3,26 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}; \quad T_3 = 583 \text{ K}; \quad K_{T_3} = ?$$

$$E_{\text{акт}} = 183610 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$E_{\text{акт}} = 2,3R \frac{T_2 T_3}{T_3 - T_2} \lg \frac{K_{T_3}}{K_{T_2}} = 2,3R \frac{T_2 T_3}{T_3 - T_2} (\lg K_{T_3} - \lg K_{T_2}).$$

Отсюда

$$\frac{E_{\text{акт}}(T_3 - T_2)}{2,3R T_2 T_3} = \lg K_{T_3} - \lg K_{T_2};$$

$$\lg K_{T_3} = \frac{E_{\text{акт}}(T_3 - T_2)}{2,3R T_2 T_3} + \lg K_{T_2};$$

$$\lg K_{T_3} = \frac{183610 \cdot 10}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 573 \cdot 583} + \lg 3,26 \cdot 10^{-6} = 0,2876 - 5,4873 = -5,2;$$

$$K_{T_3} = 6,31 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}.$$

Определяем температурный коэффициент по следующей формуле:

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$

$$\text{Отсюда } \lg K_{T_2} = \lg K_{T_1} + \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma;$$

$$\begin{aligned} \lg \gamma &= \frac{10(\lg K_{T_2} - \lg K_{T_1})}{T_2 - T_1} = \frac{10(\lg 3,26 \cdot 10^{-6} - \lg 7,96 \cdot 10^{-7})}{573 - 553} = \\ &= \frac{-5,4873 + 6,099}{2} = 0,3058; \\ \gamma &= 2,02. \end{aligned}$$

Задача № 6. Написать математические выражения констант равновесия следующих реакций:



Решение. а) Для гомогенной реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}.$$

б) Для гетерогенной реакции $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$

$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]},$$

так как концентрации твердых веществ не входят в выражение константы равновесия.

Задача № 7. В состоянии равновесия системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при определенной температуре концентрации участвующих в равновесии веществ следующие: $[\text{N}_2] = 0,05$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,5$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,04$ моль/л. Рассчитать константу равновесия этой реакции.

$$\text{Решение. } K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}.$$

Подставим в выражение константы равновесия значения равновесных концентраций:

$$K = \frac{0,04^2}{0,03 \cdot 0,5^3} = \frac{0,0016}{0,03 \cdot 0,125} = 0,427.$$

Задача № 8. Константа равновесия реакции $\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$ при 1000 °С равна 0,5. Исходные концентрации CO и CO₂ равны соответственно 0,05 моль/л и 0,01 моль/л. Рассчитать их концентрации в состоянии равновесия.

Решение. Предположим, что в ходе реакции до момента установления состояния химического равновесия концентрация CO уменьшается на X моль/л. Тогда в состоянии химического равновесия концентрации CO и CO₂ будут следующими:

$$[\text{CO}] = 0,05 - X;$$

$$[\text{CO}_2] = 0,01 + X.$$

Математическое выражение константы равновесия данной реакции:

$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}.$$

Отсюда находим значение X:

$$0,5 = \frac{0,01 + X}{0,05 - X} \Rightarrow X = 0,01.$$

В состоянии равновесия значения концентрации будут следующими:

$$[\text{CO}] = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_2] = 0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ моль/л}.$$

Задача № 9. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ рассчитать константу равновесия в стандартных условиях.

Решение. Между энергией Гиббса и константой равновесия существует следующая взаимосвязь:

$$\Delta G_p^0 = -R T \ln K = -2,303 R T \lg K.$$

Рассчитываем вначале значение ΔG^0_p :

$$\Delta G^0_{298,HI} = 1,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0_{298,p} = 2\Delta G^0_{298,HI} = 2 \cdot 1,3 = 2,6 \text{ кДж}.$$

Находим значение константы равновесия реакции в стандартных условиях [$T = 298\text{K}$, $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$]:

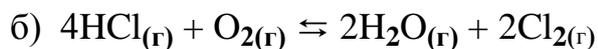
$$\Delta G^0_{298,p} = -2,303 R T \lg K;$$

$$\lg K = -\frac{\Delta G^0_{298,p}}{2,303 R T} = -\frac{2,6 \cdot 1000}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 198} = -0,456; K = 0,35.$$

Задача № 10. В каком направлении сместится равновесие следующих химических реакций:



если увеличить температуру?



если увеличить концентрацию FeCl_3 для реакции а и уменьшить концентрацию H_2O для реакции б?



если увеличить давление?

Решение. Воспользуемся принципом Ле Шателье.

1) Увеличение температуры смещает химическое равновесие в направлении эндотермической реакции, а уменьшение температуры – в направлении экзотермической реакции.

Для реакции $2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{S}$, являющейся эндотермической ($\Delta H^0_p > 0$), увеличение температуры смещает равновесие в сторону прямой реакции (\rightarrow).

2) Увеличение концентрации одного из участвующих в равновесии веществ смещает химическое равновесие в сторону реакции, уменьшающей концентрацию этого вещества.

Уменьшение концентрации одного из участвующих в равновесии веществ смещает химическое равновесие в сторону реакции, увеличивающей концентрацию этого вещества.

Для реакции $\text{FeCl}_3 + 3\text{KCNS} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{KCl}$ увеличение концентрации FeCl_3 , являющегося реактивом, смещает равновесие в сторону реакции, уменьшающей его концентрацию, т.е. в прямом направлении (\rightarrow).

3) Увеличение давления смещает химическое равновесие в направлении реакции, вызывающей уменьшение объема системы, т.е. в сторону реакции с уменьшением числа газообразных молекул.

Для реакции $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ увеличение давления смещает равновесие в сторону обратной реакции (\leftarrow), так как число молекул исходных веществ (2 молекулы SO_3) меньше, чем число молекул продуктов реакции (2 молекулы $\text{SO}_2 + 1$ молекула O_2 , итого 3 молекулы).

7.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Написать выражение скорости химических реакций:



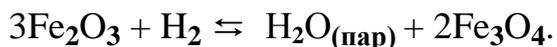
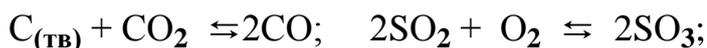
2. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$, если увеличить концентрацию водорода в 2 раза?

3. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 1,5. Во сколько раз увеличится скорость данной реакции при повышении температуры на 30°C ?

4. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?

5. Определить, как изменится скорость прямой реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, если общее давление в системе увеличить в 4 раза.

6. Написать выражение константы равновесия для реакций:



7. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, равны: $[N_2] = 0,2$ моль/л; $[H_2] = 0,3$ моль/л; $[NH_3] = 0$ моль/л. Как изменится скорость химической реакции, когда концентрация аммиака станет $0,1$ моль/л?

8. При некоторой температуре и давлении в сосуде емкостью $0,5$ л находится $0,03$ моль диоксида азота. Вычислить константу скорости k_1 прямой реакции, протекающей по уравнению $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$, если скорость реакции при данных условиях равна $1,08$ моль/(л·с).

9. Рассчитать энергию активации реакции, если константы скорости этой реакции при 273 и 280 К соответственно равны $4,04 \cdot 10^{-5}$ и $7,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

10. В сосуд объемом $0,5$ л было помещено $0,5$ моль H_2 и $0,5$ моль азота. При некоторой температуре к моменту равновесия образовалось $0,02$ моль аммиака. Вычислить константу равновесия данной системы.

11. При наступлении равновесия в реакции $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O_{(пар)}$ концентрации веществ составляют: $[CO_2] = 0,004$ моль/л; $[H_2] = 0,001$ моль/л; $[CO] = 0,02$ моль/л; $[H_2O] = 0,02$ моль/л. Вычислить константу равновесия и первоначальные концентрации CO_2 и H_2 . Концентрации CO и H_2O в начальный момент равны 0 .

12. Константа равновесия K реакции $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ при некоторой температуре равна $0,3$. Вычислить концентрации компонентов системы при наступлении равновесия, если первоначальная концентрация NO_2 равна $9,2$ г/л.

13. Рассчитать константу равновесия химической реакции при 300 К, если стандартная энергия Гиббса реакции при этой температуре равна $-57,3$ кДж/моль.

14. Определить стандартную энергию Гиббса химической реакции при 1000 К, если константа равновесия равна 10^{10} .

8. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ. РАСТВОРИМОСТЬ

8.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Расчеты по процентной концентрации растворов.
Формула, выражающая процентную концентрацию раствора –

$$C \% = \frac{m_{\text{р.в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%,$$

где $m_{\text{р.в-ва}}$ – масса растворенного вещества;

$m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора, $m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р.в-ва}} + m_{\text{р-ля}}$.

Пример 1. Рассчитать процентную концентрацию раствора, полученного растворением 80 г сахара в 160 г воды.

Решение. $m_{\text{р-ра}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{сахара}} = 80 + 160 = 240 \text{ г.}$

$$C \% = \frac{80}{240} \cdot 100 = 33,3 \%$$

Пример 2. Рассчитать массы поваренной соли и воды, необходимые для приготовления 250 г 2,5%-ного раствора.

Решение. $m_{\text{р.в-ва}} = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot C\%}{100 \%};$

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{250 \cdot 2}{100} = 6,25 \text{ г.}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{NaCl}} = 250 - 6,25 = 243,75 \text{ г.}$$

Пример 3. Рассчитать концентрацию раствора, полученного смешением 300г 10%-ного раствора хлороводорода и 400г 20%-ного раствора хлороводорода.

Решение. Определяем массы растворенной HCl в каждом растворе:

$$m''_{\text{HCl}} = \frac{m'_{\text{р-ра}} \cdot C' \%}{100 \%} = \frac{300 \cdot 10}{100} = 30 \text{ г};$$

$$m''_{\text{HCl}} = \frac{m''_{\text{р-ра}} \cdot C'' \%}{100 \%} = \frac{400 \cdot 20}{100} = 80 \text{ г.}$$

После смешивания

$$m_{\text{HCl}} = m'_{\text{HCl}} + m''_{\text{HCl}} = 30 + 80 = 110 \text{ г};$$

$$m_{\text{р-ра}} = m'_{\text{р-ра}} + m''_{\text{р-ра}} = 300 + 400 = 700 \text{ г}.$$

Определяем концентрацию полученного раствора:

$$C \% = \frac{m_{\text{HCl}} \cdot 100 \%}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{110 \cdot 100}{700} = 15,7 \%$$

Пример 4. Какова концентрация серной кислоты в растворе, полученном смешиванием 200г 10%-ного раствора серной кислоты и 100г 5%-ного раствора сульфата натрия?

Решение. Масса полученного раствора определяется как сумма масс смешанных растворов:

$$m_{\text{р-ра}} = m'_{\text{р-ра}} + m''_{\text{р-ра}} = 200 + 100 = 300 \text{ г};$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m'_{\text{р-ра}} \cdot C\%}{100 \%} = \frac{200 \cdot 10}{100} = 20 \text{ г}.$$

Далее определим концентрацию серной кислоты в полученном растворе:

$$C \% = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \% = \frac{20 \cdot 100}{300} = 6,67 \%$$

Задача № 2. Расчеты по молярной концентрации (молярности) раствора.

Формула для расчета молярности раствора –

$$C = \frac{m_{\text{р.в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{р.в-ва}} V},$$

где C – молярность раствора, моль/л;

$m_{\text{р.в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

$M_{\text{р.в-ва}}$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V – объем раствора, мл; если объем выражается в литрах, тогда в формуле исчезает коэффициент 1000.

Пример 1. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора?

Решение. $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ г/моль};$

$$m_{\text{р.в-ва}} = C M_{\text{р.в-ва}} V;$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 98 \cdot 2 = 392 \text{ г.}$$

Пример 2. 250 мл раствора содержат 7г KOH. Какова молярность этого раствора?

Решение. $M_{\text{KOH}} = 56 \text{ г/моль};$

$$C = \frac{m_{\text{KOH}} \cdot 1000}{M_{\text{KOH}} V} = \frac{7 \cdot 1000}{56 \cdot 250} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Задача № 3. Расчеты по нормальной концентрации (нормальности) раствора.

Для расчета нормальности пользуемся следующей формулой:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{р.в-ва}} \cdot 1000}{\text{Э}_{\text{р.в-ва}} V},$$

где $C_{\text{н}}$ – нормальная концентрация раствора;

$\text{Э}_{\text{р.в-ва}}$ – эквивалентная масса растворенного вещества.

Пример. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2 л 0,1н раствора?

Решение. $\text{Э}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,7 \text{ г/моль};$

$$m_{\text{р.в-ва}} = C_{\text{н}} \text{Э}_{\text{р.в-ва}} V;$$

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,1 \cdot 32,7 \cdot 2 = 6,54 \text{ г.}$$

Задача № 4. Расчеты по разбавлению растворов.

Выведем формулу для расчетов при разбавлении растворов, учитывая, что концентрация как исходного, так и приготовленного растворов может быть выражена любым способом ($C \%$, C , $C_{\text{н}}$), а также исходя из того, что при разбавлении растворов постоянной остается масса растворенного вещества.

Для раствора, концентрация которого выражена в процентах,

$$m_{p.v-va} = \frac{C \% m_{p-ra}}{100\%},$$

а так как $m_{p-ra} = V\rho$,

$$\text{то } m_{p.v-va} = \frac{C \% V_{p-ra} \rho_{p-ra}}{100\%},$$

где ρ_{p-ra} – плотность раствора, г/мл.

Для молярной концентрации

$$m_{p.v-va} = \frac{C M_{p.v-va} V'_{p-ra}}{1000}.$$

Для нормальной концентрации

$$m_{p.v-va} = \frac{C_n \mathcal{E}_{p.v-va} V''_{p-ra}}{1000}.$$

Приравниваем правые части уравнений:

$$\frac{C \% V_{p-ra} \rho_{p-ra}}{100\%} = \frac{C M_{p.v-va} V'_{p-ra}}{1000} = \frac{C_n \mathcal{E}_{p.v-va} V''_{p-ra}}{1000}.$$

Пример. Сколько миллилитров 98%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты?

Решение. Воспользуемся первым членом приведенного выше уравнения для концентрированного исходного раствора кислоты и третьим членом – для приготовления разбавленного раствора серной кислоты:

$$\frac{C \% V_{p-ra} \rho_{p-ra}}{100\%} = \frac{C_n \mathcal{E}_{H_2SO_4} V''_{p-ra}}{1000},$$

где $C\% = 98\%$;

$C_n = 3$ экв/л;

V_{p-ra} – неизвестный объем исходного раствора;

$V''_{p-ra} = 300$ мл;

$\mathcal{E}_{H_2SO_4} = 49$ г/моль.

$$\text{Отсюда } V_{p-ra} = \frac{C_n \mathcal{E}_{H_2SO_4} V''_{p-ra} 100\%}{C\% 1000 \rho_{p-ra}};$$

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{3 \cdot 49 \cdot 300 \cdot 100}{98 \cdot 1000 \cdot 1,84} = 24,46 \text{ мл.}$$

Задача № 5. Расчеты по переходу от одного способа выражения концентрации данного раствора к другому.

При переходе от одной концентрации данного раствора к другой остаются постоянными не только масса растворенного вещества, но и объем раствора, т.е.

$$V_{\text{р-ра}} = V'_{\text{р-ра}} = V''_{\text{р-ра}}.$$

Предыдущая формула принимает следующий вид:

$$\frac{C\% \rho_{\text{р-ра}}}{100\%} = \frac{C M_{\text{р.в-ва}}}{1000} = \frac{C_{\text{н}} \mathcal{E}_{\text{р.в-ва}}}{1000}.$$

Пример. Определить молярность 36,5%-ного раствора соляной кислоты ($\rho=1,18$ г/мл).

Решение. Воспользуемся первым и вторым членами последнего уравнения и выведем выражение для определения молярности:

$$C = \frac{C\% \rho_{\text{р-ра}} \cdot 1000}{100\% \cdot M_{\text{HCl}}} = \frac{36,5 \cdot 1,18 \cdot 1000}{1000 \cdot 36,5} = 11,8 \text{ моль/л.}$$

Задача № 6. Расчеты по законам Рауля. Давление паров разбавленного раствора.

По закону Рауля, понижение давления пара Δp над раствором прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$\Delta p = p_1^0 N,$$

где p_1^0 – давление пара чистого растворителя;

N – мольная доля растворенного вещества,

$$N = \frac{n_{M_{\text{в-ва}}}}{n_{M_{\text{в-ва}}} + n_{M_{\text{р-ля}}}},$$

где n_M – число молей растворенного вещества и растворителя.

$$\Delta p = p_1^0 - p_1,$$

где p_1 – давление паров растворителя над раствором.

Отсюда $\Delta p - p_1 = p_1^0 N$; $p_1 = p_1^0 (1 - N)$.

Пример. Определить давление насыщенных паров раствора, содержащего 45 г глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в 720 г воды при $25^\circ C$. Давление насыщенного пара воды при $25^\circ C$ равно 3153,4 Па.

Решение. Рассчитываем молярную долю растворенного вещества:

$$n_{M,H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{720 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 40 \text{ моль};$$

$$n_{M,C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{45 \text{ г}}{180 \text{ г/моль}} = 0,25 \text{ моль};$$

$$N_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{M,C_6H_{12}O_6}}{n_{M,H_2O} + n_{M,C_6H_{12}O_6}} = \frac{0,25}{0,25 + 40} = 0,0062.$$

Определяем давление паров воды над раствором:

$$P_1 = P_1^0 (1 - N) = 3153,4 (1 - 0,0062) = 3133,8 \text{ Па}.$$

Задача № 7. Расчеты по понижению температуры замерзания растворов.

По закону Рауля понижение температуры замерзания прямо пропорционально молярной концентрации раствора:

$$\Delta t = K_k C_m,$$

где K_k – криоскопическая постоянная растворителя;

C_m – молярная концентрация раствора (число молей растворенного вещества $\frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва}}$ в 1000 г растворителя),

$$C_m = \frac{m_{р.в-ва} \cdot 1000}{M_{р.в-ва} m_{р-ля}}.$$

Отсюда
$$\Delta t = \frac{K_k m_{р.в-ва} \cdot 1000}{M_{р.в-ва} m_{р-ля}}.$$

Пример. Рассчитать температуру замерзания 3%-ного водного раствора этиленгликоля ($HOCH_2 - CH_2OH$), $K_k = 1,853$.

Решение. Выведем формулу для перехода от процентной концентрации к моляльности раствора.

Для процентной концентрации

$$m_{p.v-va} = \frac{C \% m_{p-ra}}{100 \%}.$$

Для моляльности

$$m_{p.v-va} = \frac{C_m M_{p.v-va} m_{p-ля}}{1000};$$
$$\frac{C \% m_{p-ra}}{100 \%} = \frac{C_m M_{p.v-va} m_{p-ля}}{1000}.$$

Отсюда

$$C_m = \frac{C \% 1000 m_{p-ra}}{100 \% M_{p.v-va} m_{p-ля}}.$$

Если принять m_{p-ra} за 100, тогда $m_{p-ля} = 100 - C \%$.

$$C_m = \frac{C \% 1000}{M_{p.v-va} (100 \% - C \%)}.$$

Находим моляльность рассматриваемого раствора:

$$C_m = \frac{3 \cdot 1000}{(100 - 3) M_{C_2H_6O_2}} = \frac{3 \cdot 1000}{97 \cdot 62} = 0,5 \text{ моль/1000 г р-ля.}$$

Рассчитаем понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta t = K_k C_m = 1,853 \cdot 0,5 = 0,92^\circ.$$

Температура замерзания водного раствора

$$t_{p-ra} = t_{H_2O} - \Delta t = 0 - 0,92 = -0,92^\circ C.$$

Задача № 8. Расчеты по повышению температуры кипения растворов:

$$\Delta t = K_э C_m = K_э \frac{1000 m_{p.v-va}}{M_{p.v-va} m_{p-ль}},$$

где Δt – повышение температуры;

$K_э$ – эбуллиоскопическая константа растворителя.

Пример. Рассчитать температуру кипения 0,1 молярного водного раствора глюкозы ($K_3 = 0,516$).

Решение. Формула для перехода от молярной концентрации к моляльной –

$$C_m = \frac{1000 C}{1000 \rho_{p-ра} - C M_{p.в-ва}}.$$

Так как раствор разбавленный, то принимаем $\rho = 1$ г/мл, тогда

$$C_m = \frac{1000 \cdot 0,1}{1000 - 0,1 \cdot 180} = 0,102 \text{ моль/1000 г р-ля};$$

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 180 \text{ г/моль}.$$

Определяем повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta t = K_3 C_m = 0,516 \cdot 0,102 = 0,053^\circ.$$

Температура кипения этого раствора

$$t_{p-ра} = t_{\text{кип.}H_2O} + \Delta t = 100 + 0,053 = 100,053^\circ C.$$

Задача № 9. Расчеты по уравнению химической реакции, протекающей в растворе.

Для химического уравнения общего вида



верно следующее соотношение числа эквивалентов:

$$n_{Э,A} = n_{Э,B} = n_{Э,C}.$$

Если участвующие в реакции вещества взяты в виде растворов и если их концентрации выражены:

- а) для вещества А – $C\%$;
- б) для вещества В – C (молярность);
- в) для вещества С – C_n (нормальность),

тогда массы и число эквивалентов каждого из веществ, находящихся в определенных объемах растворов этих веществ, определяются по формулам:

$$m_A = \frac{C\% V'_{p-ра} \rho_{p-ра}}{100\%};$$

$$n_{\text{Э},A} = \frac{m_A}{\text{Э}_A} = \frac{C\% V'_{\text{р-ра}} \rho_{\text{р-ра}}}{100\% \text{Э}_A};$$

$$m_B = \frac{C M_B V''_{\text{р-ра}}}{1000};$$

$$n_{\text{Э},B} = \frac{m_B}{\text{Э}_B} = \frac{C M_B V''_{\text{р-ра}}}{100\% \text{Э}_B};$$

$$m_C = \frac{C_{\text{H}} \text{Э}_C V'''_{\text{р-ра}}}{1000};$$

$$n_{\text{Э},C} = \frac{m_C}{\text{Э}_C} = \frac{C_{\text{H}} \text{Э}_C V'''_{\text{р-ра}}}{1000}.$$

Так как числа эквивалентов, участвующих в реакции веществ, равны между собой, то можно записать:

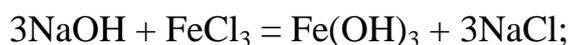
$$n_{\text{Э}} = \frac{C\% V'_{\text{р-ра}} \rho_{\text{р-ра}}}{100\% \text{Э}_A} = \frac{C M_B V''_{\text{р-ра}}}{1000 \text{Э}_B} = \frac{C_{\text{H}} V'''_{\text{р-ра}}}{1000}.$$

Если концентрации участвующих в реакции веществ выражены в нормальности, то формула для расчетов приобретает вид:

$$C'_{\text{H}} V'_{\text{р-ра}} = C''_{\text{H}} V''_{\text{р-ра}}.$$

Пример 1. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа?

Решение. Предложенный метод не требует обязательного написания уравнения реакции для осуществления таких расчетов.



$$n_{\text{Э},\text{FeCl}_3} = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{\text{Э}_{\text{FeCl}_3}} = \frac{C_{\text{H,NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{1000}.$$

Отсюда
$$V_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3} \cdot 1000}{\text{Э}_{\text{FeCl}_3} C_{\text{H,NaOH}}};$$

$$\text{Э}_{\text{FeCl}_3} = \frac{\text{FeCl}_3}{3} = \frac{162,5}{3} = 54,1 \text{ г/моль};$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{2,700 \cdot 1000}{54,1 \cdot 0,2} = 250 \text{ мл.}$$

Пример 2. Для нейтрализации 20 мл 2-молярного раствора H_2SO_4 необходимо 8 мл раствора щелочи. Какова нормальность щелочи ?

Решение. Формула для расчета –

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\Xi_{\text{H}_2\text{SO}_4} 1000} = \frac{C_{\text{H,NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{1000}.$$

Так как $\frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\Xi_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = n_{\text{H}}$ – числу атомов водорода, участвующих в реак-

ции, то формула примет вид

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} n_{\text{H}} V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{H,NaOH}} V_{\text{NaOH}},$$

откуда

$$C_{\text{H,NaOH}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} n_{\text{H}} V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 20}{8} = 10 \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Какой объем 80 %-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,72$ г/мл) необходим для реакции с 200 мл 1,5-молярного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$?

Решение. Формула для расчета –

$$\frac{C\% V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \rho_{\text{р-ра}}}{100 \Xi_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2} V_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{1000 \Xi_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}.$$

Так как $\frac{M_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{\Xi_{\text{Ba}(\text{OH})_2}} = n_{\text{OH}}$, где n_{OH} – число групп OH, участвующих в

реакции, то $\frac{C\% V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \rho_{\text{р-ра}}}{\Xi_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} n_{\text{OH}} V_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{10}$.

Отсюда

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{Ba(OH)}_2} \cdot n_{\text{OH}} \cdot V_{\text{Ba(OH)}_2} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{10 \text{ C\% } \rho_{\text{р-ра}}};$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1,5 \cdot 2 \cdot 200 \cdot 49}{10 \cdot 80 \cdot 172} = 21,37 \text{ мл.}$$

Пример 4. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для реакции осаждения Al(OH)_3 с 200 мл 0,6 н раствора AlCl_3 ?

Решение. Формула для расчета –

$$C_{\text{H, NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = C_{\text{H, AlCl}_3} \cdot V_{\text{AlCl}_3};$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{H, AlCl}_3} \cdot V_{\text{AlCl}_3}}{C_{\text{H, NaOH}}} = \frac{200 \cdot 0,6}{0,2} = 600 \text{ мл.}$$

Пример 5. Смешивается 300 мл 0,5 М раствора хлорида бария со 100 мл 6 %-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,04$ г/мл). Какова масса полученного осадка?

Решение. $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$, полученный осадок – сульфат бария.

Так как указаны количества обоих реагирующих веществ, то необходимо определить вещество, взятое в избытке.

$$n_{\mathcal{E}, \text{BaCl}_2} = \frac{C_{\text{BaCl}_2} \cdot M_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2}}{1000 \cdot \mathcal{E}_{\text{BaCl}_2}} = \frac{0,5 \cdot 2 \cdot 300}{1000} = 0,3 \text{ моль.}$$

$$n_{\mathcal{E}, \text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{C\%} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \rho_{\text{в-ва}}}{100 \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{6 \cdot 100 \cdot 1,04}{100 \cdot 49} = 0,128 \text{ моль.}$$

Таким образом, BaCl_2 взято в избытке:

$$n_{\mathcal{E}, \text{BaCl}_2} > n_{\mathcal{E}, \text{H}_2\text{SO}_4}.$$

Дальнейший расчет производим по веществу, взятому в недостатке, т.е. по серной кислоте.

$$\text{Так как } n_{\mathcal{E}, \text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\mathcal{E}, \text{BaSO}_4} = 0,128 \text{ моль,}$$

находим массу BaSO_4 : $n_{\text{Э, BaSO}_4} = \frac{m_{\text{BaSO}_4}}{\text{Э}_{\text{BaSO}_4}}$,

откуда

$$m_{\text{BaSO}_4} = n_{\text{Э, BaSO}_4} \text{Э}_{\text{BaSO}_4};$$

$$\text{Э}_{\text{BaSO}_4} = \frac{M_{\text{BaSO}_4}}{2} = 116,5 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{BaSO}_4} = 0,128 \cdot 116,5 = 14,9 \text{ г.}$$

Задача № 10. Расчеты по растворимости твердых веществ в жидкостях.

Основная формула для выражения растворимости твердого вещества в жидкости –

$$R_{\text{В-ва}}^t = \frac{m_{\text{р.в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} 100,$$

где $R_{\text{В-ва}}^t$ – растворимость вещества при данной температуре;

$m_{\text{р.в-ва}}$ – максимально возможная масса вещества, растворенного в 100 г растворителя при данной температуре, г.

Пример 1. Для приготовления насыщенного раствора KCl при 40°C взято 50г воды и 20г KCl . Какова растворимость KCl в воде при данной температуре?

Решение. $R_{\text{KCl}}^{40} = \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} 100 = \frac{20}{50} 100 = 40 \text{ г/100 г H}_2\text{O}.$

Пример 2. В 300г горячей воды растворено 219г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Найти массу кристаллов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, полученных при охлаждении приготовленного горячего раствора до 20°C . Известно, что растворимость $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 20°C равна 13,1 г на 100 г воды.

Решение. Определяем, сколько может быть растворено $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 300 г воды при 20°C :

$$R_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{20} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} 100,$$

откуда

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} R_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{20}}{100} = \frac{300 \cdot 13,1}{100} = 39,3 \text{ г.}$$

Масса кристаллов – это разность массы растворенного вещества в горячем растворе и массы растворенного вещества в охлажденном растворе (рис.3):

$$m_{\text{крист}} = 219 \text{ г} - 39,3 \text{ г} = 179,7 \text{ г K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7.$$

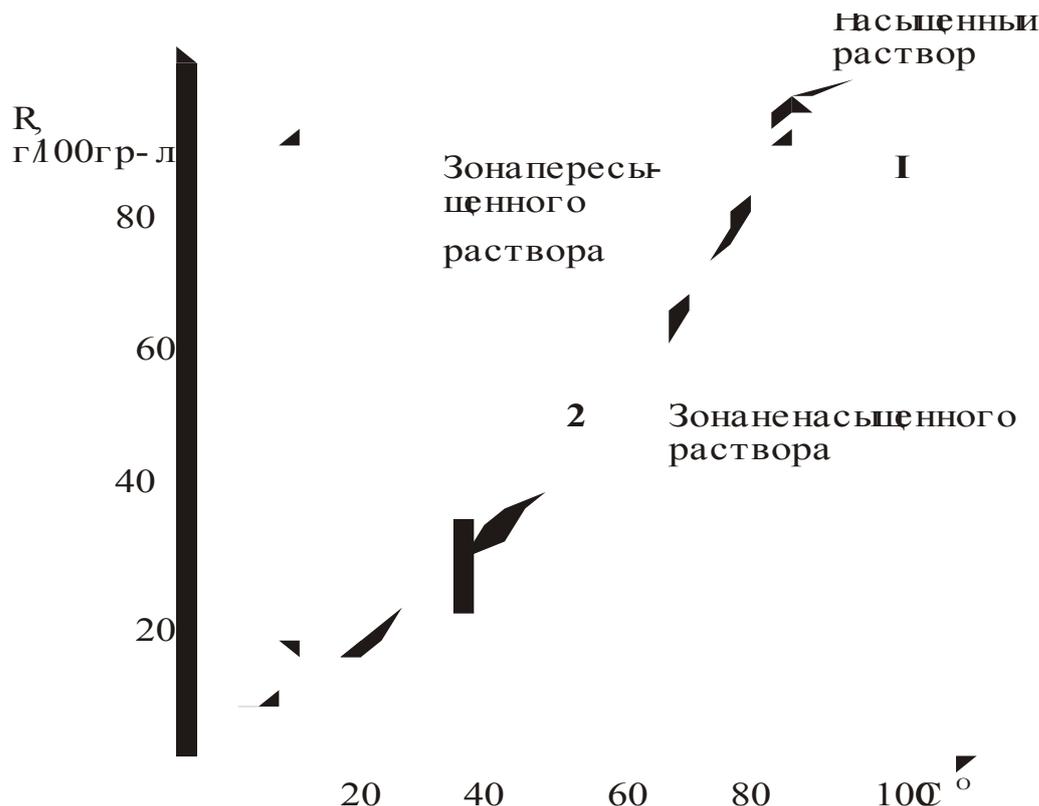


Рис.3 – Графическое изображение процесса выпадения кристаллов при охлаждении раствора:

- 1 – участок охлаждения ненасыщенного раствора от заданной температуры до температуры образования насыщенного раствора;
- 2 – участок охлаждения насыщенного раствора до заданной температуры с уменьшением растворимости вещества, что приводит к его кристаллизации (в данном случае мы предполагаем, что пересыщенный раствор не образуется)

8.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько FeCl_3 содержится в 20 мл 40%-ного раствора, плотность которого 1,133 г/мл? Какова молярная концентрация раствора?
2. Сколько граммов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можно получить из 1 л 12%-ного раствора безводной соли FeSO_4 , плотность которого 1,122 г/см³?
3. Сколько граммов CuSO_4 содержится в 10,0 мл 0,2 М раствора? Какова его нормальность?
4. Вычислить молярность и нормальность 5%-ного раствора H_3PO_4 , плотность которого равна 1,027 г/мл.
5. Сколько миллилитров 0,5 н раствора щелочи требуется, чтобы осадить в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ всю медь, содержащуюся в 15 мл 1,2 н раствора CuCl_2 ?
6. При 25°C растворимость NaCl равна 36,0 г в 100 г воды. Выразить в процентах концентрацию насыщенного раствора соли.
7. Какой объем 92%-ной серной кислоты плотностью 1,83 г/см³ следует взять для приготовления 3 л 0,5 н раствора ?
8. В 50 г бензола растворено 1,6 г нафталина. Температура замерзания полученного раствора оказалась равной 4,2°C. Определить молекулярную массу нафталина, если температура плавления бензола равна 5,5°C, а криоскопическая константа бензола – 5,2.
9. Хлороформ кипит при температуре 61,2°C. Раствор, содержащий 1,9 г камфоры в 50 г хлороформа, кипит при температуре 62,17°C. Вычислить молекулярную массу камфоры, если эбуллиоскопическая константа хлороформа равна 3,88.
10. Имеется 10%-ный раствор метанола CH_3OH и 10%-ный раствор этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Какой из этих растворов будет замерзать при более низкой температуре?
11. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 350 г воды при 20°C. Плотность раствора считать равной единице.
12. Чему равно давление насыщенного пара над раствором, содержащим 0,2 моль сахара в 450 г воды, при 20°C, если давление пара над чистой водой при 20°C равно $2,3 \cdot 10^3$ Па (17,5 мм рт.ст)?
13. При одинаковой ли температуре будут замерзать 10%-ный раствор муравьиной кислоты и 10%-ный раствор уксусной кислоты?

9. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

9.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Указать электролиты среди следующих веществ: NaCl, KOH, C₂H₅OH, CH₃COOH, C₆H₁₂O₆, C₆H₆, HBr.

Решение. К электролитам относятся основания, кислоты и соли. Среди вышеперечисленных веществ электролитами являются: KOH – основание, CH₃COOH и HBr – кислоты и NaCl – соль.

Задача № 2. Среди следующих электролитов указать сильные и слабые электролиты: CaCl₂, H₂SO₄, H₃PO₄, HF, Cr₂(SO₄)₃, Ca(OH)₂, Cu(OH)₂, KHCO₃, Na₂HPO₄, CuOHCl, Fe(OH)₂Br. Написать уравнения электролитической диссоциации.

Решение. При написании уравнений электролитической диссоциации пользуются следующими правилами:

1. Для сильных электролитов условно пишем одну стрелку (→).

Например: $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$.

2. Для слабых и средних электролитов пишем две стрелки в обратных направлениях (⇌). Диссоциация этих электролитов протекает ступенчато.

Например: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$;

$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$.

Диссоциация кислых и основных солей происходит следующим образом:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$; $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$;

$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Br}^-$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{OH}^-$;

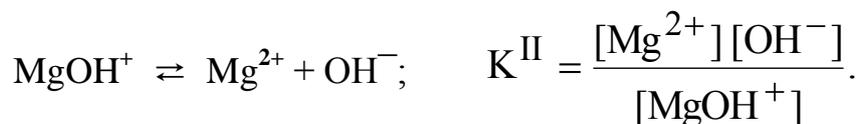
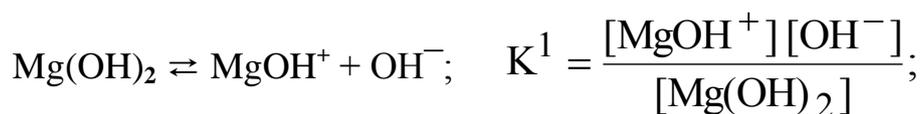
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$.

Задача № 3. Написать математическое выражение констант диссоциации следующих веществ: H₃PO₄, Mg(OH)₂, Fe(OH)₃, HCN, H₂S, NH₄OH.

Решение. Mg(OH)₂.

Диссоциация Mg(OH)₂ протекает ступенчато. Для каждой ступени запи-

шем выражение константы диссоциации:



Для суммарного уравнения диссоциации слабого электролита $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ выражение константы диссоциации будет следующим:

$$K = K^I K^{II} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{Mg}(\text{OH})_2]}.$$

Задача № 4. Какова концентрация ионов Cl^- и Ca^{2+} в 0,1 М растворе CaCl_2 , если степень диссоциации CaCl_2 0,65 (65 %)?

Решение. Степень диссоциации определяется по формуле

$$\alpha = \frac{C_{\text{продис.мол.}}}{C},$$

где C – молярная концентрация растворенных молекул, отсюда

$$C_{\text{продис.мол.}} = \alpha C.$$

Концентрация ионов определяется по формуле

$$C_{\text{ион}} = n C_{\text{продис.мол.}}$$

где n – число ионов, образующихся из 1 молекулы.

Таким образом,

$$C_{\text{ион}} = n \alpha C;$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = n \alpha C_{\text{CaCl}_2} \quad (n = 1);$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 1 \cdot 0,65 \cdot 0,1 = 0,065 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{Cl}^-} = n \alpha C_{\text{CaCl}_2} \quad (n = 2);$$

$$C_{\text{Cl}^-} = 2 \cdot 0,65 \cdot 0,1 = 0,13 \text{ моль/л}.$$

Задача № 5. Рассчитать концентрацию раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, зная, что степень диссоциации равна 0,60, а концентрация ионов NO_3^- равна 0,16 моль/л.

Решение. Воспользуемся формулой

$$C_{\text{ионов}} = n \alpha C.$$

Отсюда
$$C = \frac{C_{\text{ионов}}}{n \alpha};$$



$$C_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{C_{\text{NO}_3^-}}{n \alpha} = \frac{0,16}{0,60 \cdot 2} = 0,133 \text{ моль/л.}$$

Раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,133 М.

Задача № 6. В каком из растворов концентрация ионов водорода выше: 0,001 М раствор HNO_3 , 1 М раствор CH_3COOH ?

Решение. Для сильных электролитов расчет концентрации ионов производят по степени диссоциации. В справочнике по химии находим степень диссоциации 0,001 М раствора HNO_3 :

$$\alpha = 0,95;$$

$$C_{\text{ион}} = n \alpha C;$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 0,95 \cdot 0,001 = 0,00095 \text{ моль/л} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Для слабых электролитов расчет концентрации ионов производят по константе диссоциации.

В справочнике по химии находим константу диссоциации уксусной кислоты:

$$K_{\text{д}, \text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5};$$



$$K_{\text{д}, \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Так как $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$ (молекула CH_3COOH дает равное количество

ионов), то

$$K_{д, \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

где $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ – равновесная концентрация непродиссоциированных молекул.

Но так как константа диссоциации – очень малая величина, то концентрацией продиссоциированных молекул можно пренебречь и принять концентрацию непродиссоциированных молекул равной концентрации растворенного вещества, т.е. концентрации молекул, внесенных в раствор.

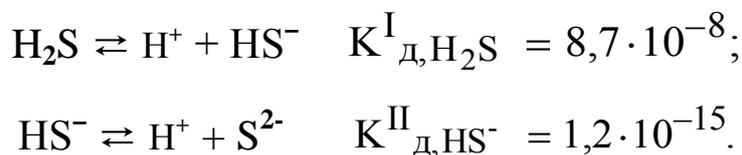
Из предыдущей формулы находим:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{д, \text{CH}_3\text{COOH}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]} ;$$
$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4,18 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, в данном растворе уксусной кислоты, несмотря на то, что она слабая, концентрация ионов H^+ выше, чем в данном растворе HNO_3 .

Задача № 7. Рассчитать концентрацию ионов H^+ в 0,4 М растворе H_2S .

Решение. Диссоциация H_2S происходит в два этапа:



Концентрация ионов водорода, создаваемая по первой стадии диссоциации, во много раз выше концентрации ионов, создаваемой по второй стадии, так как по первой стадии диссоциация намного интенсивнее, чем по второй (см. величины констант диссоциации). По этой причине расчет концентрации ионов производят по константе диссоциации первой стадии:

$$K_{д, \text{H}_2\text{S}}^{\text{I}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}.$$

Если пренебречь тем фактом, что незначительная часть ионов HS^- диссоциирует по второй стадии, в результате чего концентрация ионов HS^- незначительно уменьшается, а концентрация ионов H^+ незначительно увеличивается, т.е. $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$, то можно записать:

$$K_{\text{д}, \text{H}_2\text{S}}^{\text{I}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д}, \text{H}_2\text{S}}^{\text{I}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]} ;$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{8,7 \cdot 10^{-8} \cdot 0,4} = 1,87 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Задача № 8. Рассчитать константу диссоциации HCN, зная степень ее диссоциации, равную 0,00007 в 0,1 М растворе.

Решение. $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$.

Согласно уравнению $K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$ находим значение константы диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{0,00007^2 \cdot 0,1}{1 - 0,00007} = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

Задача № 9. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если добавить 41 г ацетата натрия в 1 л 0,1 М раствора уксусной кислоты (увеличением объема раствора при добавлении ацетата натрия можно пренебречь) ?

Решение. $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

Выражение константы электролитической диссоциации уксусной кислоты –

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Находим в справочнике значение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K_{\text{д}, \text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Прежде всего, вычисляем концентрацию ионов водорода в исходном растворе уксусной кислоты.

Так как $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$, имеем:

$$K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} [\text{CH}_3\text{COOH}]} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Когда растворяют ацетат натрия, концентрация ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ значительно увеличивается, так как ацетат натрия является сильным электролитом:



Молярная концентрация ацетата натрия, в предположении, что объем раствора остается равным 1 л, будет следующей:

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{m}{M V} = \frac{41 \text{ г}}{82 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

В справочнике находим степень электролитической диссоциации 0,5 М раствора ацетата натрия:

$$\alpha = 0,8.$$

Определяем концентрацию ионов CH_3COO^- , полученных в результате диссоциации ацетата натрия:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COONa}] \alpha = 0,5 \cdot 0,8 = 0,4 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов CH_3COO^- в исходном растворе уксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л, намного меньше, чем концентрация ионов CH_3COO^- , полученных при диссоциации ацетата натрия, поэтому ею можно пренебречь. В выражение константы диссоциации уксусной кислоты подставляем величину концентрации ионов CH_3COO^- , равную 0,4 моль/л.

Находим концентрацию ионов водорода для вновь установившегося равновесия:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,4} = 4,38 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, после добавления в раствор уксусной кислоты ацетата натрия концентрация ионов водорода становится равной $4,38 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а значит, она уменьшается в

$$\frac{1,32 \cdot 10^{-3}}{4,38 \cdot 10^{-6}} = 300 \text{ раз.}$$

Задача № 10. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих ионообменных реакций:

- 1) $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow$; 2) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$;
- 3) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$; 4) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$;
- 5) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$; 6) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} \rightarrow$;
- 7) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$; 8) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow$;
- 9) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow$; 10) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow$.

Решение. Вначале записывается уравнение реакции в молекулярном виде.

Для написания уравнения ионообменной реакции в ионном виде мало-диссоциируемые молекулы или ионы, а также молекулы нерастворимых в воде и газообразных веществ записывают как единое целое, тогда как молекулы сильных электролитов записывают в виде ионов, из которых они состоят. Записанное в таком виде уравнение ионообменной реакции представляет собой полное ионное уравнение. Исключив из этого уравнения ионы, не участвующие в самом ионообменном процессе, получают краткое ионное уравнение ионообменной реакции.

Краткое ионное уравнение ионообменной реакции является выражением реального процесса, происходящего в растворе.

1. $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}$ – молекулярное уравнение;

$\text{H}_2\text{S} + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$ – полное ионное уравнение;

$\text{H}_2\text{S} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-}$ – краткое ионное уравнение.

2. $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KCl}$;

$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{K}^+ + \text{Cl}^-$;

$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$.

Задача № 11. Рассчитать энтальпию растворения электролита BaCl_2 , если энтальпия кристаллической решетки BaCl_2 равна $\Delta H_{\text{реш}} = 468$ ккал/моль, а энтальпии гидратации ионов равны:

$$\Delta H_{\text{гидр, Ba}^{2+}} = -320,3 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{\text{гидр, Cl}^{-}} = -84,1 \text{ ккал/моль}.$$

Решение. Определяем энтальпию гидратации BaCl_2 :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{гидр, BaCl}_2} &= \Delta H_{\text{гидр, Ba}^{2+}} + \Delta H_{\text{гидр, Cl}^{-}} = \\ &= -320,3 - 2 \cdot 84,1 = -488,5 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

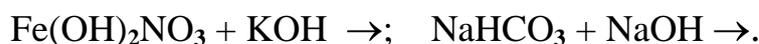
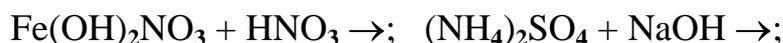
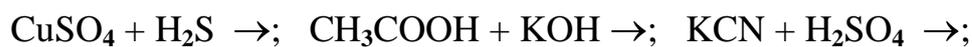
Определяем энтальпию растворения BaCl_2 :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{раств, BaCl}_2} &= \Delta H_{\text{гидр, BaCl}_2} + \Delta H_{\text{реш, BaCl}_2} = \\ &= -488,5 + 468 = -20,5 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

9.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Указать электролиты среди следующих веществ: KOH , CaCl_2 , CH_3OH , HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, ZnSO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
2. Определить среди электролитов сильные и слабые: H_2SiO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_2S , CH_3COOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, KH_2PO_4 , CuOHCl , Na_2SO_4 , NH_4OH .
3. Написать математическое выражение константы диссоциации следующих веществ: H_2SO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Na_2HPO_4 .
4. Степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH в 2 М растворе при 18°C равна 0,004. Вычислить концентрацию ионов CH_3COO^- и H^+ в растворе.
5. Во сколько раз концентрация ионов H^+ в 1 н растворе HNO_3 ($\alpha = 82\%$) больше, чем в 1 н растворе H_2SO_4 ($\alpha = 51\%$)?
6. Константа диссоциации азотистой кислоты равна $5,1 \cdot 10^{-4}$. Вычислить степень диссоциации HNO_2 в ее 0,01 М растворе и концентрацию ионов водорода.
7. Определить степень диссоциации и концентрацию ионов OH^- в 0,1н растворе NH_4OH ($K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$).

8. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих ионообменных реакций:



9. Сколько граммов HCOONa надо добавить к 1 л 0,1 М раствора HCOOH для того, чтобы концентрация ионов H^+ стала равной 10^{-4} моль/л? Кажущаяся степень диссоциации HCOONa равна 75 %. $K_{\text{д}}(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$.

10. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

10.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Расчеты по водородному показателю рН.

Пример 1. Каково значение рН раствора, концентрация ионов OH^- которого равна 10^{-9} моль/л ?

Решение. $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$

откуда
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(10^{-5}) = 5,$$

или
$$\text{pOH} = -\lg \text{OH}^- = -\lg(10^{-9}) = 9;$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 9 = 5.$$

Пример 2. Какова концентрация ионов водорода и ионов гидроксила раствора, рН которого равен 10,3?

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

$$\lg[\text{H}^+] = -\text{pH} = -10,3 = \overline{11},7.$$

По таблицам логарифмов находим: $[\text{H}^+] = 5,01 \cdot 10^{-11}$ моль/л. Так как $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, определяем $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{5,01 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Определить рН растворов сильных электролитов:

а) 0,1 молярного раствора HNO_3 ($\alpha = 0,92$; $f = 0,79$);

б) 0,01 молярного раствора KOH ($\alpha = 0,93$; $f = 0,90$).

Решение. 1) Для 0,1 молярного раствора HNO_3 находим:

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HNO}_3]},$$

где α – степень диссоциации;

$$[\text{H}^+] = \alpha [\text{HNO}_3] = 0,92 \cdot 0,1 = 0,092 \text{ моль/л.}$$

Затем определяем:

$$a = f c,$$

где a – активность, т.е. проявляющаяся концентрация ионов;

c – реальная концентрация;

f – коэффициент активности, для очень разбавленных растворов $f \rightarrow 1$,

тогда $a \approx c$.

Активность ионов водорода находим по формуле

$$a_{\text{H}^+} = f [\text{H}^+] = 0,79 \cdot 0,092 = 0,0727 \text{ моль/л.}$$

Определяем рН раствора, причем вместо реальной концентрации используем активность:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 0,0727 = 1,14.$$

2) Для 0,01 молярного раствора KOH :

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{KOH}]} ; [\text{OH}^-] = 0,01 \cdot 0,93 = 0,0093 \text{ моль/л.};$$

$$a_{\text{OH}^-} = f [\text{OH}^-] = 0,90 \cdot 0,0093 = 0,00837 \text{ моль/л.};$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg 0,00837 = 2,077;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,077 = 11,927.$$

Пример 4. Определить рН 0,6 молярного раствора HClO ($K_d = 3,2 \cdot 10^{-8}$).

Решение. Для слабого электролита расчет рН производится по величине константы диссоциации K_d . И так как величины концентраций очень малы, активность $a \rightarrow c$.



$$K_{d,\text{HClO}} = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}; \quad [\text{H}^+] = [\text{ClO}^-],$$

тогда

$$K_{d,\text{HClO}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HClO}]},$$

где $[\text{HClO}]$ – равновесная концентрация, однако в связи со слабой диссоциацией принимают ее равной общей концентрации молекул кислоты, как диссоциированных, так и недиссоциированных:

$$[\text{HClO}] = 0,6 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{d,\text{HClO}} [\text{HClO}]} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-8} \cdot 0,6} = 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg \text{H}^+ = -\lg 1,39 \cdot 10^{-4} = 3,857.$$

Задача № 2. Расчеты по произведению растворимости.

Пример 1. Рассчитать произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если его растворимость равна $6,4 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Решение. Для выражения растворимости малорастворимых веществ чаще всего используются два способа ее выражения.

1. Растворимость в граммах на литр раствора

$$R_m = \frac{m_{\text{р.в-ва}} \cdot 1000}{V_{\text{р-ра}}},$$

где R_m – растворимость вещества, г/л;

$m_{\text{р.в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, мл.

Тогда концентрация какого-либо иона растворенного вещества определяется по формуле

$$C = \frac{R_m i}{M},$$

где M – молярная масса растворенного вещества;

i – индекс иона в формуле.

2. Растворимость в молях молекул растворенного вещества на литр раствора

$$R_M = \frac{m_{p.v-va} \cdot 1000}{M V_{p-ra}},$$

где R_M – растворимость, моль/л.

Тогда концентрация какого-либо иона растворенного вещества определяется по формуле

$$C = R_M i.$$

В настоящей задаче растворимость $Mg(OH)_2$ выражена в граммах на литр. Вычислим концентрацию ионов Mg^{2+} и ионов OH^- в насыщенном растворе $Mg(OH)_2$:

$$[Mg^{2+}] = \frac{R_m i}{M_{Mg(OH)_2}} = \frac{6,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{58} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[OH^-] = \frac{R_m i}{M_{Mg(OH)_2}} = \frac{6,4 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{58} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

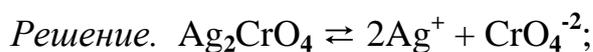
Найдем произведение растворимости $Mg(OH)_2$:



$$ПР_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}] [OH^-]^2;$$

$$ПР_{Mg(OH)_2} = 1,1 \cdot 10^{-4} (2,2 \cdot 10^{-4})^2 = 5,3 \cdot 10^{-12}.$$

Пример 2. Определить концентрацию ионов Ag^+ и растворимость Ag_2CrO_4 , выраженную в граммах на литр насыщенного раствора Ag_2CrO_4 ($ПР_{Ag_2CrO_4} = 9 \cdot 10^{-12}$).



$$ПР_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}].$$

Примем концентрацию $[\text{CrO}_4^{2-}]$ равной X , тогда $[\text{Ag}^+] = 2X$, так как диссоциация одной молекулы Ag_2CrO_4 дает один ион CrO_4^{2-} и два иона Ag^+ .

$$\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = X (2X)^2 = 4X^3;$$

$$\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9 \cdot 10^{-12}; \quad 4X^3 = 9 \cdot 10^{-12};$$

$$X = \sqrt[3]{\frac{9 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad [\text{Ag}^+] = 2,62 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Определим растворимость соли в граммах на литр:

$$R_{\text{m,Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{C M_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{i},$$

где C – концентрация какого-либо иона;

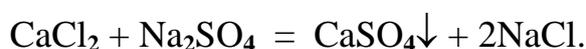
i – его индекс.

$$R_{\text{m,Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{[\text{Ag}^+] M_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{2} = \frac{2,62 \cdot 10^{-4} \cdot 332}{2} = 0,0435 \text{ г/л}.$$

Пример 3. Будет ли наблюдаться осаждение сульфата кальция при смешивании одинаковых объемов 0,002 молярного раствора CaCl_2 и 0,004 молярного раствора Na_2SO_4 ? Если в этих условиях осаждение не будет наблюдаться, какова должна быть концентрация CaCl_2 в исходном растворе, чтобы началось осаждение CaSO_4 ($\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$)?

Решение. Условие осаждения осадков следующее:

$$\left[\text{K}^{+j} \right]^i \left[\text{A}^{-i} \right]^j = \text{PP}_{\text{K}_i \text{A}_j}.$$



Определяем концентрации ионов Ca^{+2} и SO_4^{-2} в полученном растворе.

Для упрощения расчетов принимаем $\alpha = 1$ для рассмотренных солей. При смешении одинаковых объемов обоих растворов общий объем полученного раствора удваивается, а значит, первоначальная концентрация растворенных веществ уменьшается вдвое.

$$[\text{CaCl}_2] = \frac{0,002}{2} = 0,001 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{0,004}{2} = 0,002 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = \alpha i [\text{CaCl}_2].$$

$$\alpha = 1, i = 1.$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = [\text{CaCl}_2] = 0,001 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \alpha i [\text{Na}_2\text{SO}_4].$$

$$\alpha = 1, i = 1.$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,002 \text{ моль/л.}$$

Произведение концентраций ионов Ca^{+2} и SO_4^{-2}

$$[\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = 0,001 \cdot 0,002 = 2 \cdot 10^{-6}.$$

Произведение растворимости $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$.

$$[\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] < \text{PP}_{\text{CaSO}_4}.$$

Произведение концентраций ионов ниже, чем произведение растворимости CaSO_4 , таким образом, образование осадка наблюдаться не будет.

Чтобы наблюдалось осаждение должно выполняться следующее условие:

$$[\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] > \text{PP}_{\text{CaSO}_4};$$

$$[\text{Ca}^{+2}] > \frac{\text{PP}_{\text{CaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{-2}]} = \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{0,002};$$

$$[\text{Ca}^{+2}] > 3,05 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, концентрация ионов кальция должна быть выше $3,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а в исходном растворе (до разбавления) она должна быть выше $3,05 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 6,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, чтобы наблюдалось осаждение CaSO_4 .

Пример 4. Что произойдет, если в 1 л насыщенного раствора PbCl_2 ($\text{PP}_{\text{Pb}_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$) добавить 2 л 3-молярного раствора NaCl ($\alpha = 0,65$) ?

Решение. Определяем, прежде всего, концентрацию ионов Pb^{+2} в исходном растворе:



$$[\text{Pb}^{+2}] = X$$

$$[\text{Cl}^-] = 2X.$$

$$\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = X (2X)^2 = 4X^3,$$

$$\text{т.к. } \text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-]^2,$$

$$X = \sqrt[3]{\frac{2,4 \cdot 10^{-4}}{4}} = 0,39 \cdot 10^{-4} = 0,039 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Pb}^{+2}] = 0,039 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,039 \cdot 2 = 0,078 \text{ моль/л.}$$

После добавления в исходный раствор 2 л 3-молярного раствора NaCl концентрация ионов свинца уменьшится:

$$[\text{Pb}^{+2}]' = \frac{[\text{Pb}^{+2}] V_{\text{исх}}}{V_{\text{конечн}}} = \frac{0,039 \cdot 1}{3} = 0,013 \text{ моль/л.}$$

Концентрация NaCl в полученном растворе

$$[\text{NaCl}]' = \frac{[\text{NaCl}] V_{\text{исх}}}{V_{\text{конечн}}} = \frac{3 \cdot 2}{3} = 2 \text{ моль/л.}$$

Определяем концентрацию образующихся от диссоциации молекул NaCl ионов Cl^- в полученном растворе, пренебрегая концентрацией ионов Cl^- , внесенных PbCl_2 , из-за ее малой величины.

$$[\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}] \alpha i = 2 \cdot 0,65 \cdot 1 = 1,3 \text{ моль/л.}$$

Произведение концентраций $[\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-]^2 = 0,013 \cdot 1,3^2 = 0,022$, что выше, чем произведение растворимости $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, будет наблюдаться осаждение PbCl_2 . Теперь можно рассчитать массу полученного осадка PbCl_2 .

Для этого определим концентрацию ионов свинца в насыщенном растворе после осаждения PbCl_2 :

$$[\text{Pb}^{+2}]'' = \frac{\text{ПР}_{\text{PbCl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{2,4 \cdot 10^{-4}}{1,3^2} = 1,42 \cdot 10^{-4}.$$

Так как концентрация ионов Pb^{+2} в полученном растворе до осаждения была 0,013 моль/л, то концентрация ионов свинца, образовавших осадок, будет следующей:

$$[Pb^{+2}]''' = [Pb^{+2}]' - [Pb^{+2}]'' = 0,013 - 1,42 \cdot 10^{-4} = 0,01286 \text{ моль/л.}$$

Это соответствует следующей концентрации Pb, дающей осадок:

$$[PbCl_2] = [Pb^{+2}] = 0,01286 \text{ моль/л.}$$

Определяем массу осадка:

$$m_{PbCl_2} = \frac{[PbCl_2] \cdot M_{PbCl_2} \cdot V_{(мл)}}{1000} = \frac{0,01286 \cdot 278 \cdot 3000}{1000} = 10,73 \text{ г.}$$

Пример 5. Можно ли полностью осадить ионы Ca^{+2} , добавляя Na_2SO_4 до концентрации ионов SO_4^{-2} , равной 2 моль/л ($PP_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$)? Если нет, то какой должна быть концентрация ионов SO_4^{-2} , чтобы осаждение ионов Ca^{+2} было полным?

Решение. В аналитической химии принято считать полным осаждение ионов при их концентрации ниже 10^{-6} моль/л. Определяем концентрацию ионов в полученном растворе:

$$PP_{CaSO_4} = [Ca^{+2}] [SO_4^{-2}];$$

$$[Ca^{+2}] = \frac{PP_{CaSO_4}}{[SO_4^{-2}]} = \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{2} = 3,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$[Ca^{+2}] > 10^{-6}$ моль/л, а значит, осаждение ионов Ca^{+2} считается неполным.

Для полного осаждения ионов Ca^{+2} должно выполняться следующее условие:

$$[Ca^{+2}] \leq 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

тогда

$$[SO_4^{-2}] \geq \frac{PP_{CaSO_4}}{[Ca^{+2}]};$$

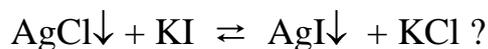
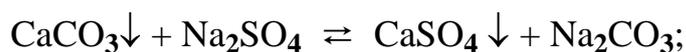
$$[SO_4^{-2}] \geq \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{10^{-6}};$$

$$[SO_4^{-2}] \geq 61 \text{ моль/л.}$$

Практически такую концентрацию достичь невозможно.

Таким образом, полностью осадить ионы Ca^{+2} ионами SO_4^{-2} невозможно.

Пример 6. В каком направлении смещено равновесие следующих ионообменных реакций:

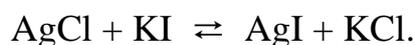


Решение. Рассмотрим на примере последней реакции.

Равновесие ионообменных реакций с участием малорастворимых веществ смещено в сторону образования вещества с меньшим произведением растворимости.

$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}; \quad \text{PP}_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}.$$

Равновесие данной реакции смещено в сторону образования AgI, так как AgI посылает в раствор меньшее число ионов Ag, чем AgCl:



Задача № 3. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей: CH_3COONa , NaCN , K_3PO_4 , NH_4Cl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4NO_3 , Na_2CO_3 , Al_2S_3 , KCl , FeSO_4 . Указать характер среды водных растворов этих солей.

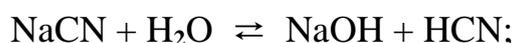
Решение. Вначале определяется природа соли.

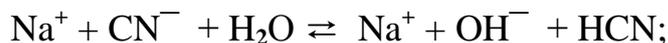
Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой и, наоборот, сильным основанием и слабой кислотой, подвергаются частичному гидролизу, в большинстве случаев преимущественно по I ступени, при этом в уравнении гидролиза ставятся две стрелки в противоположных направлениях (\rightleftharpoons), указывающие на незначительное протекание гидролиза.

Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергается.

Для написания ионного уравнения гидролиза применяют те же правила, что и при написании ионных уравнений любых ионообменных реакций: мало-диссоциируемые молекулы или ионы записывают в неизменном виде, тогда как молекулы сильных электролитов записывают в виде ионов.

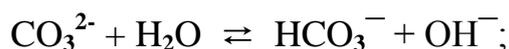
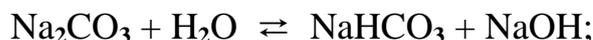
1. NaCN – соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой:





2. Na_2CO_3 – соль, образованная сильным основанием и слабой двухосновной кислотой.

Гидролиз протекает преимущественно по I ступени:



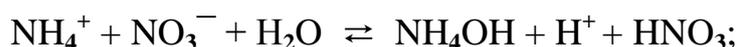
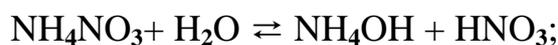
$\text{pH} > 7$, среда щелочная.

По II ступени гидролиз практически не протекает, равновесие сильно смещено влево:



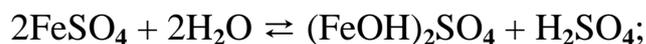
$\text{pH} > 7$, среда слабощелочная.

3. NH_4NO_3 – соль, образованная сильной кислотой и слабым основанием:

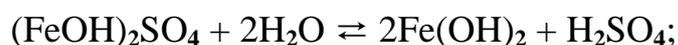


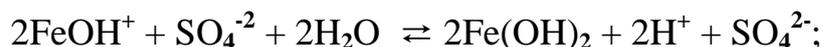
4. FeSO_4 – соль, образованная сильной кислотой и слабым двухкислотным основанием.

Гидролиз протекает преимущественно по I ступени:



По II ступени гидролиз практически не протекает, равновесие сильно смещено влево:





$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$; $\text{pH} < 7$, среда слабокислая.

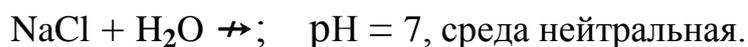
5. Al_2S_3 – соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой.

Подвергается полному гидролизу:



$\text{pH} \approx 7$, среда, близкая к нейтральной.

6. NaCl – соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием:



Задача № 4. Рассчитать константу гидролиза и pH водных растворов следующих солей:

а) 0,2 М раствор CH_3COONa ;

б) 0,05 М раствор NH_4Cl ;

в) 1 М раствор NH_4CN .

Решение. 1) Для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием,

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д,кислоты}}}.$$

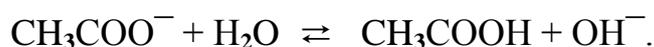
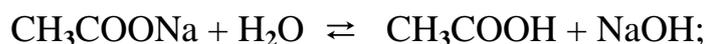
Находим в справочнике:

$$K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{\text{h,CH}_3\text{COONa}} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}.$$

Выражение константы гидролиза:

$$K_{\text{h,CH}_3\text{COONa}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$



Так как $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$, то

$$K_{h, \text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{[\text{OH}^{-2}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^{-}]};$$

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt{K_{h, \text{CH}_3\text{COONa}} [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]};$$

$$[\text{H}^{+}] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_{h, \text{CH}_3\text{COONa}} [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]}}.$$

Предположив, что соль CH_3COONa диссоциирует полностью, вместо $[\text{CH}_3\text{COO}^{-}]$ подставляем $[\text{CH}_3\text{COONa}]$:

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^{+}] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2}} = 0,93 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^{+}] = -\lg 9,3 \cdot 10^{-10} = 9,03.$$

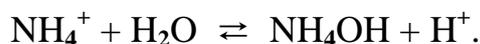
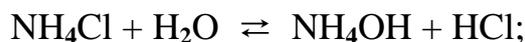
2) Для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием,

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д, основания}}}.$$

Находим в справочнике:

$$K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{h, \text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д, NH}_4\text{OH}}} = 5,59 \cdot 10^{-10};$$



Выражение константы гидролиза имеет вид

$$K_{h, \text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^{+}]}{[\text{NH}_4^{+}]}.$$

Так как $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^{+}]$, то

$$K_{h, \text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{[\text{H}^{+}]^2}{[\text{NH}_4^{+}]}; \quad [\text{H}^{+}] = \sqrt{K_{h, \text{NH}_4\text{Cl}} [\text{NH}_4^{+}]}.$$

Предположив, что соль NH_4Cl диссоциирует полностью, вместо $[\text{NH}_4^+]$ подставляем $[\text{NH}_4\text{Cl}]$:

$$\begin{aligned}\text{NH}_4\text{Cl} &= 0,05 \text{ моль/л;} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{5,59 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 5,29 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л;} \\ \text{pH} &= -\lg [\text{H}^+] = -\lg 5,29 \cdot 10^{-6} = 5,28.\end{aligned}$$

3) Для соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой,

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д,кислоты}} K_{\text{д,основания}}}.$$

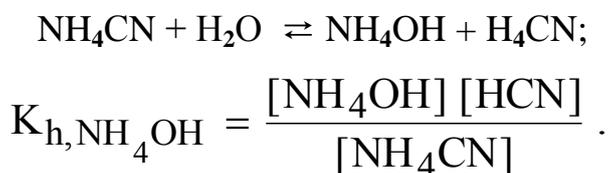
Находим в справочнике:

$$K_{\text{д,NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{д,HCN}} = 4,7 \cdot 10^{-10};$$

$$K_{h,\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{10^{-4}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 4,7 \cdot 10^{-10}} = 1,19.$$

Химическое равновесие смещено в сторону продуктов гидролиза.

Характер среды слабощелочной, так как NH_4OH и HCN образуются в равном количестве, причем сила NH_4OH намного больше, чем HCN :



Рассчитаем концентрацию NH_4OH в состоянии равновесия.

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HCN}].$$

В начальный момент концентрации следующие:

NH_4CN	NH_4OH	HCN
1 моль/л	0	0

В состоянии равновесия:

NH_4CN	NH_4OH	HCN
1-X моль/л	X моль/л	X моль/л

$$K_{h,\text{NH}_4\text{CN}} = \frac{X \cdot X}{1-X} = 1,19;$$

$$X^2 = 1,19 (1-X);$$

$$X^2 + 1,19 X - 1,19 = 0;$$

$$X = 0,648 \text{ моль/л.}$$

В состоянии равновесия концентрации следующие:

$$[\text{NH}_4\text{CN}] = 1 - 0,648 = 0,352 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HCN}] = 0,648 \text{ моль/л.}$$

Производим расчет pH, используя выражение константы диссоциации NH_4OH :

$$K_{\text{д},\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

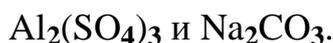
Предположив, что NH_4CN диссоциирует полностью, вместо $[\text{NH}_4^+]$ подставляем концентрацию NH_4CN , так как количество ионов, полученных при диссоциации NH_4OH , ничтожно мало по сравнению с количеством ионов NH_4^+ , полученных при диссоциации NH_4CN :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{д},\text{NH}_4\text{OH}} [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4\text{CN}]} = \frac{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,648}{0,352} = 3,29 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{3,29 \cdot 10^{-5}} = 3,04 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л;}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 3,04 \cdot 10^{-10} = 9,52. \text{ Среда слабощелочная.}$$

Задача № 5. Написать уравнение совместного гидролиза двух солей:



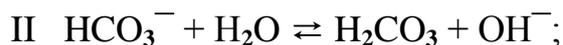
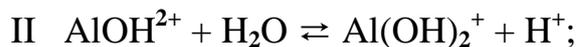
Решение. Так как данные соли противоположного типа – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ образована слабым основанием и сильной кислотой, а Na_2CO_3 образована сильным основанием и слабой кислотой, то при растворении в воде они дают разную реакцию растворов:



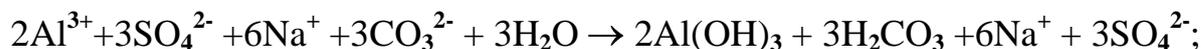
При сливании растворов происходит взаимная нейтрализация:



Это смещает оба равновесия вправо, и становятся возможными следующие стадии гидролиза:



В итоге происходит полный гидролиз:



10.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Раствор щелочи в воде содержит гидроксид-ион в концентрации $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Найти концентрацию водородных ионов в растворе и его pH.

2. Чему равен pH 0,01 М раствора соляной кислоты?

3. pH раствора 4,4. Определить концентрацию ионов водорода.

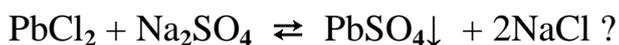
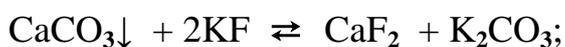
4. Какова концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 10,8?

5. Вычислить pH 0,01 н раствора уксусной кислоты, степень диссоциации которой в растворе равна 4,2 %.

6. Вычислить ПР для AgCl, если известно, что 1 л насыщенного раствора при 20°C содержит 0,0016 г AgCl.

7. ПР PbI₂ при комнатной температуре равно $1,4 \cdot 10^{-8}$. Рассчитать растворимость соли при этой температуре и концентрацию каждого из ее ионов в насыщенном растворе.

8. В каком направлении смещено равновесие в следующих ионообменных реакциях:



9. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей: NaNO₃, Zn(NO₃)₂, Li₃PO₄, Cr₂S₃, Al₂(SO₃)₃, Fe₂(SO₄)₃, NH₄Cl.

10. Рассчитать константу гидролиза и pH водных растворов следующих солей:



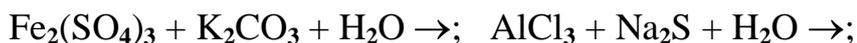
б) 2 М раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($K_{\text{д,Рb}(\text{OH})_2}^{\text{I}} = 9,6 \cdot 10^{-10}$).

11. Усиление или подавление гидролиза цианида натрия вызовет прибавление к раствору: а) кислоты; б) щелочи; в) хлорида аммония?

12. По величине рН вычислить молярную концентрацию, константу и степень гидролиза солей:

а) NH_4Cl , если $\text{pH} = 5,62$; б) NH_4NO_3 , если $\text{pH} = 6,12$.

13. Написать уравнения реакций совместного гидролиза следующих солей:



11. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ (ОВ)

РЕАКЦИИ

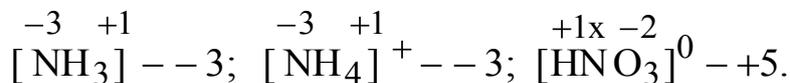
11.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Определить степень окисления азота в следующих молекулах и ионах: N_2 , NH_3 , NH_4^+ , HNO_3 , NO_3^- , NO_2^- .

Решение. При определении степени окисления элемента пользуемся правилом: *сумма степеней окисления всех элементов равна заряду частицы* (для молекулы 0, а для иона – заряд иона).

Известно, что степень окисления водорода равна +1, а степень окисления кислорода равна -2 (кроме перекисных соединений).

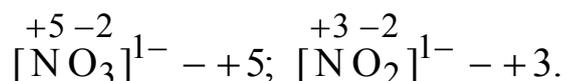
N_2^0 – степень окисления азота, равна 0.



Для HNO_3 составим уравнение:

$$+1 + X + 3(-2) = 0;$$

$$X = +5 \text{ (степень окисления N в HNO}_3\text{);}$$



Задача № 2. Определить степень окисления всех элементов, входящих в состав следующих молекул: $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$.



$$(+1) \cdot 2 + X \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = 0, X = +6;$$



$$+1 + X + (-2) \cdot 4 = 0, X = +7.$$

Задача № 3. Найти среди указанных веществ такие, которые могут выполнять роль: только окислителя; только восстановителя; окислителя и восстановителя.

Пример. Сгруппировать вещества по способности их выполнять определенную роль в ОВ реакциях: $FeCl_2$, $FeCl_3$, O_2 , H_2 , HNO_3 , HNO_2 , KNO_2 , $KMnO_4$, KI , H_2S , Zn , Cl_2 , HCl , MnO_2 .

Решение. Пользуемся следующим правилом: молекулы, атомы которых могут лишь повышать свои степени окисления, играют роль только восстановителей; молекулы, атомы которых могут лишь понижать свои степени окисления, играют роль только окислителей; молекулы, атомы которых могут повышать и понижать свои степени окисления, могут играть роль как окислителей, так и восстановителей.

Только окислители – O_2^0 , $KMnO_4^{+7}$, HNO_3^{+5} , $FeCl_3^{+3}$.

Только восстановители – H_2^0 , KI^{-1} , H_2S^{-2} , Zn^0 , $FeCl_2^{+2}$.

Окислители и восстановители – HNO_2^{+3} , KNO_2^{+3} , MnO_2^{+4} , HCl^{+1-1} .

По каждому веществу необходимо дать подробное объяснение. Например, HCl – и окислитель, и восстановитель, потому что $H^+ + 1e = H^0$ – процесс восстановления (окислитель); $Cl^- - 1e = Cl^0$ – процесс окисления (восстановитель). Таким образом, HCl – окислитель за счет H^+ и восстановитель за счет Cl^- .

Задача № 4. Уравнять ОВ реакции методом электронного баланса.

Пример 1. $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow$.

Решение. 1. Среди участвующих в реакции веществ находим окислитель и восстановитель.

В KMnO_4 марганец проявляет свою максимальную степень окисления (+7), значит, он может быть только окислителем.

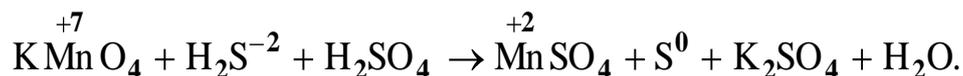
В H_2S сера проявляет свою минимальную степень окисления (-2), значит, она может быть только восстановителем.

H_2SO_4 в этой реакции служит для создания кислой среды:

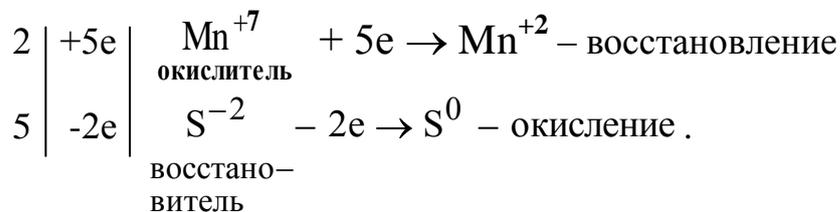


2. В случае отсутствия продуктов реакции определяем их, основываясь на знании степеней окисления элементов и химических свойств участвующих в реакции веществ.

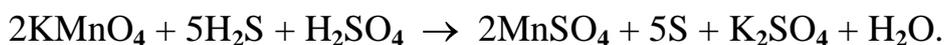
В кислой среде KMnO_4 восстанавливается до Mn^{+2} , а H_2S окисляется до S^0 . Кроме того, образуются K_2SO_4 и H_2O :



3. Составляем электронный баланс согласно закону сохранения заряда (число электронов, принятых окислителем, должно равняться числу электронов, отданных восстановителем):

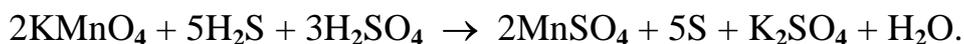


4. Расставляем соответствующие коэффициенты перед окислителем и восстановителем до и после реакции:



5. Уравниваем число атомов металлов, не участвующих в окислении-восстановлении. В данной реакции – это атомы К, число которых уже уравнено.

6. Уравниваем кислотные остатки, не участвующие в окислении-восстановлении. В данной реакции – это SO_4^{-2} :

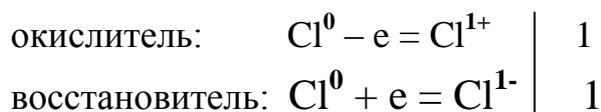
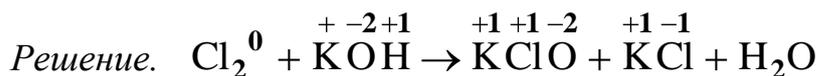
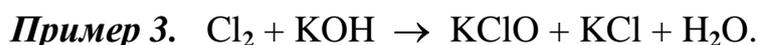
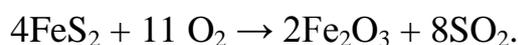
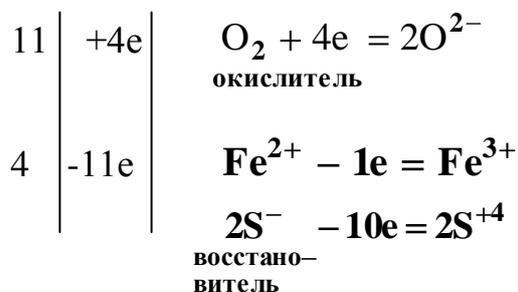
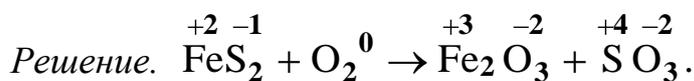


7. Уравниваем число атомов водорода:



8. Проверяем число атомов кислорода.

Если число атомов кислорода не уравнено, ошибку в уравнении следует начинать искать с первого этапа.

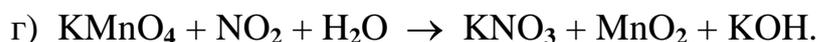
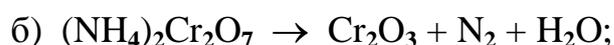


Это реакция диспропорционирования.

11.2. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Определить степени окисления серы в следующих соединениях: SO_2 , H_2S , Na_2SO_3 , H_2SO_4 , Al_2S_3 , SO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2. Уравнять ОВ реакции методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель, определить, какие из них можно отнести к реакциям диспропорционирования, внутримолекулярного или межмолекулярного окисления-восстановления:



12. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ПОСТОЯННОГО ТОКА. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

12.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Определение способности ионов и молекул простых и сложных веществ выступать в роли окислителя или восстановителя по величинам электродных потенциалов (редокс-потенциалов, ОВ-потенциалов).

Пример 1. Среди перечисленных ниже металлов найти те, которые могут восстановить катион никеля Ni^{2+} : Mg, Al, Cu, Ag.

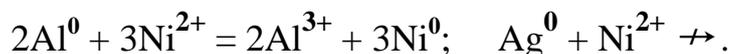
Решение. Выпишем значения стандартных электродных потенциалов данных металлов:

$$E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0} = -2,37 \text{ В}; \quad E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0} = -1,66 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,25 \text{ В}; \quad E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,337 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = +0,799 \text{ В}.$$

Так как Mg и Al имеют более низкие электродные потенциалы, чем Ni, то они являются более сильными восстановителями по сравнению с никелем:



Пример 2. Среди перечисленных ниже катионов металлов найти те, которые могут окислить цинк: Mg^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} .

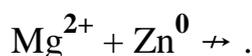
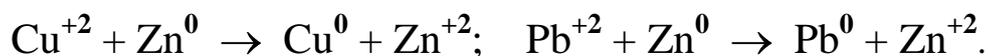
Решение. Согласно ряду напряжений металлов

$$E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} = +0,337 \text{ В}; \quad E^0_{\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}^0} = -0,126 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0} = -0,76 \text{ В}; \quad E^0_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0} = -2,37 \text{ В}.$$

Свинец и медь имеют стандартные электродные потенциалы выше, чем цинк.

Таким образом, катион меди и катион свинца являются окислителями более сильными, чем катион цинка, и будут окислять Zn^0 до Zn^{+2} :



Пример 3. Как изменится восстановительная активность цинка, если его погрузить (при $T = 298 \text{ K}$) в раствор нитрата цинка с концентрацией $0,0001 \text{ моль/л}$?

Решение. Воспользуемся формулой Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg [\text{Me}^{+n}];$$

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0} = E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0} + \frac{0,058}{n} \lg [\text{Zn}^{+2}];$$

$$E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0} = -0,76 \text{ В};$$

$$n = 2, \text{ так как } \text{Zn}^0 - 2e \rightarrow \text{Zn}^{+2};$$

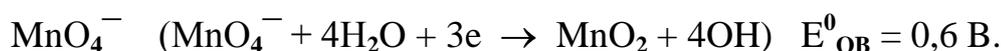
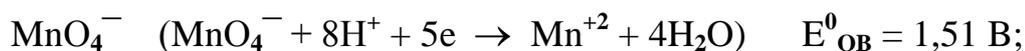
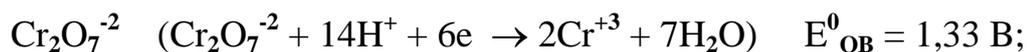
$$[\text{Zn}^{+2}] = [\text{Zn}(\text{NO}_3)_2], \quad i = 1, \quad \alpha \text{ принимаем равной } 1,$$

$$[\text{Zn}^{+2}] = 0,0001 \text{ моль/л};$$

$$E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0} = -0,76 + \frac{0,058}{2} \lg 0,0001 = -0,76 - 0,12 = -0,88 \text{ В}.$$

Вывод. С разбавлением раствора восстановительная активность возрастает, так как электродный потенциал понижается.

Пример 4. Среди приведенных ниже частиц укажите наиболее сильный окислитель. Эти частицы участвуют в следующих полуреакциях:



Решение. Самый сильный окислитель тот, который обладает наибольшим значением редокс-потенциала $E^0_{\text{ОВ}}$. Таковым является анион MnO_4^- в кислой среде.

Пример 5. Рассчитать редокс-потенциал полуреакции:



если стандартный $E^0_{\text{ОВ}} = 1,51 \text{ В}$, а концентрации ионов равны:

$$[\text{MnO}_4^-] = 0,1 \text{ моль/л}; \quad [\text{Mn}^{+2}] = 0,001 \text{ моль/л}.$$

Решение. Воспользуемся формулой Нернста для расчета редокс-потенциалов:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Так как уравнение электродной полуреакции –



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]};$$

при pH = 3 $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л;

$$\begin{aligned} E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} &= 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{10^{-1} (10^{-3})^8}{10^{-3}} = \\ &= 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg 10^{-22} = 1,255 \text{ В.} \end{aligned}$$

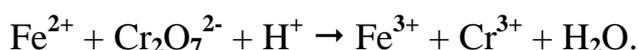
Вывод. В условиях, отличающихся от стандартных, окислительная способность аниона MnO_4^- изменяется (в данном случае – уменьшается).

Задача № 2. Определение направления ОВ реакции.

Пример 1. Определить, можно ли окислить FeSO_4 до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с помощью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде при стандартных условиях ($C = 1$ моль/л, $T = 298 \text{ К}$) согласно уравнению реакции:



Решение. Записываем сокращенное ионное уравнение данной реакции:

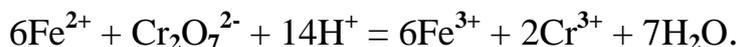


Составляем уравнения полуреакций, записывая в левой части окисленные формы каждого из изменяющихся веществ, а в правой – восстановленные формы, и находим по таблице стандартные $E^0_{\text{ОВ}}$:

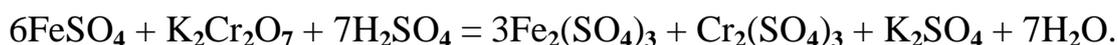
$$\begin{array}{l|l} 6 & \text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, & E^0_{\text{ОВ}} = 0,77 \text{ В (восстановитель);} \\ 1 & \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}, & E^0_{\text{ОВ}} = 1,33 \text{ В (окислитель).} \end{array}$$

По величине E^0 более сильным окислителем является ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а более сильным восстановителем – ион Fe^{2+} , следовательно, они будут реагировать друг с другом, и их записывают в левой части ОВ реакции.

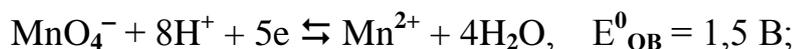
Записываем ионное уравнение реакции с учетом множителей:



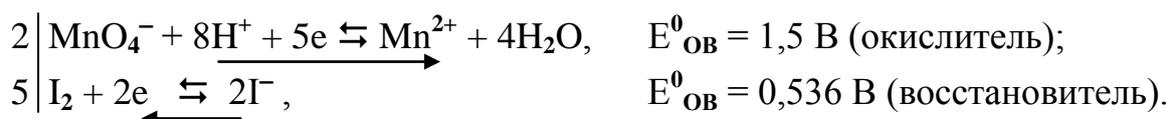
Составляем молекулярное уравнение:



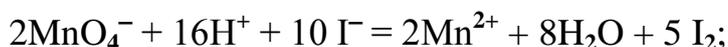
Пример 2. По данным полуреакциям составить ионное и молекулярное уравнение ОВ реакции:



Решение. Роль окислителя будет выполнять окисленная форма I полуреакции, а роль восстановителя – восстановленная форма II полуреакции.



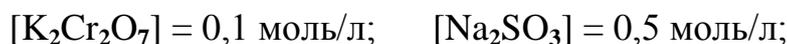
Составляем ионное и молекулярное уравнение, подобрав противоионы:



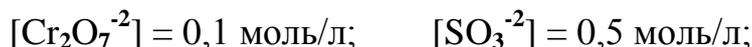
Пример 3. Определить возможность протекания окислительно-восстановительной реакции



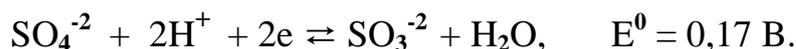
в кислой среде, рН которой равен 1, а концентрации:



Решение. Для упрощения расчетов предполагаем, что диссоциация всех веществ полная, тогда:



Изучаемая реакция состоит из двух полуреакций, стандартные редокс-потенциалы которых находим в таблице:



Определяем редокс-потенциалы каждой полуреакции по формуле Нернста для соответствующих концентраций:



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}} + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{+3}]^2};$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}} = 1,33 + \frac{0,058}{6} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 0,1^{14}}{0,002^2} = 1,33 + \frac{0,058}{6} (-9,6) = 1,24 \text{ В.}$$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]^2};$$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = 0,17 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg \frac{0,01 \cdot 0,1^2}{0,5} = 0,06 \text{ В.}$$

По формуле ЭДС = $E_{\text{ок-ля}} - E_{\text{в-ля}}$ определим направление процесса.

В роли окислителя выступит бихромат – ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,

а в роли восстановителя выступит сульфит – ион SO_3^{2-} .

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{+3}} - E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = 1,24 - 0,06 = 1,18 \text{ В.}$$

Так как ЭДС \gg 0В, то окислительно-восстановительная реакция практически необратима и идет в заданном направлении при данных условиях.

Задача № 3. Рассчитать электродный потенциал гальванической пары: раствор AgBr (насыщенный при 298 К)/Ag⁰.

Решение. Определяем концентрацию ионов Ag⁺ в насыщенном растворе AgBr. Для этой цели в справочнике находим растворимость AgBr:

$$R_{\text{M,AgBr}} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, $[\text{Ag}^+] = 8,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Для расчета электродного потенциала гальванической пары AgBr/Ag⁰, которой соответствует электродная полуреакция $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$, воспользуемся уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{0,058}{n} \lg [\text{Ag}^+] \quad (n = 1).$$

В справочнике находим: $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,799 \text{ В.}$

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,799 + \frac{0,058}{1} \lg 8,8 \cdot 10^{-7} = 0,799 - 0,331 = 0,448 \text{ В.}$$

Задача № 4. Рассчитать электродвижущую силу гальванического элемента, состоящего из медной пластины, погруженной в 0,001 М раствор CuSO_4 , и магниевой пластины, погруженной в 0,0001 М раствор MgSO_4 , при $T = 298 \text{ K}$.

Решение. Прежде всего, рассчитаем электродные потенциалы медного и магниевых электродов по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} + \frac{0,058}{n} \lg [\text{Cu}^{2+}],$$

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = 0,337 \text{ В}, \quad n = 2, \quad \text{так как } \text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0;$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,001 \text{ моль/л.}$$

Предположив, что диссоциация разбавленного раствора соли полная ($\alpha = 1,0$), вычислим электродный потенциал меди:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = 0,337 + \frac{0,058}{2} \lg 0,001 = 0,337 - 0,087 = 0,25 \text{ В.}$$

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0} = E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0} + \frac{0,058}{2} \lg \text{Mg}^{2+};$$

$$n = 2, \quad \text{так как } \text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}^0,$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,0001 \text{ моль/л.}$$

Предположив, что диссоциация разбавленного раствора соли полная, вычислим электродный потенциал магния:

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0} = -2,37 + \frac{0,058}{2} \lg 0,0001 = -2,37 - 0,12 = -2,49 \text{ В.}$$

Рассчитаем электродвижущую силу гальванического элемента по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{кат}} - E_{\text{анод}} = E_{\text{Оx}} - E_{\text{Red}}.$$

Роль катода выполняет электрод, имеющий более высокий электродный потенциал, в данном случае – это медный электрод. Тогда находим:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0} = 0,25 - (-2,49) = 2,74 \text{ В.}$$

Задача № 5. Составить два гальванических элемента: медный электрод играет роль катода; магниевый электрод играет роль анода. Составить

схемы этих гальванических элементов и написать процессы, происходящие на катоде и на аноде.

Решение. 1. Медный электрод играет роль катода, если электродный потенциал гальванической пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ выше электродного потенциала анода.

Таким образом, подбираем для этой цели любую гальваническую пару, электродный потенциал которой ниже электродного потенциала медного электрода, например $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$:

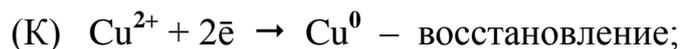
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,337 \text{ В}; \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В}.$$

Железный электрод играет по отношению к медному электроду роль анода.

Схема полученного гальванического элемента следующая:



Процессы, происходящие на электродах:



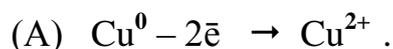
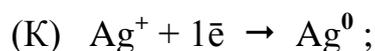
2. Медный электрод играет роль анода, если в качестве катода подобрана такая гальваническая пара, электродный потенциал которой выше электродного потенциала пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$, например Ag^+/Ag^0 :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 = 0,799 \text{ В}.$$

Схема полученного гальванического элемента следующая:



Процессы, происходящие на электродах:



Задача № 6. Рассчитать электродвижущую силу концентрационного элемента, схема которого следующая:



Написать процессы, происходящие на электродах.

Решение. Определяем, прежде всего, электродные потенциалы каждого электрода.

Электрод с концентрацией CuSO_4 , равной 1 моль/л, при условии, что диссоциация CuSO_4 полная, является стандартным. Для него в справочнике находим значение стандартного электродного потенциала:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,337 \text{ В.}$$

Для электрода с концентрацией CuSO_4 , равной 0,0001 моль/л, электродный потенциал определяем по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = \frac{0,058}{n} \lg[\text{Cu}^{2+}];$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,0001 \text{ моль/л;}$$

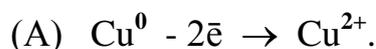
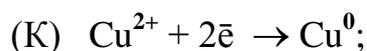
$n = 2$, так как $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0$;

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = 0,337 + \frac{0,058}{2} \lg 0,0001 = 0,22 \text{ В.}$$

Второй электрод с более низкой концентрацией катионов Cu^{2+} выступает в роли анода, так как имеет более низкий электродный потенциал.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0,337 - 0,22 = 0,12 \text{ В.}$$

Процессы, протекающие на электродах, следующие:



Задача № 7. Рассчитать произведение растворимости AgI , если электродвижущая сила концентрированного элемента

Ag/AgI (насыщ. р-р)// Ag^+ (0,1 М р-р AgNO_3)/ Ag равна 0,401 В.

Решение. Прежде всего, рассчитаем электродный потенциал катода, предположив, что AgNO_3 диссоциирует полностью:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{AgNO}_3] = 0,1 \text{ моль/л;}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{0,058}{n} \lg[\text{Ag}^+];$$

$n = 1$, так как $\text{Ag}^+ + 1\bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$.

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,799 \text{ В;}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,799 + \frac{0,058}{1} \lg 0,1 = 0,741 \text{ В.}$$

Зная величину электродного потенциала катода и величину ЭДС, рассчитаем величину электродного потенциала анода:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} ;$$

$$E_{\text{анода}} = E_{\text{катода}} - \text{ЭДС} = 0,741 - 0,401 = 0,34 \text{ В.}$$

Рассчитаем концентрацию ионов $[\text{Ag}^+]$ у анода:

$$E_{\text{анода}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{0,058}{n} \lg[\text{Ag}^+];$$

$$\lg[\text{Ag}^+] = \frac{E_{\text{анода}} - E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}}{0,058} = \frac{0,34 - 0,799}{0,058} = -7,914;$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

В насыщенном растворе AgI устанавливается следующее равновесие:



$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-].$$

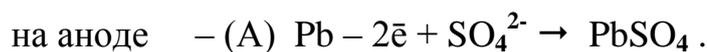
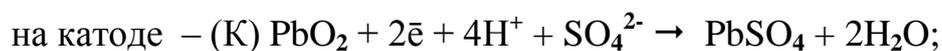
Рассчитаем произведение растворимости AgI :

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = [\text{Ag}^+]^2;$$

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = (1,2 \cdot 10^{-8})^2 = 1,44 \cdot 10^{-16}.$$

Задача № 8. Рассчитать ЭДС свинцового аккумулятора, состоящего из шести банок, соединенных последовательно.

Решение. Рассчитаем ЭДС одной банки свинцового аккумулятора. При разрядке аккумулятора происходят следующие процессы:



Для каждой из электродных полуреакций находим в справочнике значения стандартных электродных потенциалов:

$$E^0_{\text{анод}} = -0,356 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{кат}} = +1,68 \text{ В};$$

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{кат}} - E^0_{\text{анод}} = 1,68 - (-0,356) = 2,04 \text{ В.}$$

Электродвижущая сила шести последовательно соединенных банок будет равна:

$$\text{ЭДС} = 2,04 \cdot 6 = 12,24 \text{ В.}$$

12.2. Задачи для самостоятельного решения

1. В каком направлении будут перемещаться электроны по проволоке, соединяющей полюсы гальванических элементов:

- 1) Mg/Mg(NO₃)₂//Pb(NO₃)₂/Pb;
- 2) Pb/Pb(NO₃)₂//Cu(NO₃)₂/Cu;
- 3) Cu/Cu(NO₃)₂//AgNO₃/Ag ?

2. Рассчитать ЭДС гальванического элемента, образованного никелевым электродом, погруженным в 0,1 М раствор NiSO₄, и медным электродом, погруженным в 0,2 М раствор CuSO₄. Выразить молекулярным и ионным уравнениями происходящую при работе гальванического элемента реакцию.

3. Составить два гальванических элемента, в одном из которых никель являлся бы катодом, а в другом – анодом. Написать уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, указать величину ЭДС при стандартных условиях.

4. Рассчитать ЭДС гальванического элемента, в котором при 298К установилось равновесие: $\text{Fe} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{Ag}$, если $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Ag}^+] = 10^{-3}$ моль/л.

5. Определить концентрацию ионов Cu²⁺ в растворе, если при 298К ЭДС гальванического элемента, в котором установилось равновесие $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, равна 1,16 В, а $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л.

6. Рассчитать электродвижущую силу концентрационного элемента, схема которого следующая:



Написать процессы, происходящие на электродах.

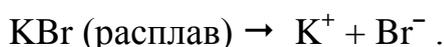
13. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

13.1. Типовые задачи с решениями

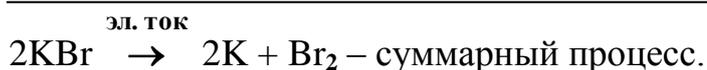
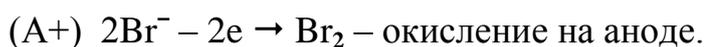
Задача № 1. Описать анодный и катодный процессы электролиза расплавов следующих ионных соединений: KBr, LiCl, CaF, Al₂O₃, NaBr.

Пример 1. Записать уравнения процессов, происходящих при электролизе расплава KBr.

Решение. В расплавленной массе происходит термическая ионная диссоциация этого вещества:

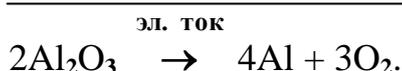
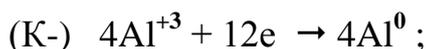


Процессы, происходящие на электродах, следующие:



Пример 2. Описать процессы, происходящие при электролизе расплава Al₂O₃.

Решение. Его термическая ионная диссоциация:



Задача № 2. Описать анодный и катодный процессы электролиза водных растворов ионных соединений (электроды инертные): HBr, H₂SO₄, KOH, AgNO₃, KBr, Ca(NO₃)₂, CuCl₂. Объяснить происходящие процессы, применяя потенциалы разложения и правило порядка разрядки частиц при электролизе.

Пример 1. Как протекает электролиз раствора HBr?

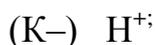
Решение. При электролизе растворов следует учитывать диссоциацию воды. Электролитическая диссоциация HBr:



Электролитическая диссоциация воды:



Положительно заряженные частицы (катионы) направляются к катоду, а отрицательно заряженные частицы (анионы) – к аноду:

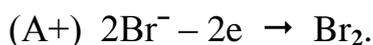
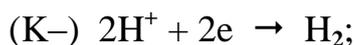


На катоде происходит восстановление катионов H^+ , а на аноде – окисление той частицы, восстановительные свойства которой наиболее сильные, т.е. частицы, обладающей самым низким потенциалом разложения. Такой частицей является Br^- , так как

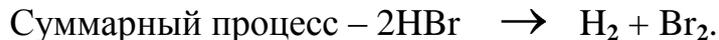
$$E_{\text{разл,Br}^-} = 1,09 \text{ В};$$

$$E_{\text{разл,OH}^-} = 1,7 \text{ В}.$$

Таким образом, окисляются ионы Br^- :

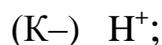


эл.ток



Пример 2. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора H_2SO_4 .

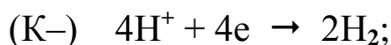
Решение. Частицы в растворе следующие:



$$E_{\text{разл,OH}^-} = 1,7 \text{ В};$$

$$E_{\text{разл.SO}_4^{-2}} = 2,7 \text{ В}.$$

Окисляться на аноде должны анионы OH^- , но так как их концентрация в сильноокислой среде очень низкая, то реально окисляются молекулы воды:



ЭЛТОК

Суммарный процесс – $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Пример 3. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора KOH .

Решение. $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$;



(К-) K^+, H^+ ;

(А+) OH^- .

На катоде происходит восстановление той частицы, окислительные свойства которой наиболее сильные, т.е. частицы, обладающей самым высоким потенциалом разложения.

Обычно потенциал разложения на катоде определяют в каждом конкретном случае, учитывая концентрацию частиц и перенапряжение, которое зависит от многих факторов и, в частности, от материала электрода.

Перенапряжение выделения металлов мало ($\eta_{\text{мет}} \rightarrow 0$), за исключением Fe и Ni ($\eta_{\text{Fe, Ni}} = 0,1-0,3$ В). Предполагая концентрацию ионов OH^- равной 10^{-1} моль/л, находим, что в исследуемом случае в водном растворе щелочи концентрация ионов H^+

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Определяем электродный потенциал гальванической пары $2\text{H}^+/\text{H}_2$:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,058}{n} \lg [\text{H}^+]^2 = - \frac{0,058}{2} \cdot 26 = -0,754 \text{ В.}$$

Даже с учетом самого большого перенапряжения выделения водорода на свинце ($\eta_{\text{H}_2}^{\text{Pb}} = 1,23$ В) при использовании свинцового катода потенциал разложения водорода будет следующим:

$$E_{\text{разл}} = E - \eta ;$$

$$E_{\text{разл, H}^+} = -0,754 - 1,23 = -1,984 \text{ В,}$$

где E – электродный потенциал.

Стандартный электродный потенциал калия $E^0_{\text{K}^+/\text{K}^0} = -2,98 \text{ В}$, его потенциал разложения будет близок к стандартному потенциалу из-за ничтожной величины перенапряжения.

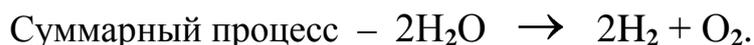
Таким образом, на катоде будет восстанавливаться ион водорода.

В общем случае при электролизе с учетом перенапряжения выделения водорода водород может находиться в ряду напряжений металлов между Al и Mn, поэтому из водных растворов не могут быть восстановлены металлы, стоящие в начале ряда напряжений металлов (щелочные и щелочно-земельные металлы до Al включительно).

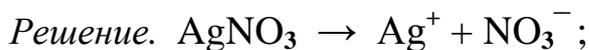
Из-за низкой концентрации ионов водорода восстановлению подвергаются в реальности молекулы воды:



эл.ток



Пример 4. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора AgNO_3 .



(К-) Ag^+, H^+ – восстановлению подвергается ион серебра, так как его потенциал разложения выше, чем у водорода:

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,799 \text{ В}.$$

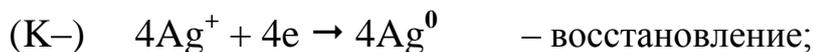
Для нейтральной среды $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л;

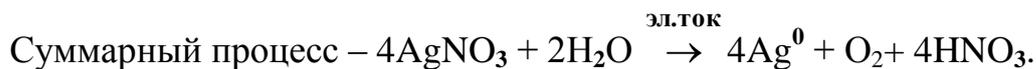
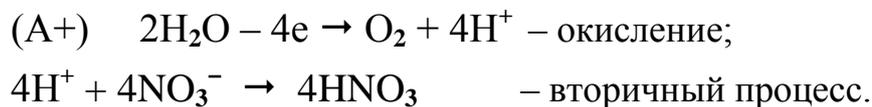
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В},$$

если учесть перенапряжение, то потенциал разложения будет еще ниже.

(А+) $\text{NO}_3^-, \text{OH}^-$ – должны подвергаться электролизу анионы OH^- , так как $E_{\text{разл},\text{OH}^-} = 1,7 \text{ В}$, $E_{\text{разл},\text{NO}_3^-} = 2,0 \text{ В}$, т.е. $E_{\text{разл},\text{OH}^-} < E_{\text{разл},\text{NO}_3^-}$.

В действительности окисляются молекулы H_2O из-за низкой концентрации анионов OH^- : $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л:

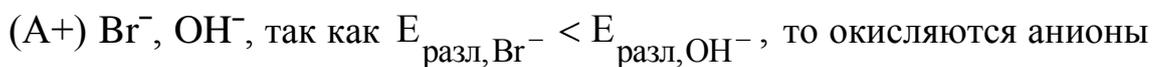




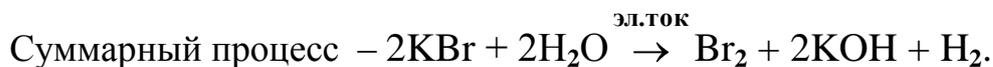
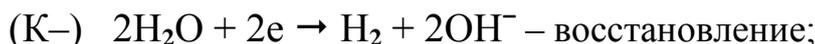
Пример 5. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора KBr.



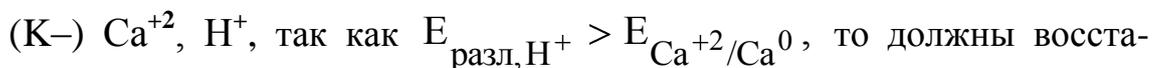
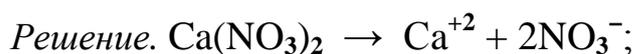
В реальности восстанавливаются молекулы H_2O из-за низкой концентрации ионов H^+ в воде.



$Br^-.$



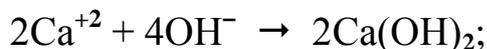
Пример 6. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора $Ca(NO_3)_2$.

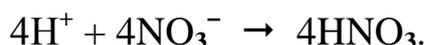


навливаться ионы H^+ , но в воде из-за их низкой концентрации электролизу подвергаются молекулы воды.

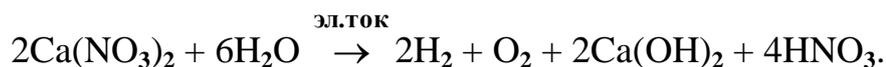


гаются ионы OH^- , а точнее, молекулы H_2O по причине, изложенной ранее.

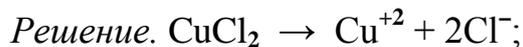




Суммарный процесс –

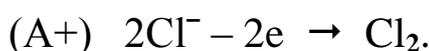
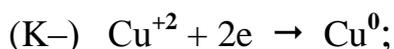


Пример 7. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора CuCl_2 .



(К–) Cu^{+2} , H^+ , электролизу, безусловно, подвергаются катионы Cu^{+2} ;

(А+) Cl^- , OH^- , электролизу подвергаются анионы Cl^- ;



Суммарный процесс – $\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{эл.ток}} \text{Cu}^0 + \text{Cl}_2$.

Задача № 3. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водных растворов электролитов с растворимым анодом.

Пример. Записать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора CuSO_4 с медным анодом.

Решение. В водном растворе CuSO_4 имеем:



(К–) Cu^{+2} , H^+ ;

(А+) SO_4^{-2} , OH^- , Cu^0 (частицы материала анода).

На катоде происходит восстановление меди:

$$E_{\text{разл, H}^+} > E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0};$$

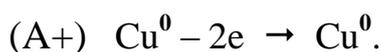
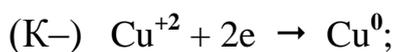
на аноде –

$$E_{\text{разл, SO}_4^{-2}} > 2 \text{ В},$$

$$E_{\text{разл, OH}^-} = 1,7 \text{ В},$$

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} = 0,377 \text{ В}.$$

У меди самый низкий электродный потенциал, таким образом, окисляется медь:

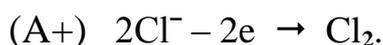
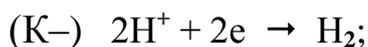


Изученный процесс электролиза является промышленным методом рафинирования меди.

Задача № 4. Рассчитать теоретическое напряжение разложения раствора электролита определенной концентрации.

Пример 1. Рассчитать теоретическое напряжение разложения $U_{(разл.теор)}$ 0,01 М раствора HCl.

Решение. Теоретическое напряжение разложения – это ЭДС гальванического элемента, образующегося в ходе электролиза, с направлением тока, противоположным току от внешнего источника. Электродные процессы при электролизе HCl следующие:



Таким образом, имеет место образование гальванического элемента:



Рассчитаем редокс-потенциалы каждой гальванической пары:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,058}{n} \lg [\text{H}^+]^2,$$

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}, \quad n = 2,$$

$$[\text{Cl}] = [\text{H}^+] = [\text{HCl}] \alpha i, \quad i = 1.$$

Для упрощения принимаем $\alpha = 1$.

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ моль/л}.$$

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0 + \frac{0,058}{2} \lg 0,01^2 = -0,116 \text{ В}.$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,058}{n} \lg [\text{Cl}^-]^2, \quad n = 2.$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,359 \text{ В}.$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,359 + \frac{0,058}{2} \lg 0,01^2 = 1,243 \text{ В}.$$

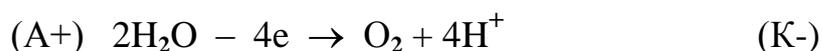
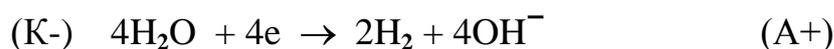
$$U_{\text{разл.теор}} = \text{ЭДС} = E_{\text{кат}} - E_{\text{анод}} = 1,243 + 0,116 = 1,359 \text{ В.}$$

Пример 2. Рассчитать действительное напряжение разложения $U_{\text{разл.реальн}}$ воды на гладких платиновых электродах (предполагаем плотность тока при электролизе равной 1 мА/см^2 и $t = 22^\circ\text{C}$).

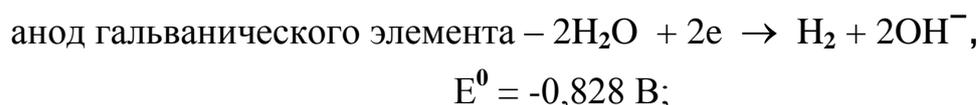
Решение. Считаем, прежде всего, теоретические потенциалы разложения на катоде и на аноде, а это и есть электродные потенциалы на катоде и на аноде гальванического элемента, образующегося в результате электролиза воды.

Электролиз воды

Гальванический элемент



Для обеих электродных реакций определяем стандартные редокс-потенциалы по таблицам:



Для катода найденное в таблице значение стандартного редокс-потенциала при $\text{pH} = 7$ является значением теоретического потенциала разложения на катоде:

$$E_{\text{катод,теор}} = E^0_{\text{катода}} = 0,815 \text{ В.}$$

Определяем теоретический потенциал разложения на аноде по формуле Нернста:

$$E_{\text{анод,теор}} = E^0_{\text{анод}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2};$$

в воде $\text{pH} = 7$, $\text{OH}^- = 10^{-7}$ моль/л.

$$E_{\text{анод,теор}} = -0,828 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{(10^{-7})^2} = -0,422 \text{ В.}$$

Определяем потенциалы разложения на катоде и на аноде с учетом того, что

$$\eta_{\text{H}_2}^{\text{Pt}} = 0,09 \text{ В}; \quad \eta_{\text{O}_2}^{\text{Pt}} = 0,7 \text{ В.}$$

А затем определим действительное напряжение разложения воды.

Воспользуемся удобной для этих целей потенциальной диаграммой электролиза (рис.2).

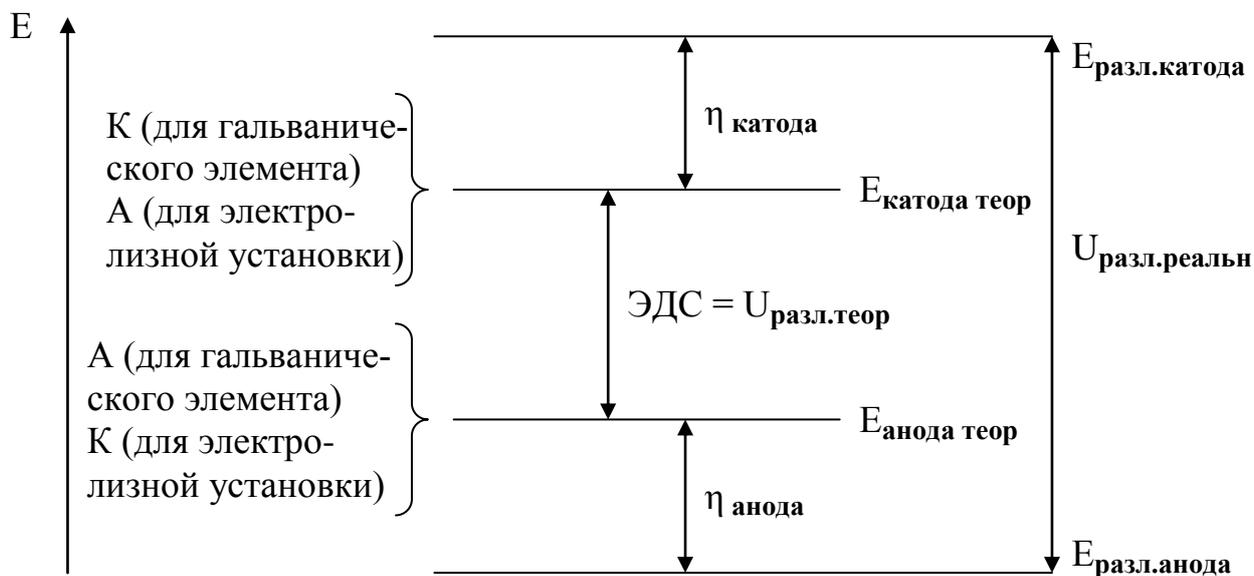


Рис. 4. Диаграмма электролиза

$$E_{\text{разл.катода}} = E_{\text{катода теор}} + \eta_{\text{O}_2}^{\text{Pt}} = 0,815 + 0,7 = 1,515 \text{ В};$$

$$E_{\text{разл.анода}} = E_{\text{анода теор}} + \eta_{\text{H}_2}^{\text{Pt}} = -0,422 - 0,09 = -0,431 \text{ В};$$

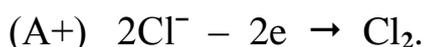
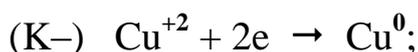
$$U_{\text{разл.реальн}} = E_{\text{разл.катода}} - E_{\text{разл.анода}} = 1,515 - (-0,431) = 1,946 \text{ В.}$$

Реальное напряжение разложения воды – 1,946 В.

Задача № 5. Провести расчеты по законам электролиза.

Пример. Через водный раствор хлорида меди (II) пропускают постоянный ток силой 3А в течение 6 ч. Определить массу меди, осажденную на катоде, и объем хлора, выделенного на аноде (н.у.), если выход по току равен 75 %.

Решение. Электродные процессы электролиза CuCl_2 :



Согласно объединенной формуле законов Фарадея

$$m = \frac{\mathcal{E} I \tau R_i}{96487},$$

$$m_{\text{Cu}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Cu}} I \tau R_i}{96487} = \frac{31,77 \cdot 3 \cdot 6 \cdot 3600 \cdot 0,75}{96487} = 16 \text{ г};$$

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{m_{\text{Cl}_2} V_M}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Cl}_2} I \tau R_i V_M}{M_{\text{Cl}_2} \cdot 96487} = \frac{3 \cdot 6 \cdot 3600 \cdot 22,4 \cdot 0,75}{2 \cdot 96487} = 5,64 \text{ л.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Cl}_2} = 35,5 \text{ г/моль}; M_{\text{Cl}_2} = 71 \text{ г/моль.}$$

13.2. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Записать катодные и анодные процессы электролиза водных растворов:

- а) NaI на угольном аноде;
- б) Cu(NO₃)₂ на платиновом аноде;
- в) ZnSO₄ на цинковом аноде;
- г) CaF₂ на угольном аноде;
- д) CuSO₄, KCl, HNO₃ одновременно на угольных электродах.

2. Электролиз раствора сульфата цинка проводили с нерастворимым анодом в течение 6,7 ч, в результате чего выделилось 5,6 л кислорода, измеренного при н.у. Вычислить силу тока и количество осажденного цинка при выходе его по току 70 %.

3. Рассчитать теоретическое напряжение разложения 2 н раствора H₂SO₄.

4. Сколько граммов никеля можно получить, если через раствор NiSO₄ пропускать ток силой 5 А в течение 10 мин?

5. При пропускании тока силой 2 А в течение 1 ч 14 мин 24 с через водный раствор хлорида металла (II) на одном из графитовых электродов выделилось 2,94 г металла. Чему равна атомная масса металла, если выход по току 100 %, и что это за металл? Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

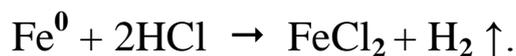
6. При электролизе сульфата натрия получили при н.у. 448 л H₂. Напишите уравнения реакций, протекающих на нерастворимых электродах, и рассчитайте, сколько времени протекал электролиз, если сила тока была 100 А.

14. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

14.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Железная пластинка погружается в разбавленный раствор HCl. Наблюдается выделение водорода с ее поверхности. Если дотронуться до этой пластинки медной проволокой, водород начинает выделяться с поверхности медной проволоки, хотя железо продолжает растворяться, причем более интенсивно. Объяснить это явление. Написать катодный и анодный процессы электрохимической коррозии. Указать продукт коррозии.

Решение. При погружении железной пластинки в раствор HCl происходит гетерогенная ОВ реакция:



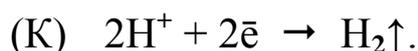
При касании железа медью образуется короткозамкнутый гальванический элемент, состоящий из железного и медного электродов, погруженных в раствор электролита. Медный электрод играет роль катода, так как он имеет более высокий электродный потенциал. На катоде должен протекать процесс восстановления, а на аноде – железной пластине – процесс окисления:



Таким образом, железо продолжает растворяться, причем скорость электрохимического процесса выше, чем скорость обычного окислительно-восстановительного процесса.

На катоде происходит деполяризация, т.е. процесс восстановления каких-либо частиц, называемых деполяризатором, избытком электронов.

В кислой среде роль деполяризатора играют катионы водорода:



Таким образом, водород выделяется с поверхности меди, несмотря на отсутствие взаимодействия HCl с ней. Продукт коррозии – FeCl₂. Процессы, происходящие при электрохимической коррозии, представлены на рис.5.

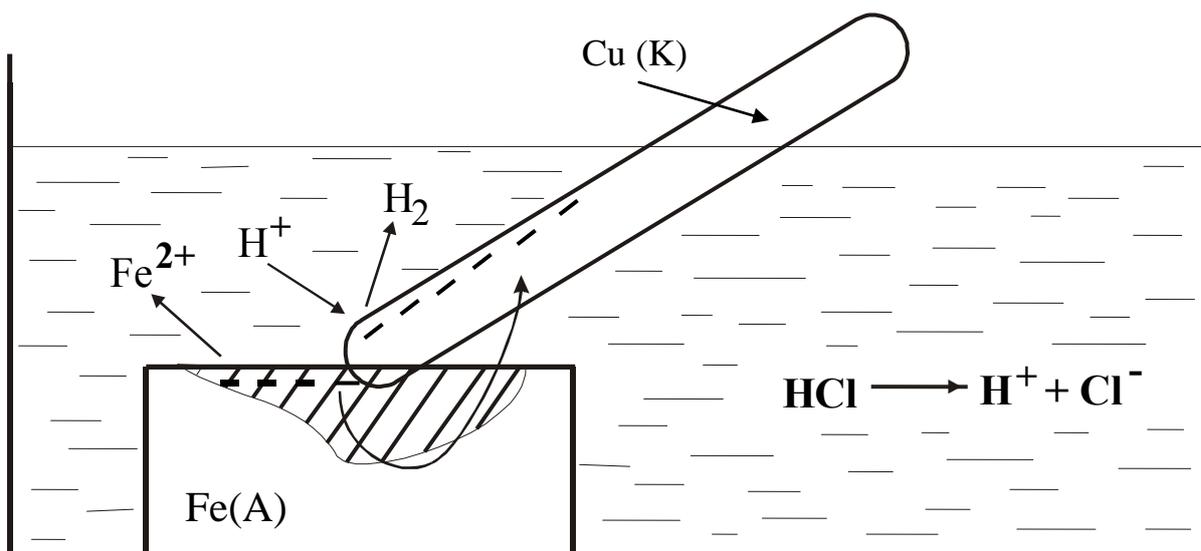
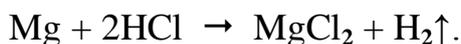
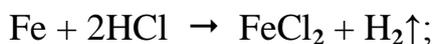


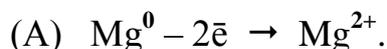
Рис. 5. Электрохимическая коррозия

Задача № 2. Две пластинки – одна железная, а другая магниевая – погружены отдельно в разбавленную соляную кислоту. Что изменится, если соединить обе пластинки?

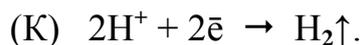
Решение. Обе пластинки, находящиеся отдельно в разбавленной HCl, будут реагировать с ней с выделением водорода, так как Fe и Mg находятся в ряду напряжений до водорода:



При объединении пластин образуется короткозамкнутый гальванический элемент, и протекает электрохимическая коррозия. Магний, будучи более активным металлом, играет роль анода. На аноде происходит процесс окисления:



На катоде – железной пластинке – будет происходить водородная деполяризация:



Таким образом, при соприкосновении двух пластин наблюдается усиление выделения водорода с поверхности железа, хотя разрушение железа резко уменьшается, а активизируется процесс разрушения магниевой пластины. Выделение водорода с поверхности магния резко сокращается.

Задача № 3. Кладут в один стакан, содержащий солевой раствор, кусочек чистого железа, а в другой стакан, содержащий такой же солевой раствор, – кусочек железа, соединенный с кусочком свинца. В оба стакана есть доступ кислороду воздуха. Через несколько дней определяют содержание ионов железа в обоих стаканах. В каком из стаканов концентрация ионов железа будет больше ?

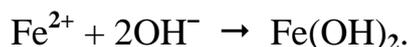
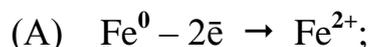
Решение. Кислород растворяется в водном растворе. Железо, погруженное в солевой раствор, в присутствии растворенного кислорода будет подвергаться коррозии, хотя и медленно, так как оно чистое, а чистые металлы медленно корродируют (обычно присутствие примесей в железе (чугуне) резко увеличивает скорость коррозии).

Процесс коррозии чистого железа может быть представлен следующей схемой:



где $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – один из компонентов ржавчины.

Железо в контакте с менее активным свинцом играет роль анода и подвергается электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией на свинцовом катоде:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Таким образом, продуктом коррозии является $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Скорость электрохимической коррозии намного выше скорости химической коррозии, поэтому в стакане, содержащем железо, соединенное со свинцом, концентрация ионов железа Fe^{3+} будет выше, чем в стакане с чистым железом.

Задача № 4. Описать процессы электрохимической коррозии, протекающие на оцинкованном железе при наличии трещин в защитном слое:

а) в кислой среде;

б) в нейтральной среде в присутствии кислорода.

Решение. Покрытие железа цинком относится к анодным покрытиям, так как металл покрытия более активный, чем защищаемый металл, а значит, в случае протекания электрохимической коррозии он играет роль анода.

В кислой среде на поверхности катода, т.е. на поверхности железа, протекает водородная деполяризация (рис.6):

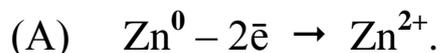
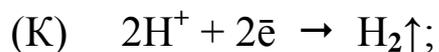
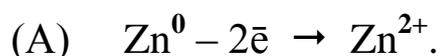


Рис.6. Водородная деполяризация в кислой среде

В нейтральной среде в присутствии кислорода на поверхности катода (железа) протекает кислородная деполяризация (рис.7):



Продукт коррозии, образующийся по реакции





Рис.7. Кислородная деполяризация в нейтральной среде

Задача № 5. Описать процессы электрохимической коррозии, протекающей на хромированном железе при наличии трещин в защитном слое:

- а) в кислой среде;
- б) в нейтральной среде в присутствии кислорода.

Решение. Покрытие железа хромом относится к катодным покрытиям, так как металл покрытия менее активный, чем защищаемый металл, а значит, в случае протекания электрохимической коррозии он играет роль катода. Защищаемый металл играет роль анода, т.е. подвергается разрушению.

В кислой среде на поверхности катода, т.е. на поверхности хрома, протекает водородная деполяризация (рис.8):

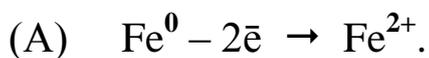
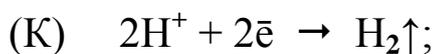




Рис.8. Водородная деполяризация в кислой среде

В нейтральной среде в присутствии кислорода на поверхности катода (хрома) протекает кислородная деполяризация (рис.9):

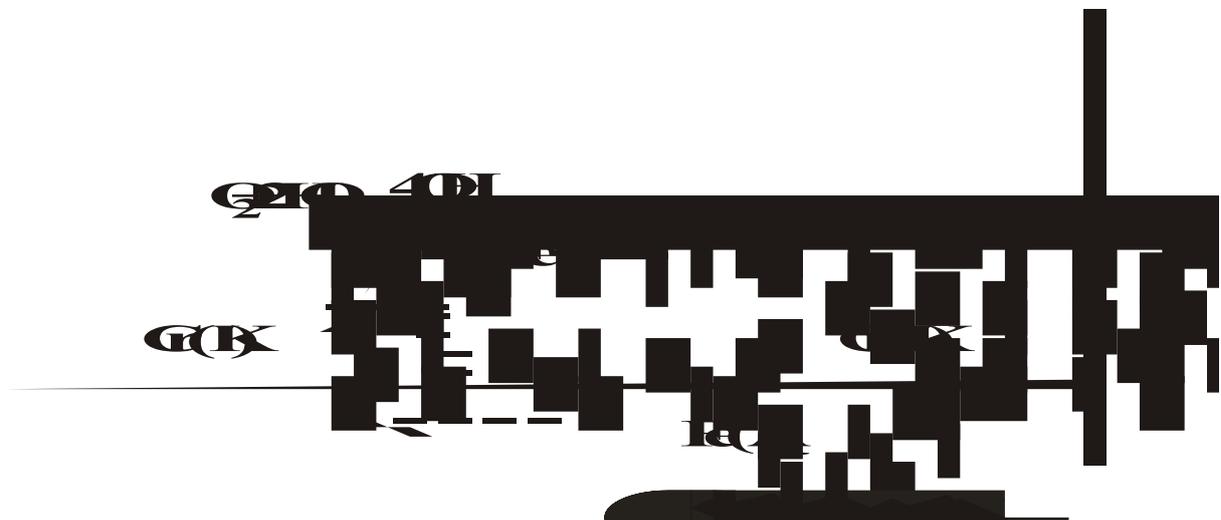
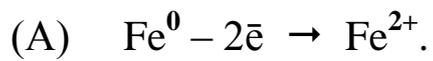


Рис.9. Кислородная деполяризация в нейтральной среде

Продукт коррозии, образующийся по реакции



на воздухе окисляется:



Задача № 6. Объяснить, почему в стальном сосуде застойная зона подвергается интенсивной коррозии (нейтральная среда в присутствии кислорода воздуха), тогда как в цинковом сосуде, наоборот, застойная зона подвергается коррозии в незначительной степени.

Решение. Интенсивность (скорость) электрохимической коррозии зависит от ЭДС образующегося короткозамкнутого элемента: чем больше величина ЭДС, тем интенсивнее электрохимическая коррозия.

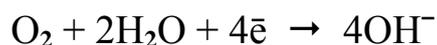
Для электрохимической коррозии ЭДС рассчитывается аналогично расчету ЭДС гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{кат}} - E_{\text{анод}},$$

где $E_{\text{кат}}$ – электродный потенциал электродной полуреакции деполяризации;

$E_{\text{анод}}$ – электродный потенциал металла, подвергающегося разрушению.

Для электродной полуреакции кислородной деполяризации



$$E_{\text{кат}} = E^0_{\text{кат}} + \frac{0,058}{4} \lg \frac{[\text{O}_2]}{[\text{OH}^-]^4}.$$

В зоне, подверженной воздействию кислорода, электродный потенциал катодных участков будет выше, чем в застойной зоне (концентрация кислорода в растворе находится в числителе). Таким образом, в начальный момент ЭДС микрогальваноэлементов в зоне, подверженной воздействию кислорода, будет выше, чем ЭДС микрогальваноэлементов в застойной зоне, а значит, коррозия анодных участков в зонах, подверженных воздействию кислорода, будет значительной. Эта коррозия в начальный момент приводит к накоплению анионов OH^- по реакции $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$, а следовательно, к увеличению pH. Известно, что в щелочной среде железо пассивирует. Таким образом, в следующий момент коррозия в зонах, подверженных воздействию кислорода, прекращается, тогда как в застойных зонах *a* (рис.10) она продолжается. Вот почему застойные зоны стальных сосудов подвергаются интенсивной коррозии.

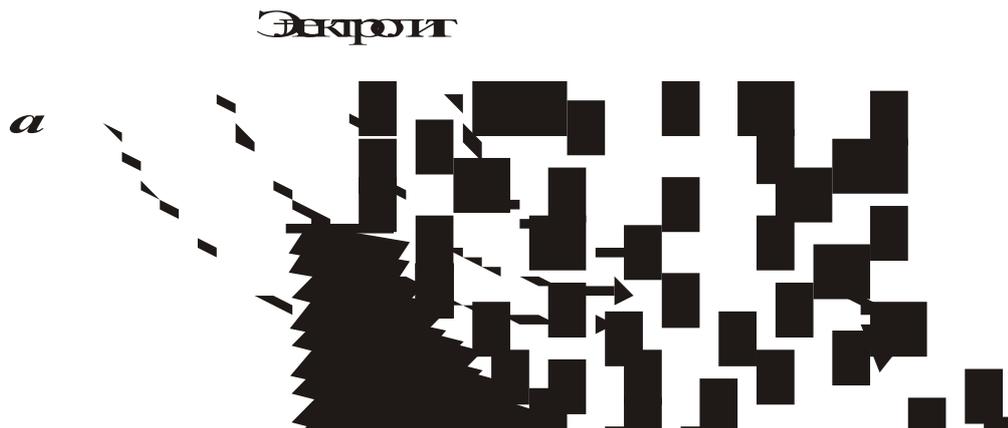
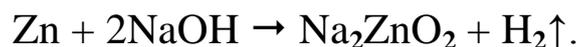


Рис.10. Коррозия в застойных и аэрируемых зонах

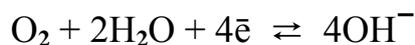
В сосуде из цинка коррозия зон, подверженных воздействию кислорода, всегда будет очень интенсивной, так как щелочная среда не пассивирует цинк, а наоборот, способствует его разрушению:



Поэтому застойная зона меньше подвергается коррозии, чем аэрируемая.

Задача № 7. Показать необходимыми расчетами, что платина в контакте с золотом никогда не подвергается электрохимической коррозии, тогда как медь в контакте в золотом подвергается электрохимической коррозии только в присутствии кислорода в щелочной среде.

Решение. Для процесса кислородной деполяризации



электродный потенциал определяется по формуле Нернста:

$$E_{\text{катода}} \text{ (кисл.депол.)} = E^0_{\text{катода}} \text{ (кисл.депол.)} + \frac{0,058}{4} \lg \frac{[\text{O}_2]}{[\text{OH}^-]^4};$$

$$E^0_{\text{катода}} \text{ (кисл.депол.)} = 0,401 \text{ В.}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{катода}} &= 0,401 + \frac{0,058}{4} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^4} = 0,401 + \frac{0,058}{4} (-4 \lg[\text{OH}^-]) = \\ &= 0,401 - 0,058 \text{ р ОН.} \end{aligned}$$

В нейтральной среде (рН = 7, рОН = 7)

$$E_{\text{катода}} = 0,401 - 0,058 \cdot 7 = 0 \text{ В.}$$

В щелочной среде (рН → 14, рОН → 0)

$$E_{\text{катода}} \rightarrow 0,401 \text{ В.}$$

Для того, чтобы протекала электрохимическая коррозия, необходимо следующее:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} > 0.$$

Отсюда

$$E_{\text{катода}} \quad > \quad E_{\text{анода}}^0$$

(кисл.депол.) (разр.металл)

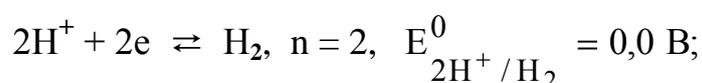
Таким образом, электродный потенциал металла (анода) должен быть ниже 0 В в нейтральной среде или ниже 0,401 В в сильно щелочной среде (рН=14). Если находятся в контакте золото и платина, платина играет роль анода, но ее стандартный электродный потенциал $E_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0}^0 = 1,19 \text{ В}$. Хотя в реальных условиях из-за низкой концентрации катионов платины электродный потенциал платины будет ниже, чем ее стандартный потенциал, однако он остается выше, чем 0,401 В, а значит, электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией не будет.

Медь в контакте с золотом может подвергаться электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией, особенно в щелочной среде, так как $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = 0,337 \text{ В}$, а это ниже 0,401 В.

Остается показать отсутствие электрохимической коррозии с водородной деполяризацией для обоих случаев.

Электродный потенциал водородной деполяризации выражается уравнением:

$$E_{\text{катода}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,058}{2} \lg [\text{H}^+]^2;$$



$$E_{\text{катода}} = 0,0 + \frac{0,058}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = -0,058 \text{ рН}.$$

В кислой среде $\text{pH} = 0$, $E_{\text{катода}} = 0 \text{ В}$.

В слабокислой среде $\text{pH} \rightarrow 7$, $E_{\text{катода}} \rightarrow -0,406 \text{ В}$.

Таким образом, металлы, имеющие электродный потенциал выше 0 В , в кислой среде не подвергаются электрохимической коррозии с водородной деполяризацией.

14.2. Задачи для самостоятельного решения

1. В каком случае коррозия железа будет протекать интенсивнее: при повреждении покрытия луженого железа или оцинкованного?

2. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Объяснить это явление, составив уравнения анодного и катодного процессов.

3. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным и какой катодным? Составить уравнения соответствующих процессов.

4. В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку, частично покрытую никелем. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее?

5. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с $\text{pH} = 10$ при контакте с воздухом? Написать уравнения реакций протекающих процессов.

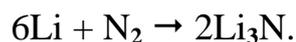
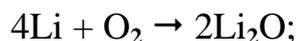
6. Алюминий склепан с медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии в кислой среде? Составить схему гальванического элемента, образующегося при этом. Подсчитать ЭДС и ΔG_{298}^0 этого элемента при стандартных условиях.

15. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

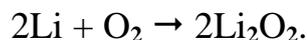
15.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Написать уравнения реакций окисления следующих щелочных металлов: Li, Na, K – в атмосфере воздуха при обычной и высокой температурах.

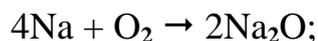
Решение. Щелочные металлы стоят в начале ряда напряжений металлов. Являясь наиболее активными, они легко окисляются кислородом воздуха уже при обычных температурах. Однако для каждого из указанных металлов есть свои особенности. Литий уже при обычных температурах реагирует как с кислородом воздуха, так и со вторым компонентом воздуха – азотом, образуя, соответственно, оксид и нитрид лития:



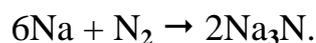
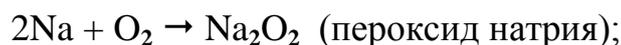
При высоких температурах вместо оксида лития образуется пероксид лития:



Натрий: а) при обычной температуре –

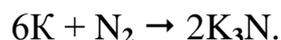
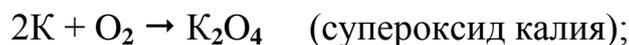


б) при высоких температурах –

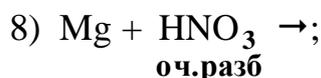


Калий: а) при обычной температуре – $4\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{O}$;

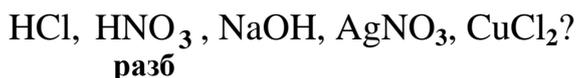
б) при высоких температурах –



Задача № 2. Основываясь на знании общих химических свойств металлов, написать уравнения следующих химических реакций:

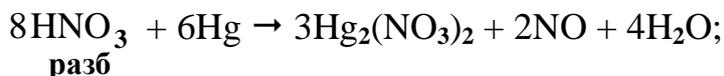


Задача № 3. С какими из следующих веществ может реагировать ртуть:

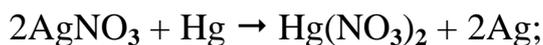


разб

Решение. $\text{HCl} + \text{Hg} \nrightarrow$;



разб



Задача № 4. Среди металлов: Na, Ca, Mg, Al, Zn – найти наиболее и наименее сильный восстановитель:

а) в водных средах;

б) в неводных средах.

Решение. В водных средах количественной характеристикой восстановительных свойств металла является величина его электродного потенциала. Для изучаемых металлов величины стандартных электродных потенциалов следующие:

$$E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^0}^0 = -2,87 \text{ В}; \quad E_{\text{Na}^+/\text{Na}^0}^0 = -2,71 \text{ В};$$

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -2,37 \text{ В}; \quad E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0}^0 = -1,66 \text{ В};$$

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

Наиболее низкий электродный потенциал у кальция, значит, он наиболее сильный восстановитель в водных средах, а наиболее высокий электродный потенциал у цинка, значит, он наиболее слабый восстановитель среди перечисленных металлов.

В неводных средах количественной характеристикой восстановительных свойств металла является величина его энергии ионизации.

Величины энергий ионизации изучаемых металлов находим в справочнике:

$$E_{i,\text{Na}} = 5,14 \text{ эВ}; \quad E_{i,\text{Al}} = 5,98 \text{ эВ}; \quad E_{i,\text{Ca}} = 6,11 \text{ эВ};$$

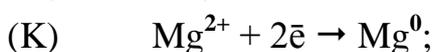
- 15) $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 16) $\text{Cr} + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 17) $\text{Mo} + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 18) $4\text{Nb} + 5\text{O}_2 + 12\text{KOH} \rightarrow 3\text{K}_3\text{NbO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$;
- 19) $\text{Os} + \text{KClO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{OsO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 20) $\text{Pb} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$;
- 21) $\text{Ge} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$;
- 22) $5\text{Zn} + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$;
- 23) $4\text{Au} + \text{O}_2 + 8\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{KOH}$.

Задача № 6. Каким методом может быть получен металлический магний?

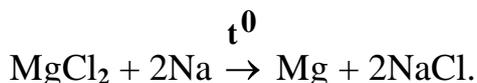
Решение. Магний – это очень активный металл, его электродный потенциал

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -2,37 \text{ В.}$$

Значит, магний может быть получен не электролизом водных растворов солей магния, а электролизом расплавов его солей, например электролизом расплава MgCl_2 :



Магний также может быть получен металлотермией при использовании какого-либо металла, химическое сродство которого к атому, с которым он связан, выше, чем у магния, например:



Докажем возможность использования Na:

$$\Delta G_{298, \text{MgCl}_2}^0 = -141,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298, \text{NaCl}}^0 = -384,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298, p}^0 &= 2\Delta G_{298, \text{NaCl}}^0 - \Delta G_{298, \text{MgCl}_2}^0 = \\ &= 2(-384,5) + 141,4 = -627,6 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Так как $\Delta G_{298, p}^0 < 0$, то реакция термодинамически возможна. Металлический натрий может быть использован для получения металлического магния из $MgCl_2$.

Задача № 7. При смешивании расплавленных масс магния и свинца образуется интерметаллическое соединение, содержащее 81% Pb. Какова его формула?

Решение. Mg_xPb_y – формула интерметаллического соединения в общем виде. Индексы x и y находим из следующих отношений:

$$x : y = \frac{\% Mg}{M_{Mg}} : \frac{\% Pb}{M_{Pb}};$$

$$x : y = \frac{19}{24,3} : \frac{81}{207,2} = 0,782 : 0,391 = 2:1.$$

Таким образом, формула интерметаллического соединения – Mg_2Pb .

Задача № 8. Для определения процентного содержания серебра в старой монете растворили 0,3 г этой монеты в концентрированной HNO_3 . Затем из полученного раствора серебра осадил раствором соляной кислоты в виде осадка $AgCl$. Масса осадка равна 0,199 г. Каково содержание серебра в монете?

Решение. Уравнения химических реакций, происходящих в ходе анализа, следующие:



конец



Согласно уравнениям этих двух реакций, 1 моль Ag образует 1 моль $AgCl$.

Рассчитаем массу серебра, соответствующую 0,199 г $AgCl$:

$$m_{Ag} = \frac{m_{AgCl} \cdot M_{Ag}}{M_{AgCl}} = \frac{0,199 \cdot 108}{143,5} = 0,15 \text{ г.}$$

Вычислим процентное содержание серебра в монете:

$$\%Ag = \frac{Ag \cdot 100\%}{m_{\text{монеты}}} = \frac{0,15 \cdot 100}{0,30} = 50 \%$$

15.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Составить молекулярное и сокращенное ионные уравнения взаимодействия разбавленной азотной кислоты с металлами: медью, цинком, кальцием.

2. Написать молекулярные и ионные уравнения взаимодействия концентрированной серной кислоты с металлами: медью, алюминием, железом. Указать условия протекания реакций.

3. С какими из веществ может реагировать алюминий: NaOH, H₂O, HCl, Ca(NO₃)₂, CuSO₄, I₂, S ? Составить уравнения возможных реакций.

4. Расположить данные металлы в порядке убывания восстановительной активности в водной среде: Cu, Zn, Fe, Sn, Hg, Ca, Mg, Au, Na.

5. Можно ли получить Ni ($E_{Ni^{2+}/Ni^0}^0 = -0,25$ В) следующими способами: путем электролиза водного раствора; карботермией; алюмотермией? Ответ подтвердить необходимыми расчетами.

6. Определить процентный состав смеси, состоящей из порошков алюминия, магния и песка, если известно, что при обработке 2,5 г смеси раствором едкого натра выделяется 1,12 л H₂ (н.у.), а при обработке такого же количества смеси соляной кислотой – 2,24 л водорода.

7. При взаимодействии 8 г смеси железа и магния с соляной кислотой выделилось 4,48 л H₂ (н.у.). Сколько граммов железа и магния содержалось в смеси?

8. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



9. В раствор AgNO₃ помещена медная пластинка массой 9,547 г. Через некоторое время пластинка была вынута из раствора, промыта, высушена и

взвешена. Масса ее оказалась равной 9,983 г. Сколько серебра выделилось на пластинке?

10. Сколько требуется 34%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,21$) для растворения 100 г серебра?

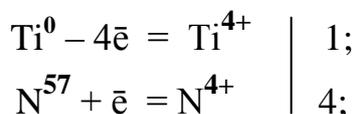
16. ОБЗОР ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ d-МЕТАЛЛОВ

16.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. На основании знания свойств d-металлов дописать уравнения следующих реакций, приведенных в примерах.

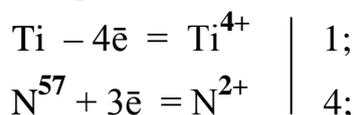
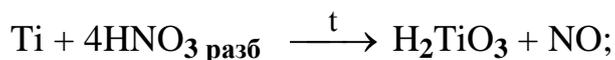
Пример 1. $\text{Ti} + \text{HNO}_3_{\text{конц}} \rightarrow$; $\text{Ti} + \text{HNO}_3_{\text{разб}} \rightarrow$.

Решение. Так как большинство d-металлов склонно к образованию защитных оксидных пленок, то под действием концентрированной азотной кислоты, являющейся активным окислителем, поверхность титана (как и Zr, Hf, Nb, Cr) покрывается плотным оксидным слоем:



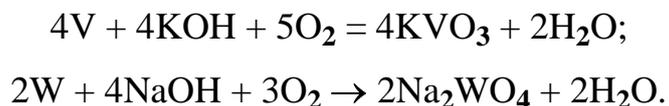
Происходит пассивация металла, реакция прекращается.

Разбавленная азотная кислота при нагревании довольно активно разрушает металл:



Пример 2. $\text{V} + \text{KOH} + \text{O}_2 \rightarrow$; $\text{W} + \text{NaOH} + \text{O}_2 \rightarrow$.

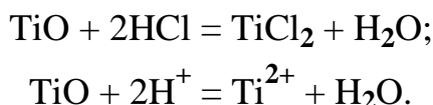
Решение. Со щелочами реагируют металлы, оксиды и гидроксиды которых амфотерны. Данные металлы могут реагировать с расплавами щелочей в присутствии окислителя:



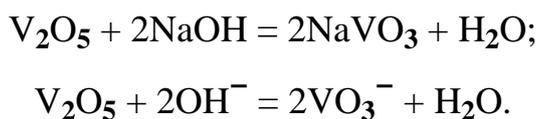
Задача № 2. По степени окисления определить характер оксидов и гидроксидов d-металлов. Показать с помощью уравнений реакций химические свойства данных соединений.

Пример 1. Определить характер оксидов: TiO, V₂O₅, MnO₂, Fe₂O₃.

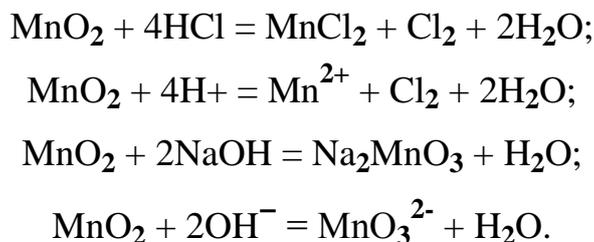
Решение. TiO является основным оксидом. В нем титан проявляет минимальную степень окисления. Для основных оксидов характерны реакции с кислотами:



Оксид V₂O₅ кислотный, так как ванадий в нем проявляет максимальную степень окисления. V₂O₅ можно растворить в щелочи:



Оксиды MnO₂ и Fe₂O₃ – амфотерные соединения с промежуточной степенью окисления элементов. Они взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами. Рассмотрим на примере диоксида марганца:



Пример 2. Составить формулы гидроксидов d-металлов: Ti(III), V(V), Cr(VI), Cr(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(VI) – и дать им названия.

Решение. Гидроксиды – это и основания, и кислоты, т.е. продукты прямого или косвенного взаимодействия оксидов с водой. Их характер зависит, прежде всего, от проявляемой элементом степени окисления. Поэтому, если образуемый d-металлом оксид основной, ему соответствует основание, если кислотный – кислота, для амфотерного оксида присущи две формы существования гидроксидов.

В данных примерах Ti(III) и Fe(II) образуют основания Ti(OH)₃ и Fe(OH)₂. V(V), Cr(VI), Fe(VI) соответствуют кислоты:



Последняя кислота гипотетическая, обнаружены только ее соли – ферраты. Для оксидов Cr(III) и Mn(IV) характерна амфотерность. Поэтому гидроксиды их пишем в двух формах:

Cr(OH)₃ – гидроксид Cr (III); Mn(OH)₄ – гидроксид Mn (IV) и
HCrO₂ – хромистая кислота; H₂MnO₃ – марганцеватистая кислота.

В названиях кислот, где элемент проявляет минимальную степень окисления, появляется суффикс “ист”.

Задача № 3. Дописать окислительно-восстановительные реакции.

Определить, какие из соединений d-металлов выполняют роль окислителей, какие – восстановителей.

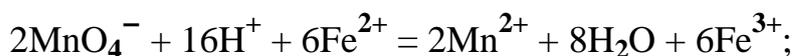
Пример. $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$.

Решение. Определяем степень окисления элементов, входящих в состав

реагирующих веществ: $\overset{+1}{\text{K}} \overset{+7}{\text{Mn}} \overset{-2}{\text{O}_4}$, $\overset{+2}{\text{Fe}} \overset{+6}{\text{S}} \overset{-2}{\text{O}_4}$. Серная кислота выполняет роль среды. В кислой среде перманганат калия, в котором марганец проявляет максимальную степень окисления, выступает в роли окислителя, восстанавливаясь до Mn^{2+} . А ионы железа Fe^{2+} , в которых проявляется одна из минимальных степеней окисления элемента, выступают в роли восстановителя, окисляясь до более устойчивого состояния – Fe^{3+} . Составляем схему всей реакции, используя в качестве противоионов ионы SO_4^{2-} :



Уравниваем одним из методов, например электронно-ионным:



Задача № 4. Вычислить процентное содержание или массу металла в содержащих его минералах.

Пример 1. Вычислить процентное содержание титана в рутиле TiO_2 .

Решение. Определим молярную массу TiO_2 :

$$M_{(\text{TiO}_2)} = 47,9 + 32 = 79,9 \text{ г/моль.}$$

На долю титана в нем приходится 47,9 г, что составляет:

$$\% \text{Ti} = \frac{i \cdot 100 \cdot M_{\text{Ti}}}{M_{\text{минерала}}} = \frac{1 \cdot 100 \cdot 47,9}{79,9} = 59,94\%,$$

где i – число атомов металла в молекуле.

Пример 2. Какую массу железа можно получить из 1 т руды, содержащей 20 % пустой породы и минерал магнетит Fe_3O_4 ?

Решение. 1) От одной тонны руды 20 % пустой породы составляют 200 кг. Следовательно, на долю магнетита приходится 800 кг.

2) Используя молярную массу $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 232$ кг/моль и зная, что на долю железа в ней приходится 168 кг, определим массу железа в 1 т руды:

$$\frac{232}{168} = \frac{800}{X}; \quad X = \frac{168 \cdot 800}{232} = 579 \text{ кг.}$$

Задача № 5. Вывести формулу минерала.

Пример 1. Вывести простейшую формулу минерала, имеющего следующий состав: 36,8 % железа, 31,6 % титана, 31,6 % кислорода.

Решение. Обозначим формулу соединения через $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$.

$$X : Y : Z = \frac{36,8}{55,8} : \frac{31,6}{47,9} : \frac{31,6}{16} = 0,66 : 0,66 : 1,98 = 1 : 1 : 3.$$

Простейшая формула минерала FeTiO_3 – это ильменит.

Пример 2. Восстановлением 1,8186 г одного из оксидов ванадия металлическим кальцием и последующим растворением образовавшегося CaO в соляной кислоте получили 1,0188 г чистого ванадия. Вывести простейшую формулу оксида.

Решение. Обозначим формулу оксида через V_xO_y . Найдем массу кислорода в навеске оксида:

$$m_0 = 1,8188 - 1,0188 = 0,8 \text{ г.}$$

Зная молярные массы кислорода (16 г/моль) и ванадия (50,94 г/моль), найдем количество атомов каждого элемента в молекуле:

$$X : Y = \frac{1,0188}{50,94} : \frac{0,8}{16} = 0,02 : 0,05 = 2 : 5.$$

Следовательно, простейшая формула оксида – V_2O_5 .

Задача № 6. Определить количество получаемого металла из данного количества минерала или количество воздуха, необходимого для обжига сульфидного минерала, количество восстановителя.

Пример 1. Определить объем воздуха (содержит 21 объемный процент кислорода) в нормальных условиях, необходимый для окислительного обжига 1250 кг FeS_2 , содержащего 20 % примесей.

Решение. Определяем массу чистого FeS_2 :

$$m_{FeS_2} = \frac{m_{\text{минерала}} \cdot \% FeS_2}{100 \%} = \frac{1250 \cdot 80}{100} = 1000 \text{ кг.}$$

Рассчитываем число молей FeS_2 , содержащихся в 1000 кг FeS_2 :

$$n_{KM, FeS_2} = \frac{m_{FeS_2} \text{ (кг)}}{KM_{FeS_2}} = \frac{1000}{120} = 8,33 \text{ киломоль.}$$

Уравнение реакции окислительного обжига FeS_2 –



Определяем объем кислорода, необходимый для реакции:

$$4 \text{ киломоль } FeS_2 - 11 \text{ киломоль } O_2 \text{ или } 11 \cdot 22,4 \text{ м}^3 O_2;$$

$$8,33 \text{ киломоль } FeS_2 - X.$$

$$V_{O_2} = \frac{8,33 \cdot 11 \cdot 22,4}{4} = 513,1 \text{ м}^3 O_2.$$

Определяем объем воздуха:

$$V_{\text{возд}} = \frac{V_{O_2} \cdot 100\%}{\% O_2} = \frac{513,1 \cdot 100}{21} = 2443,3 \text{ м}^3 O_2.$$

Пример 2. Вычислить массу ванадия, которая получится из 23,4 г метаванадата аммония, и массу алюминия, необходимую для восстановления ванадия из V_2O_5 .

Решение. Запишем химические процессы, протекающие при производстве ванадия:



Вначале по уравнению реакции (1) рассчитаем количество V_2O_5 , образующегося из 23,4 г NH_4VO_3 , если $M(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 116,9$ г/моль; $M(\text{V}_2\text{O}_5) = 181,8$ г/моль:

$$\frac{2 \cdot 116,9}{23,4} = \frac{181,8}{X}; \quad X = \frac{23,4 \cdot 181,8}{2 \cdot 116,9} = 19 \text{ г.}$$

Затем определим количество ванадия, которое может быть получено из 19 г его оксида:

$$m(\text{V}) = \frac{19 \cdot 101,8}{181,8} = 10,63 \text{ г.}$$

По уравнению (2) рассчитаем массу алюминия, необходимого для получения 10,63 г ванадия:

$$m(\text{Al}) = \frac{270 \cdot 10,63}{305,4} = 9,39 \text{ (г).}$$

Задача № 7. Произведя термодинамические расчеты, определить теоретическую возможность осуществления процесса получения данного металла одним из методов.

Пример. Рассчитать энергию Гиббса и возможность восстановления оксида никеля NiO водородом двумя способами: а) используя стандартные значения ΔG° соединений; б) используя стандартные значения ΔH° и ΔS° в уравнении Гиббса.

Решение. а) Из таблицы находим значения ΔG° для NiO и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$.

Из следствия закона Гесса имеем:



$$\Delta G^\circ_{\text{р-ции}} = \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{NiO}};$$

$$\Delta G^\circ_{\text{р-ции}} = -16,72 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G^\circ < 0$, процесс восстановления NiO водородом возможен.

б) Из таблицы находим значения ΔH° для NiO и $H_2O_{(пар)}$, а также S° для всех компонентов системы и рассчитаем изменение энтропии реакции и тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^\circ_{р-ции} = \Delta H^\circ_{H_2O} - \Delta H^\circ_{NiO};$$

$$\Delta H^\circ_{р-ции} = -2,09 \text{ кДж, т.е. реакция экзотермическая;}$$

$$\Delta S^\circ_{р-ции} = (S^\circ_{Ni} + S^\circ_{H_2O(пар)}) - (S^\circ_{NiO} + S^\circ_{H_2});$$

$\Delta S^\circ_{р-ции} = 11,9 \text{ Дж/К, т.е. реакция сопровождается возрастанием энтропии.}$

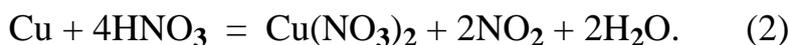
По уравнению Гиббса $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ определим знак ΔG :

$$\Delta G^\circ_{р-ции} = -2,09 - 273(11,9 \cdot 10^{-3}) = -15,68 \text{ кДж.}$$

Вывод тот же, что и в первом случае, – процесс восстановления никеля водородом возможен в стандартных условиях.

Задача № 8. Произвести расчеты по уравнениям химических реакций, происходящих с d-металлами.

Пример. При растворении 36 г сплава цинка с медью в азотной кислоте выделилось 6,58 л газообразных продуктов при 24 °С и 792 мм рт.ст. Вычислить процентный состав сплава, если это взаимодействие выражается уравнением:



Решение. Обозначим массу цинка, содержащегося в сплаве, через X г, а массу меди – (36-X) г. Выразим объем азота при н.у. в соответствии с уравнением (1):

$$65,4 \cdot 5 \text{ г Zn дают } 22,4 \text{ л } N_2;$$

$$X \quad - \quad V \text{ л } N_2;$$

$$V_{N_2} = \frac{22,4 \cdot X}{65,4 \cdot 5} = 0,07 X \text{ л.}$$

Выразим объем двуокиси азота при н.у. в соответствии с уравнением (2):

$$63,6 \text{ г Cu дают } 2 \cdot 22,4 \text{ л } NO_2;$$

$$(36-X) \text{ г Cu} \quad - \quad V \text{ л } NO_2;$$

$$V_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot 22,4 (36 - X)}{63,6} = (25,36 - 0,7 X) \text{ л.}$$

Приводим к н.у. объем газовой смеси:

$$V_0 = \frac{P V T_0}{P_0 T} = \frac{792 \cdot 6,58 \cdot 273}{760 \cdot 297} = 6,3 \text{ л.}$$

Приравниваем сумму объемов V_{N_2} и V_{NO_2} к объему V_0 полученной смеси газов:

$$0,07 X + 25,36 - 0,7 X = 6,3,$$

отсюда $X = 30,25$, это $m(\text{Zn})$, $m(\text{Cu}) = 36 - 30,25 = 5,75 \text{ г.}$

$$\text{Zn, \%} = \frac{30,25 \cdot 100}{36} = 84\%; \quad \text{Cu, \%} = \frac{5,75 \cdot 100}{36} = 16\%.$$

16.2. Задачи для самостоятельного решения

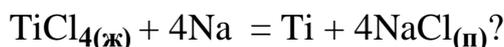
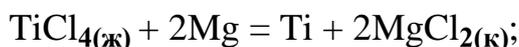
1. Вычислить процентный состав минерала ильменита FeTiO_3 .
2. Вычислить массу ферросплава с 65 % вольфрама, необходимую для получения 1 т легированной стали с содержанием 12 % вольфрама.
3. Вывести простейшую формулу минерала, имеющего состав:
 - а) 25 % железа, 46,6 % хрома, 28,4 % кислорода;
 - б) 62 % меди, 5,9 % углерода, 31,1 % кислорода.
4. Вычислить эквивалент марганца (III) в оксиде, если из 2,13 г его алюмотермическим способом получено 1,65 г марганца.
5. При магнийтермическом восстановлении хлоридов металлов получается металл и хлорид магния. Вычислить эквивалент циркония, если при восстановлении 2,3 г хлорида циркония теоретический расход магния составляет 0,48 г.
6. Рафинирование титана иодидным методом основано на так называемой транспортной реакции, выражающейся схемой:



Вычислить массу иода, необходимую для первоначального заполнения аппарата при 127°C и 20 мм рт.ст. Объем аппарата $4,0 \text{ м}^3$.

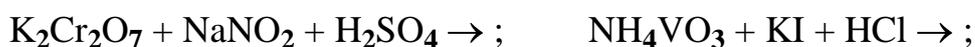
7. Железная руда содержит 8,36 % SiO₂, 1,12 % CaO и 0,51 % MgO. Какую массу жженой извести CaO следует ввести в шихту на 1 т руды для полного вывода в шлак двуокиси кремния в составе CaSiO₃ и MgSiO₃ ?

8. Каким из металлургических методов более эффективно получать чистый титан:

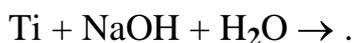
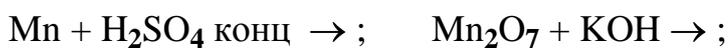


Ответ подтвердите расчетами $\Delta G^{\circ}_{\text{р-ции}}$.

9. Дописать и уравнивать окислительно-восстановительные реакции. Определить, какую роль выполняют соединения d-металлов в данных реакциях:



10. Дописать уравнения реакций:



17. ОБЗОР СВОЙСТВ p-ЭЛЕМЕНТОВ

17.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Почему фтор не проявляет положительную степень окисления? Почему его валентность равна 1, тогда как он находится в седьмой группе периодической системы Д.И.Менделеева ?

Решение. Смотреть тему «Химическая связь».

Задача № 2. Объяснить, почему C, Si, S проявляют четные характерные валентности, тогда как B, N, P, Cl, Al, I проявляют нечетные характерные валентности.

Решение. Смотреть ту же тему.

Задача № 3. Хорошо известно, что окислительные свойства неметаллов в группах увеличиваются снизу вверх, однако фосфор проявляет более высокую окислительную активность, нежели азот, несмотря на то, что он находится ниже азота. Объяснить это явление.

Решение. Азот существует в виде молекул N_2 ($N=N$), обладающих тройной связью, энергия которой равна 225 ккал/моль. Энергия связи *p-p* в молекуле P_4 фосфора равна 48 ккал/моль. Таким образом, энергия активации достаточно высокая для азота, с чем связана его сравнительно низкая окислительная активность. В данном случае в проявлении активности вещества преобладающим является кинетический фактор химического процесса.

Задача № 4. Почему фосфор встречается в природе только лишь в связанном состоянии, тогда как азот может существовать и в свободном состоянии?

Решение. Такое явление объясняется химической активностью простых веществ. Азот по сравнению с фосфором проявляет очень слабую активность, поэтому он встречается в природе в свободном состоянии (газ N_2).

Задача № 5. Можно ли использовать бор или углерод для восстановления Si из SiO_2 ?

Решение. Для ответа на этот вопрос необходимо знать химическое сродство всех этих элементов к кислороду. Значения ΔG_{298}^0 образования соединений:

$$\Delta G_{298, SiO_2}^0 = - 47,16 \text{ ккал/моль};$$

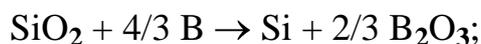
$$\Delta G_{298, B_2O_3}^0 = - 283 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G_{298, CO_2}^0 = - 94,25 \text{ ккал/моль}.$$

Определяем ΔG_{298}^0 реакции восстановления:



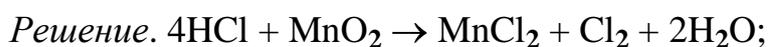
$$\Delta G_{298, P}^0 = \Delta G_{298, CO_2}^0 - \Delta G_{298, SiO_2}^0 = - 94,25 - (-47,16) = - 47,1 \text{ ккал};$$



$$\begin{aligned}\Delta G_{298,P}^0 &= 2/3 \Delta G_{298,B_2O_3}^0 - \Delta G_{298,SiO_2}^0 = \\ &= 2/3(-283) - (-47,16) = -141,5 \text{ ккал.}\end{aligned}$$

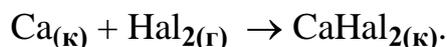
Стандартные энергии Гиббса обеих реакций имеют отрицательные значения, таким образом, можно сделать заключение о том, что химическое сродство В и С по отношению к кислороду выше, чем химическое сродство Si по отношению к кислороду. Это означает, что для восстановления Si из SiO₂ могут быть использованы В и С.

Задача № 6. Указать метод получения брома исходя из следующих реактивов: NaBr, HCl, MnO₂.



Задача № 7. Используя величины энергий Гиббса, сравнить химическую активность галогенов по отношению к металлам.

Решение. Изучим химическую активность галогенов F₂, Cl₂, Br₂, I₂ по отношению к металлам на примере Ca:



Находим в справочнике значения ΔG_{298}^0 галидов Ca, образующихся в результате реакции:

$$\Delta G_{298,\text{CaF}_2}^0 = -1162,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298,\text{CaCl}_2}^0 = -749,5 \text{ кДж/моль};$$

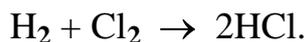
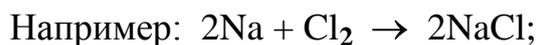
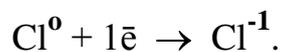
$$\Delta G_{298,\text{CaBr}_2}^0 = -655,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298,\text{CaI}_2}^0 = -529,2 \text{ кДж/моль}.$$

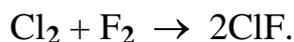
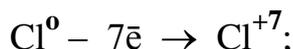
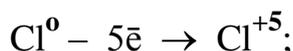
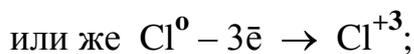
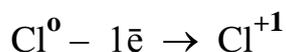
Согласно значениям энергии Гиббса химическое сродство галогенов по отношению к кальцию увеличивается в ряду I₂ → Br₂ → Cl₂ → F₂, таким образом, в этом же ряду химическая активность галогенов по отношению к металлам увеличивается.

Задача № 8. Привести примеры реакций, в которых хлор: а) проявляет окислительные свойства; б) проявляет восстановительные свойства; в) подвергается окислительно-восстановительному диспропорционированию.

Решение. а) Для того, чтобы хлор проявлял окислительные свойства, он должен понижать свою степень окисления:



б) Восстановительные свойства хлор будет проявлять тогда, когда он будет повышать свою степень окисления, например до Cl^{+1} :

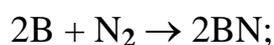
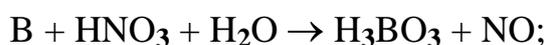
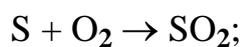
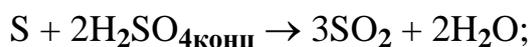
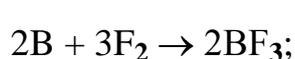
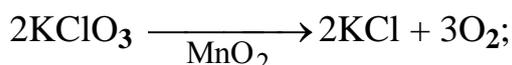
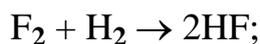
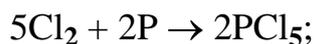
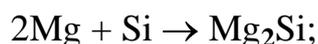
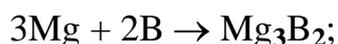
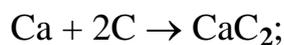
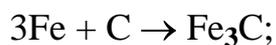
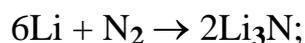
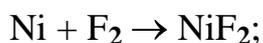
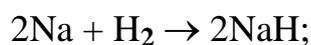
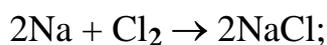


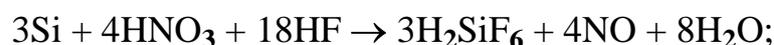
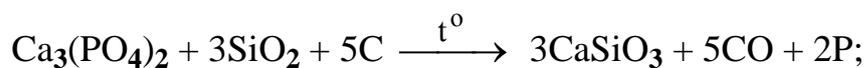
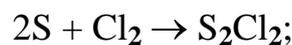
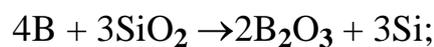
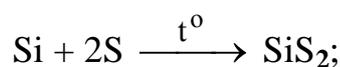
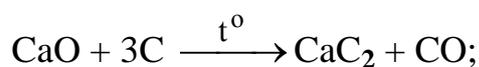
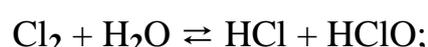
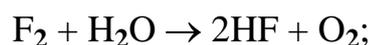
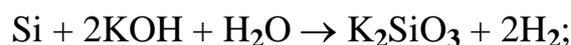
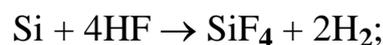
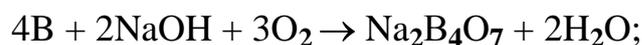
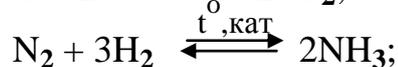
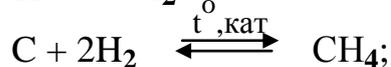
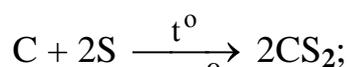
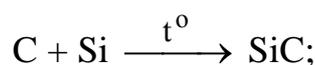
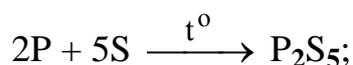
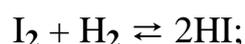
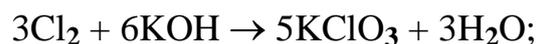
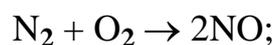
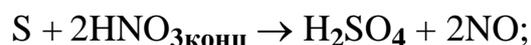
в) Диспропорционирование предполагает одновременное повышение и понижение степени окисления, например:



Задача № 9. Составить и уравнять с помощью электронного баланса следующие ОВ-реакции.

Решение. Ниже приводятся уже составленные и уравненные реакции:





Задача № 10. Определить теоретический выход реакции синтеза аммиака при стандартной температуре (азот и водород взяты в стехиометрическом соотношении, концентрация азота в исходной смеси равна 0,1 моль/л). Что необходимо сделать для повышения теоретического выхода аммиака?

Решение. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3.$

Рассчитываем ΔG_{298}^0 реакции:

$$\Delta G_{298, \text{P}}^0 = 2\Delta G_{298, \text{NH}_3}^0 = 2 \cdot (-16,7) = -33,4 \text{ кДж}.$$

Рассчитываем константу равновесия:

$$\Delta G_{298, \text{P}}^0 = -2,303 \text{ RT lgK}; \quad \text{R} = 8,31 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{K});$$

$$\text{lgK} = -\frac{\Delta G_{298, \text{P}}^0}{2,303 \text{ RT}} = -\frac{-33,4}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298} = 0,00586;$$

$$\text{K} = 1,016.$$

По величине константы равновесия определяем концентрации в состоянии равновесия:

в исходном состоянии $-\text{[N}_2\text{]} - a, \text{[H}_2\text{]} - 3a, \text{[NH}_3\text{]} - 0;$

в состоянии равновесия $-(a-x), (3a-3x), 2x,$

где x – количество $[\text{N}_2]$, подвергающееся преобразованию, т.е. вступившее в реакцию.

Математическое выражение константы равновесия –

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3};$$

$$1,016 = \frac{(2x)^2}{(a-x)(3a-3x)^3}; \quad 6,858(a-x)^4 = x^2;$$

$$x = (a + 0,191) \pm 0,191 \sqrt{10,471a + 1}.$$

При $a = 0,1$ моль/л $x = 0,0178$.

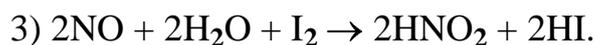
$$R_{p, \text{теор}} = \frac{x}{a} 100\% = \frac{0,0178}{0,1} 100\% = 17,8\%.$$

$$\Delta H_{298, \text{NH}_3}^{\circ} = -11,04 \text{ ккал/моль},$$

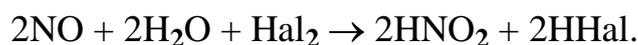
$$\Delta H_{298, p}^{\circ} = 2\Delta H_{298, \text{NH}_3}^{\circ} = -22,08 \text{ ккал}.$$

Реакция синтеза аммиака экзотермическая. Для увеличения теоретического выхода реакции синтеза аммиака необходимо понижение температуры и увеличение давления.

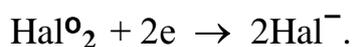
Задача № 11. Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов, определить возможность протекания следующих окислительно-восстановительных реакций:



Решение. В общем виде все три реакции записываются уравнением



Данная ОВ реакция состоит из двух следующих полуреакций:



В данных реакциях галоген должен играть роль окислителя. ЭДС этих реакций определяется по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окислитель,галоген}} - E_{\text{восстановитель,NO}}$$

Чтобы ЭДС была положительной, должно выполняться следующее условие:

$$E_{\text{окислитель,галоген}} > E_{\text{восстановитель,NO}}$$

Находим в справочнике [4] значения стандартных ОВ потенциалов галогенов:

$$E^{\circ}_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,359 \text{ В};$$

$$E^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,087 \text{ В};$$

$$E^{\circ}_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,536 \text{ В}.$$

Значение ОВ потенциалов хлора и брома выше, чем у восстановителя NO, значит, первые две реакции возможны, а так как ЭДС для второй реакции имеет небольшую величину ($< 0,3 \text{ В}$), то вторая реакция обратима. Реакция с иодом в прямом направлении невозможна.

17.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Как объяснить, что энергия связи в молекуле F_2 (36 ккал/моль) меньше, чем в молекуле Cl_2 (57,2 ккал/моль)? При переходе к Br_2 и I_2 наблюдается снижение энергии связи: $E_{\text{Br}_2} = 46$ ккал/моль; $E_{\text{I}_2} = 35,6$ ккал/моль.

2. В чем принципиальное различие получения свободных галогенов из соединений, содержащих ионы Hal^- или HalO_3^- ? Написать два уравнения соответствующих реакций получения Cl_2 из Cl^- и ClO_3^- .

3. Написать формулы оксидов хлора в степени окисления +1, +3, +5, +7 и соответствующих им кислот. Дать названия кислот и указать, как последовательно изменяются их электролитическая сила, устойчивость и окислительные свойства.

4. Учитывая относительную электроотрицательность атомов F, Cl, Na и N (4,0; 3,05; 0,9; 3,0 соответственно), указать смещение электронных пар и

соответственно степень окисления каждого элемента в соединениях NF_3 , NCl_3 , Na_3N .

5. Как изменяется электроотрицательность мышьяка, сурьмы, висмута и как в связи с этим изменяются прочность и восстановительная способность AsH_3 , SbH_3 и BiH_3 ? ,

6. Какой из указанных ниже оксидов проявляет наиболее основные свойства, наиболее кислотные? Какой из них является более сильным окислителем, наиболее сильным восстановителем: As_2O_3 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , Bi_2O_5 ?

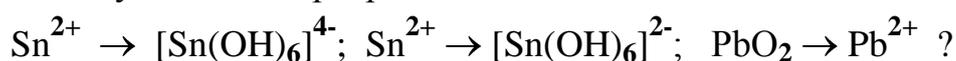
7. Написать уравнения реакций получения сернистого газа тремя различными способами. В каком состоянии гибридизации находится атом серы в молекуле SO_2 ?

8. Какая из солей – K_2SO_3 или K_2SeO_3 – имеет большую степень гидролиза в водном растворе одинаковой концентрации ?

9. Чем объясняется тот факт, что метан CH_4 не обладает кислотными свойствами подобно HCl и не способен входить в комплексные соединения ?

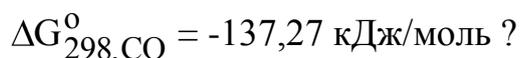
10. Как изменяются: а) восстановительные свойства ионов в ряду Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} ; окислительные свойства ионов в ряду Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} ? Написать электронные формулы этих элементов в соответствующей степени окисления. Привести примеры уравнений реакций.

11. Как осуществить превращения:



12. Как изменяется сила оснований в ряду $\text{Ga}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{In}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Tl}(\text{OH})_3$? Написать уравнения реакций, характеризующих свойства указанных гидроксидов.

13. Какой из оксидов легче восстановить углем – V_2O_3 или SiO_2 , если $\Delta G_{298, \text{V}_2\text{O}_3}^0 = -1184,0$ кДж/моль; $\Delta G_{298, \text{SiO}_2}^0 = -803,75$ кДж/моль;

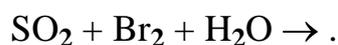
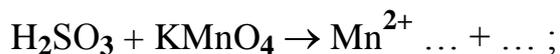
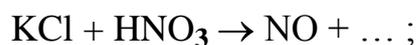
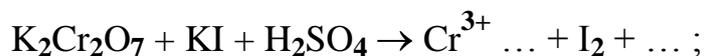
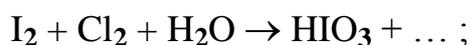


14. Чему равен водородный показатель 0,05 М NH_4OH , если степень диссоциации раствора такой концентрации равна 1,9 % ?

15. Какой объем 1,0 н КОН необходимо добавить к 0,2 л 4%-ного раствора SnCl_2 ($\rho = 1,03$ г/мл), чтобы последний полностью перевести в тетрагидрокси(II)станнат калия ?

16. Вычислить процентное содержание KIO_3 в 6,5 г раствора, который, реагируя с избытком KI в сернокислом растворе, образует 0,635 г воды.

17. Дописать окислительно-восстановительные реакции, составив ионно-электронный баланс:



18. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

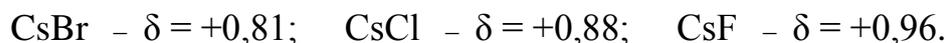
18.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Как меняется природа химической связи в ряду следующих соединений: $\text{CsBr} \rightarrow \text{CsCl} \rightarrow \text{CsF}$?

Решение. В ряду $\text{CsBr} \rightarrow \text{CsCl} \rightarrow \text{CsF}$ слева направо разность электроотрицательностей двух химических элементов, образующих связь, увеличивается, так как увеличивается электроотрицательность элементов $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$.

По этой причине эффективный заряд на атоме Cs увеличивается также в ряду $\text{CsBr} \rightarrow \text{CsCl} \rightarrow \text{CsF}$.

Значения эффективного заряда на атоме Cs в этих соединениях следующие:



Характер химической связи у всех рассматриваемых соединений ионный – связь атома активного металла с активными неметаллами. Причем степень ионности связи увеличивается в ряду $\text{CsBr} \rightarrow \text{CsCl} \rightarrow \text{CsF}$.

Известно, что галиды металлов с ионной связью по своей природе – солеобразные вещества, таким образом, галиды цезия также солеобразные вещества, причем эти свойства наиболее выражены у CsF.

Задача № 2. Исследовать химическую природу следующих оксидов: CO_2 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 – в зависимости от типа химической связи в них.

Решение. Разность электроотрицательностей элемент-кислород ($\Delta\text{ЭО}$) в данном ряду следующая:

Оксиды	CO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO_2
$\Delta\text{ЭО}$	1,0	1,7	1,7	1,8	1,9

С увеличением разности электроотрицательностей двух элементов ионный характер связи этих элементов увеличивается.

Известно, что с увеличением ионного характера связи в оксиде его свойства изменяются от кислотных через амфотерные к основным. При $\Delta\text{ЭО} < 1,7$ тип связи – ковалентная полярная. CO_2 и SiO_2 – кислотные оксиды, причем кислотный характер SiO_2 слабее, чем у CO_2 . Остальные оксиды амфотерны, причем в ряду $\text{GeO}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 \rightarrow \text{PbO}_2$ увеличивается доля основных свойств: уже у PbO_2 основные свойства преобладают над кислотными.

Задача № 3. Как меняется химическая активность следующих галидов: CF_4 , CCl_4 , CBr_4 , CI_4 , участвующих в реакциях, требующих разрыва связи C-Hal ?

Решение. Для сравнения химической активности соединений, в которых происходит разрыв однотипной связи, необходимо знать величины энергий химических связей (E):

$$E_{\text{C-F}} = 116,3 \text{ ккал/моль}; \quad E_{\text{C-Cl}} = 75,8 \text{ ккал/моль};$$

$$E_{\text{C-Br}} = 63,3 \text{ ккал/моль}; \quad E_{\text{C-I}} = 47,2 \text{ ккал/моль}.$$

В ряду $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CBr}_4 \rightarrow \text{CI}_4$ энергия связи C-Hal уменьшается, значит, химическая активность этих соединений в реакциях с разрывом связи C-Hal увеличивается в этом же ряду.

Задача № 4. Почему термическая стабильность уменьшается в ряду $\text{GeHal}_4 \rightarrow \text{SnHal}_4 \rightarrow \text{PbHal}_4$?

Решение. В качестве примера исследуем стабильность хлоридов этих элементов: $\text{GeCl}_4 \rightarrow \text{SnCl}_4 \rightarrow \text{PbCl}_4$.

Для сравнения термической стабильности (устойчивости к распаду при повышении температуры) необходимо знать величины энергий Гиббса этих соединений (ΔG):

$$\Delta G_{298, \text{GeCl}_4}^{\circ} = -473,0 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{298, \text{SnCl}_4}^{\circ} = -462,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298, \text{PbCl}_4}^{\circ} = -410,0 \text{ кДж/моль}.$$

В ряду $\text{GeCl}_4 \rightarrow \text{SnCl}_4 \rightarrow \text{PbCl}_4$ энергия Гиббса образования этих соединений увеличивается, а значит, термическая стабильность уменьшается.

Задача № 5. Как изменяется химическая природа следующих фторидов в ряду $\text{MgF}_2 \rightarrow \text{AlF}_3 \rightarrow \text{SiF}_4$, если известно:

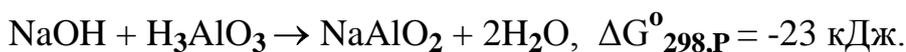
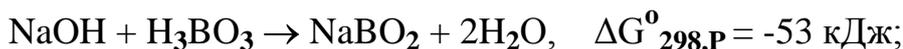


Решение. Согласно значениям энергий Гиббса реакций этих соединений с фторидом натрия, являющимся солеобразным соединением, можно сделать заключение, что кислотообразующие свойства в ряду $\text{MgF}_2 \rightarrow \text{AlF}_3 \rightarrow \text{SiF}_4$ увеличиваются (уменьшается $\Delta G_{298, \text{реакции}}^{\circ}$), так как химическое сродство в этом ряду увеличивается по отношению к солеобразному соединению.

Задача № 6. Сравнить кислотно-основные свойства следующих пар:

а) V_2O_3 и Al_2O_3 ; б) H_3BO_3 и H_3AsO_3 , если известно:



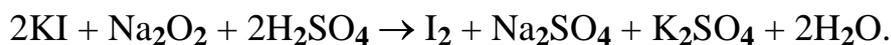
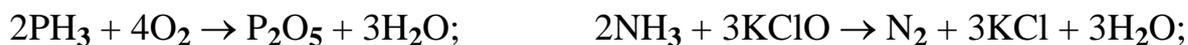
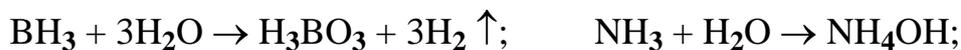
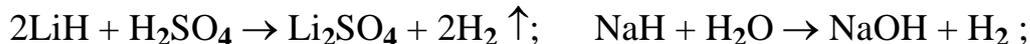
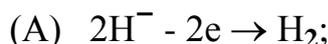
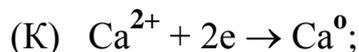
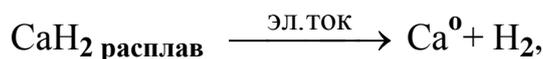


Пример решения. а) Согласно значениям энергий Гиббса реакций B_2O_3 и Al_2O_3 с CaO , обладающим основной природой, кислотные свойства B_2O_3 выше, чем у Al_2O_3 , так как $\Delta G^{\circ}_{298, \text{реакции}}$ B_2O_3 с CaO имеет более низкое значение, т.е. химическое сродство B_2O_3 выше, чем у Al_2O_3 по отношению к одному и тому же основному соединению.

И действительно, Al_2O_3 – амфотерный оксид, B_2O_3 – кислотный оксид.

Задача № 7. Составить и расставить коэффициенты в следующих уравнениях реакций. Указать условия протекания реакций.

Решение. Ниже приводятся уже составленные и уравненные реакции:



18.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$? Привести доказательства ($\Delta \text{ЭО}$ соответственно равны 1; 1,1; 1,4).

2. Доказать, что в рядах $\text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Tl}_2\text{O}_3$ и $\text{Ga}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{In}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Tl}(\text{OH})_3$ термическая стабильность и основные свойства увеличиваются.

3. В каком направлении увеличивается прочность связи в ряду галогеноводородов $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$, если длины связей соответственно равны: 0,92; 1,27; 1,41; 1,61 (10^{-10} м) ?

4. Указать, в каком из оксидов сродство к кислороду выше: TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , если $\Delta G_{298, \text{обр}}^0$ соответственно равны: -915,42; -1094,0; -1133,9 кДж/моль.

5. Какой из силицидов и боридов наиболее устойчив: TiSi , TiSi_2 , ZrB или ZrB_2 ($\Delta G_{298, \text{обр}}^0 = -164,0$; $-206,0$; $-163,0$; $-326,0$ кДж/моль) ?

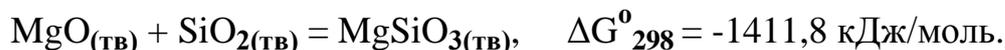
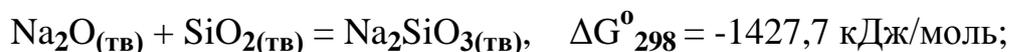
6. Изобарно-изотермические потенциалы образования карбидов элементов семейства железа равны:

$$\Delta G_{298, \text{Fe}_3\text{C}}^0 = -19,05 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{298, \text{Co}_3\text{C}}^0 = -24,87 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298, \text{Ni}_3\text{C}}^0 = -31,83 \text{ кДж/моль}.$$

В каком направлении растёт термическая стабильность карбидов ?

7. Сравнить основной характер оксидов натрия и магния по данным реакции соединения с диоксидом кремния:



Как должны изменяться значения ΔG_{298}^0 реакций с SiO_2 в периоде слева направо? В подгруппе сверху вниз?

8. Как должна изменяться химическая активность галогеноводородов в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$, если энергии связей соответственно равны: 536, 432, 360 и 299 кДж/моль ?

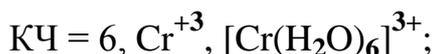
19. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

19.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Назвать следующие комплексные соединения. Определить координационное число, заряд комплексообразователя и заряд внутренней сферы: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{K}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}(\text{OH})_5]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_4]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$.

Решение. а) Катионные комплексы:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааквахром(III) хлорид,



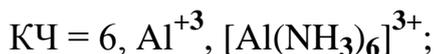
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_3$ – тетраамминдиаквахром(III) сульфат,



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ – дихлоротетраамминкобальт(III) хлорид,



$[\text{Al}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ – гексаамминалюминий(III) гидроксид,

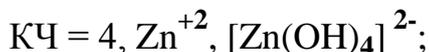


$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ – монохлоротриамминплатина(II) хлорид,

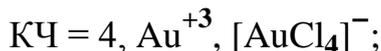


б) Анионные комплексы:

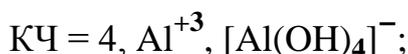
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоцинкат(II) натрия,



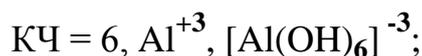
$\text{K}[\text{AuCl}_4]$ – тетрахлороаурат (III) калия,



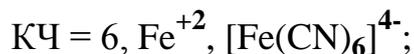
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат(III) натрия,



$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксоалюминат(III) натрия,



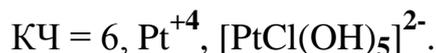
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(II) калия,



$\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ – тетранитродиаминокобальтат(III) калия,



$\text{K}_2[\text{PtCl}(\text{OH})_5]$ – монохлоропентагидроксоплатинат(IV) калия,



в) Нейтральные комплексы:

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$ – пентакарбонил железа, $\text{КЧ} = 5, \text{Fe}^0$;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_4]^0$ – тетраиододиамиин платина(IV) $\text{КЧ} = 6, \text{Pt}^{+4}$;

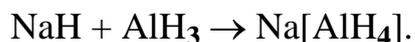
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ – тригидроксотриаквакобальт(III), $\text{КЧ} = 4, \text{Co}^{+3}$.

Задача № 2. Написать формулы следующих комплексных соединений по их названиям. Определить координационное число и заряд внутренней сферы.

Решение. Далее приводятся одновременно названия комплексных соединений и их формулы:

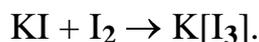
- 1) трихлоромононитродиамиинплатина – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3\text{NO}_2]^0$, $\text{КЧ} = 6$;
- 2) динитромонохлоротриамминокобальт – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2]^0$, $\text{КЧ} = 6$;
- 3) монобромотриаммиинплатина(II) бромид – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]^+\text{Br}$, $\text{КЧ} = 4$;
- 4) монохлоромононитротетрааммиинплатина(IV) хлорид –
$$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}_2]^{2+}\text{Cl}_2$$
, $\text{КЧ} = 6$;
- 5) гексааммиинжелеза(III) иодид – $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{I}_3$, $\text{КЧ} = 6$;
- 6) тетранитродиамиинкобальтат(III) калия – $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^{-}$, $\text{КЧ} = 6$;
- 7) монобромопентанитроплатинат(IV) калия – $\text{K}_2[\text{PtBr}(\text{NO}_2)_5]^{2-}$, $\text{КЧ} = 6$;
- 8) гексахлороплатинат(IV) натрия – $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]^{4-}$, $\text{КЧ} = 6$;
- 9) гексацианоферрат(III) калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{КЧ} = 6$.

Задача № 3. Применив метод валентных схем, найти координационное число Cd^{2+} в комплексных соединениях. Привести примеры ком-



Задача № 5. Почему растворимость иода выше в растворе KI, чем в воде?

Решение. Более высокая растворимость иода в водном растворе KI по сравнению с растворимостью в воде объясняется образованием комплекса $\text{K}[\text{I}_3]$, обладающего более высокой растворимостью, чем иод I_2 :



Задача № 6. Исходя из каких веществ и каким способом можно получить следующие комплексные соединения: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$?

Решение.

- 1) $3\text{KCN} + \text{Fe}(\text{CN})_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – реакция соединения;
- 2) $4\text{KCN} + \text{Fe}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – реакция соединения;
- 3) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ – реакция внедрения;
- 4) $\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ – реакция внедрения;
- 5) $\text{KOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – реакция соединения;
- 6) $\text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$ – реакция внедрения;
- 7) $\text{PtCl}_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ – реакция соединения.

Задача № 7. Составить и уравнять следующие схемы реакции.

Решение. Далее приводятся уже составленные и уравненные химические реакции:

- 1) $2\text{KI} + \text{HgI}_2 \rightarrow \text{K}_2(\text{HgI}_4)$;
- 2) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$;
- 3) $2\text{NiSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{K}_2\text{SO}_4$;
- 4) $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{KCl}$;
- 5) $3\text{FeSO}_4 + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$;
- 6) $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 12\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 12\text{H}_2\text{O}$;
- 7) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{KI} \rightarrow \text{AgI}\downarrow + \text{KCl} + 2\text{NH}_3$;
- 8) $2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 9) $5\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;



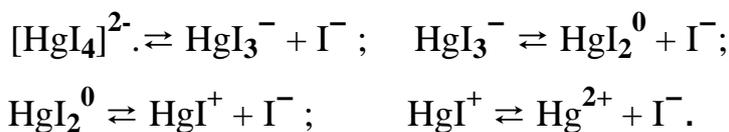
Задача № 8. Написать уравнения электролитической диссоциации следующих комплексных соединений: $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Пример решения. Комплексная соль $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$.

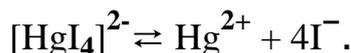
Комплексное соединение диссоциирует на ион внутренней сферы и ионы внешней сферы как сильный электролит:



Комплексный ион диссоциирует как слабый электролит – диссоциация ступенчатая:

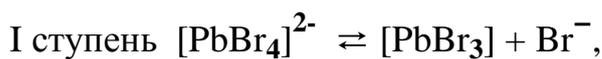


Суммарное уравнение диссоциации комплексного иона следующее:

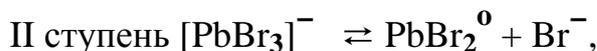


Задача № 9. Написать математическое выражение констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[\text{PbBr}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$.

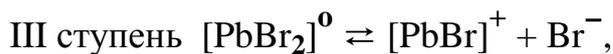
Пример решения. Для комплексного иона $[\text{PbBr}_4]^{2-}$:



$$K_{\text{нест}, [\text{PbBr}_4]^{2-}}^{\text{I}} = \frac{[[\text{PbBr}_3]^-][\text{Br}^-]}{[[\text{PbBr}_4]^{2-}]},$$



$$K_{\text{нест}, [\text{PbBr}_4]^{2-}}^{\text{II}} = \frac{[[\text{PbBr}_2^0][\text{Br}^-]}{[[\text{PbBr}_3]^-]},$$

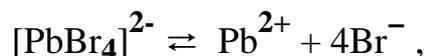


$$K_{\text{нест}, [\text{PbBr}_4]^{2-}}^{\text{III}} = \frac{[[\text{PbBr}]^+][\text{Br}^-]}{[[\text{PbBr}_2^0]]},$$



$$K_{\text{нест},[\text{PbBr}_4]^{2-}}^{\text{IV}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]}{[[\text{PbBr}]^+]}$$

Суммарное уравнение диссоциации комплексного иона:



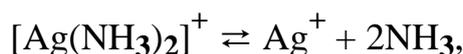
$$K_{\text{нест},[\text{PbBr}_4]^{2-}}^{\text{общ}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^4}{[[\text{PbBr}_4]^{2-}]}$$

Задача № 10. Рассчитать концентрацию ионов Ag^+ в растворе, 1 л которого содержит 0,01 моль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ и 1 моль NH_3 .

Решение. Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$$K_{\text{нест},[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 9,3 \cdot 10^{-8} .$$

Суммарное уравнение его диссоциации:



$$K_{\text{нест},[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 9,3 \cdot 10^{-8} .$$

Концентрация ионов, создаваемая диссоциацией комплексного иона, ничтожна по сравнению с созданной концентрацией NH_3 в растворе, поэтому мы ею пренебрегаем:

$$[\text{NH}_3] = 1 \text{ моль/л.}$$

Предположив, что диссоциация комплексной соли на комплексный ион и ионы внешней сферы протекает полностью, находим концентрацию иона по формуле

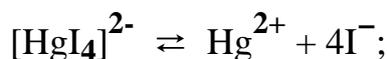
$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \rightleftharpoons [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3] = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Находим концентрацию ионов серебра:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] K_{\text{нест},[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{[\text{NH}_3]^2} = \\ &= \frac{0,01 \cdot 9,3 \cdot 10^{-8}}{1^2} = 9,3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Задача № 11. Рассчитать концентрацию ионов $[\text{Hg}^{2+}]$ в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

Решение. Суммарное уравнение диссоциации $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



$$K_{\text{нест}, [\text{HgI}_4]^{2-}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[[\text{HgI}_4]^{2-}]} = 1,5 \cdot 10^{-30}.$$

Предположив, что диссоциация комплексной соли на комплексный ион и ионы внешней сферы протекает полностью, находим концентрацию комплексного иона по формуле

$$[[\text{HgI}_4]^{2-}] = [\text{K}_2[\text{HgI}_4]] = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов I^- находим из выражения константы нестойкости I степени, так как константа нестойкости I степени самая высокая, а значит, и концентрация ионов I^- , полученных по I степени, будет самой высокой. Концентрация же ионов I^- , образованных по следующим трем этапам, будет намного меньше, чем концентрация ионов I^- , полученных по I степени, а значит, можно пренебречь остальными тремя этапами для приблизительных расчетов.



$$K_{\text{нест}, [\text{HgI}_4]^{2-}}^{\text{I}} = \frac{[[\text{HgI}_3]^-][\text{I}^-]}{[[\text{HgI}_4]^{2-}]}, \text{ где } [[\text{HgI}_3]^-] = [\text{I}^-].$$

Отсюда

$$[\text{I}^-] = \sqrt{K_{\text{нест}, [\text{HgI}_4]^{2-}}^{\text{I}} \cdot [[\text{HgI}_4]^{2-}]} = \sqrt{5,9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{K_{\text{нест}, [\text{HgI}_4]^{2-}} \cdot [[\text{HgI}_4]^{2-}]}{[\text{I}^-]^4} = \frac{1,5 \cdot 10^{-30} \cdot 0,1}{(2,4 \cdot 10^{-2})^4} = 4,5 \cdot 10^{-25} \text{ моль/л.}$$

Задача № 12. Можно ли получить осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ действием NaOH с концентрацией ионов OH^- , равной 1 моль/л, на 1 М растворы $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

Решение. Осаждение малорастворимого соединения начинается тогда, когда достигается величина произведения растворимости. Необходимое условие осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ следующее:

$$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 > \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}; \quad \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 1,64 \cdot 10^{-14};$$

$$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 > 1,64 \cdot 10^{-14}.$$

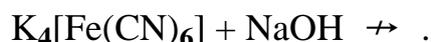
Так как $[\text{OH}^-] = 1$ моль/л, $[\text{Fe}^{2+}] > 1,64 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ – двойная соль, ее внутренняя сфера диссоциирует на ионы полностью. Предположив, что $\alpha = 1$, $[\text{Fe}^{2+}]$ считаем равной 1 моль/л. Таким образом, концентрация ионов Fe^{2+} в соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ выше $1,64 \cdot 10^{-14}$, а значит, осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ будет наблюдаться:



Для комплексной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрация ионов Fe^{2+} будет очень малой. Расчет ее по методике предыдущей задачи дает следующие результаты: $[\text{Fe}^{2+}] < 1,64 \cdot 10^{-14}$.

Таким образом, осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ наблюдаться не будет:



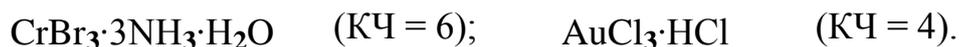
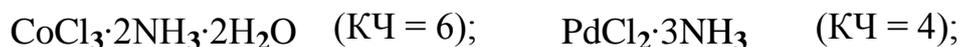
19.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Дать названия следующим комплексным соединениям. Определить координационное число, заряд комплексообразователя, заряд внутренней сферы: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

2. По названиям составить формулы комплексных соединений: хлорид триамминхлороплатины(II), сульфат пентамминбромокобальта(III), диамминтетрароданохромат(III) бария, дигидроксотетрахлороплатинат(IV) аммония.

3. Из раствора комплексной соли $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде хлорида серебра, а из раствора соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ – только 1/4 часть входящего в ее состав хлора. Написать координационные формулы этих солей, определить координационное число платины в каждой из них.

4. Составить формулы комплексных соединений по имеющимся данным анализа, опираясь на координационное число:



5. Исходя из каких веществ и каким способом можно получить следующие комплексные соединения: $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

6. Определить, чему равен заряд следующих комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} . Написать формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы.

7. Написать выражения для констант нестойкости комплексных ионов: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

8. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ соответственно равны: $8 \cdot 10^{-20}$; $4 \cdot 10^{-41}$; $1,4 \cdot 10^{-17}$. В каком растворе, содержащем эти ионы, (при равной молярной концентрации) ионов CN^- больше ? Написать выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

9. Рассчитать концентрацию ионов Ni^{2+} в 1 М растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Константа нестойкости иона равна $2 \cdot 10^{-9}$.

20. ЭЛЕМЕНТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

20.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Приготовить раствор заданной концентрации из раствора другой концентрации.

Пример 1. Как приготовить 0,5 л 10 %-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,056$ г/мл) из 40 %-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,25$ г/мл).

Решение. По формуле

$$C \% = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 100\%}{m_{\text{р-ра}}}$$

определим массу HNO_3 в 0,5 л 10 %-ного раствора:

$$m_{\text{в-ва}} = \frac{C \% \cdot m_{\text{р-ра}}}{100\%};$$

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \rho.$$

Подставив значения $C \%$, $V_{\text{р-ра}}$ и ρ , получим:

$$m_{\text{в-ва}} = \frac{10\% \cdot 0,5 \cdot 10^3 \text{ мл} \cdot 1,056 \text{ г/мл}}{100\%} = 52,8 \text{ г}.$$

Определяем по той же формуле, в каком объеме 40 %-ного раствора будет содержаться 52,8 HNO_3 г :

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 100 \%}{C \% \rho} = \frac{52,8 \text{ г} \cdot 100 \%}{40\% \cdot 1,25 \text{ г/мл}} = 105,6 \text{ мл}.$$

При помощи мерного цилиндра или бюретки отмеряем 105,6 мл 40 %-ного раствора азотной кислоты и разбавляем до 500 мл дистиллированной водой.

Пример 2. Приготовить 2 л 0,1 н раствора серной кислоты исходя из 98 %-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/мл).

Решение. По формуле расчета нормальной концентрации раствора определяем значение массы H_2SO_4 , содержащейся в 2 л 0,1 н раствора:

$$C_{\text{Н}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000 \text{ мл}}{M_{\text{в-ва}} V_1} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{Н}} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_1}{1000}.$$

Подставляем значение массы H_2SO_4 в формулу для расчета процентной концентрации, введя индекс V_1 0,1 н раствора и V_2 – для 98 %-ного раствора:

$$C\% = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100 \%}{V_2 \rho} = \frac{C_{\text{Н}} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_1 \cdot 100}{1000 V_2 \rho},$$

отсюда

$$V_2 = \frac{C_{\text{Н}} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_1 \cdot 100\%}{C\% \cdot 1000 \rho} = \frac{0,1 \cdot 98 \cdot 2000 \cdot 100}{1000 \cdot 98 \cdot 1,84} = 5,4 \text{ мл}.$$

Задача № 2. Определить рН раствора вещества, используемого для анализа.

Пример 1. Найти рН 0,1 М раствора уксусной кислоты.

Решение. Уксусная кислота диссоциирует по схеме:



Константа равновесия этого процесса равна $1,74 \cdot 10^{-5}$, следовательно, уксусная кислота – слабый электролит. Концентрация ионов водорода определяется по формуле $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к-ты}} C_{\text{к-ты}}}$ [см.раздел 9, задача № 6]. А так как $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, то, подставив значение $[\text{H}^+]$, получим формулу для расчета водородного показателя:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg \sqrt{K_{\text{к-ты}} C_{\text{к-ты}}} ; \\ \text{pH} &= -\lg \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} \approx 2,9. \end{aligned}$$

Пример 2. Определить рН 0,01 н раствора NaOH.

Решение. Так как едкий натр – сильный электролит, происходит полный распад его на ионы. Из одного моль NaOH образуется один моль ионов OH^- :



тогда из 0,01 моль NaOH образуется 0,01 моль OH^- . Следовательно, $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ моль/л, а согласно ионному произведению воды

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель данного раствора равен:

$$\text{pH} = -\lg 10^{-12} = 12.$$

Среда щелочная.

Задача № 3. Опираясь на правила произведения растворимости, определить, можно ли перевести в раствор данное малорастворимое вещество и, наоборот, перевести в осадок.

Пример 1. Выпадает ли осадок PbCl_2 при смешивании равных объемов 0,1 М растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaCl ?

Решение. Согласно одному из правил произведения растворимости осадок малорастворимого электролита образуется лишь в том случае, если

произведение концентраций его ионов в растворе превышает его произведение растворимости (ПР) при данной температуре.

Вначале определим концентрации ионов Pb^{2+} и Cl^- . После смешивания равных объемов концентрация каждого из веществ уменьшится вдвое по сравнению с исходным раствором: $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cl}^-] = 0,1:2 = 0,05$ моль/л. Вычислим произведение концентраций ионов, присутствующих в растворе:

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} (5 \cdot 10^{-2})^2 = 1,25 \cdot 10^{-4}.$$

Полученное произведение концентраций ионов меньше, чем $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

Следовательно, раствор не насыщен и осадок выпадать не будет.

Пример 2. Образуется ли осадок PbCl_2 при смешении равных объемов 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 1 М раствора NaCl ?

Решение. После смешения концентрация каждого вещества уменьшается вдвое:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 : 2 = 0,05 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Cl}^-] = 1 : 2 = 0,5 \text{ моль/л}.$$

Находим ионное произведение для PbCl_2 :

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} (5 \cdot 10^{-1})^2 = 1,25 \cdot 10^{-2}.$$

Так как $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$, то $[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 > \text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$, следовательно, раствор пересыщен и осадок выпадает.

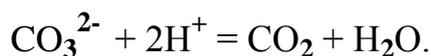
Пример 3. Как перевести в раствор: а) ион Ca^{2+} из осадка CaCO_3 ; б) ион Cu^{2+} из осадка CuS ; в) ионы Cl^- из осадка AgCl ?

Решение. Согласно второму правилу произведения растворимости осадок растворяется в тех случаях, когда в растворе над осадком произведение концентраций свободных ионов становится меньше соответствующего произведения растворимости.

а) Выразим $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ через произведение концентраций ионов:

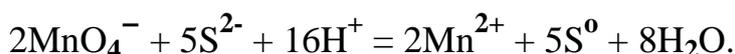
$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}].$$

Чтобы связать ион CO_3^{2-} , можно приливать к осадку раствор сильной кислоты:



Образующийся диоксид углерода удаляется из сферы реакции. Так как величина ПР постоянна, то концентрация иона Ca^{2+} в растворе над осадком будет все время увеличиваться до тех пор, пока не разрушатся все ионы CO_3^{2-} , а осадок CaCO_3 перейдет в раствор.

б) Сульфиды металлов, не растворимые ни в воде, ни в минеральных кислотах, растворяются за счет окислительно-восстановительных реакций. Так, для растворения осадка CuS , для которого $\text{ПР}_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$, необходимо окислить S^{2-} до элементарной серы, не растворимой в воде и поэтому выходящей из сферы реакции. С уменьшением концентрации S^{2-} будет повышаться концентрация ионов Cu^{2+} до тех пор, пока осадок растворится. Одной из окислительно-восстановительных реакций может быть окисление перманганатом в кислой среде:



в) Для перевода осадка AgCl в раствор уменьшения произведения концентрации $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$ добиваются путем комплексообразования:



Таким образом, выпавший осадок переходит в раствор, но не в виде исходных ионов, а в виде комплексных ионов.

Задача № 4. Определить концентрацию раствора, на титрование которого пошел определенный объем раствора известной концентрации.

Пример 1. Определить концентрацию и титр раствора серной кислоты, если на нейтрализацию 11,25 мл ее израсходовано 10,00 мл 0,1234 н раствора едкого натра.

Решение. Для вычисления нормальной концентрации раствора кислоты используем равенство

$$V_{\text{к-ты}} C_{\text{Н(к-ты)}} = V_{\text{щ}} C_{\text{Н(щ)}}.$$

Отсюда

$$C_{\text{H(к-ты)}} = \frac{10 \cdot 0,1234}{11,25} = 0,1097 \text{ экв/л.}$$

По нормальности можно определить титр раствора ($\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49 \text{ г/моль}$):

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{\text{H}}}{1000} = \frac{49,0 \cdot 0,1097}{1000} = 0,005379 \text{ г/мл.}$$

Пример 2. Навеска $\text{Ba}(\text{OH})_2$ растворена в мерной колбе емкостью 250 мл, раствор разбавлен до метки водой. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 22,40 мл 0,09884 н раствора HCl . Определить массу $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в навеске.

Решение. Аналогично предыдущему примеру вначале определяем нормальность раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$C_{\text{H}[\text{Ba}(\text{OH})_2]} = \frac{22,40 \cdot 0,09884}{20,00} = 0,1108 \text{ экв/л.}$$

По нормальности находим титр раствора ($\mathcal{E}_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 85,69 \text{ г/моль}$):

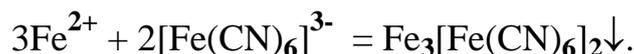
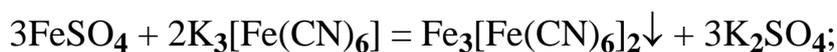
$$T_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{85,69 \cdot 0,1108}{1000} = 0,009493 \text{ г/мл.}$$

В 250 мл такого раствора содержится $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

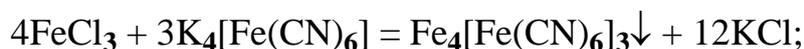
$$m_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 250 \cdot 0,009493 = 2,373 \text{ г.}$$

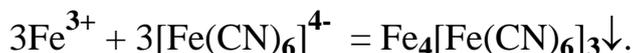
Задача № 5. Указать наиболее специфичные качественные реакции для открытия следующих ионов из растворов: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- .

Решение. 1) Ионы Fe^{2+} с раствором гексацианоферрат(III) калия в солянокислой среде образуют осадок турнбулевой сини:

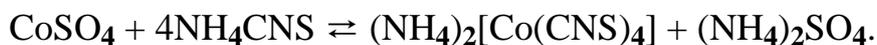


2) Частной реакцией на ионы Fe^{3+} является реакция взаимодействия с раствором гексацианоферрата калия (II) в кислой среде, сопровождающаяся образованием темно-синего осадка «берлинской лазури»:





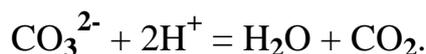
3) Для открытия ионов Co^{2+} к раствору приливают насыщенный раствор роданида аммония и несколько капель изоамилового спирта. После взбалтывания слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет вследствие образования комплексного соединения:



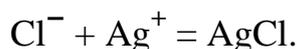
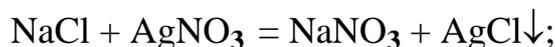
4) Ионы Mn^{2+} при нагревании с порошком диоксида свинца в присутствии концентрированной азотной кислоты дают малиново-красную окраску за счет образования марганцевой кислоты:



5) При добавлении к раствору, содержащему анионы CO_3^{2-} , раствора сильной кислоты наблюдается выделение пузырьков бесцветного газа CO_2 :



6) Реактивом на ионы Cl^- является раствор нитрата серебра, дающий с ионами Cl^- белый аморфный осадок хлорида серебра:



При добавлении к осадку водного раствора аммиака происходит его растворение за счет комплексообразования:



При последующем подкислении исследуемого раствора азотной кислотой комплекс разрушается и снова выпадает белый осадок:



20.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Как приготовить по 0,5 л 0,1 н растворов HCl и H_2SO_4 исходя из раствора HCl ($\rho = 1,170$ г/мл; 34,18 %-ной концентрации) и раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,82$ г/мл; 91,11 %-ной концентрации) ?

2. Сколько граммов AgNO_3 надо отвесить, чтобы приготовить 250 мл раствора AgNO_3 с титром 0,0010 г/мл ?

3. Пользуясь таблицей произведения растворимости, определить, какими из реактивов (Na_2S , Na_2CrO_4 , NaI) можно полнее осадить ион Ag^+ из раствора AgNO_3 .

4. Выпадает ли осадок CaC_2O_4 при смешении равных объемов 0,01 М растворов CaCl_2 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$?

5. Как перевести сульфат бария в растворимую в кислоте форму ?

6. Почему нельзя применять реакции окисления Mn^{2+} в MnO_4^- при помощи PbO_2 в солянокислом растворе в присутствии ионов I^- , S^{2-} , H_2O_2 ?

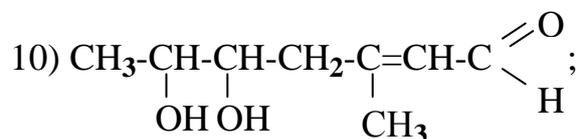
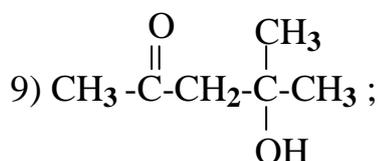
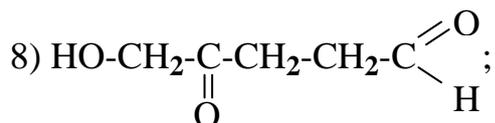
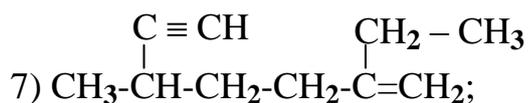
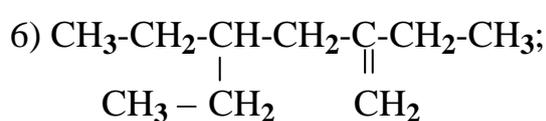
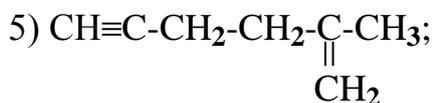
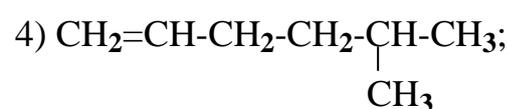
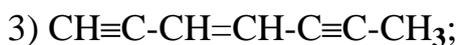
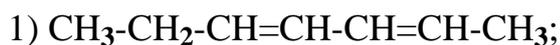
7. Рассчитать pH 0,05 М раствора гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

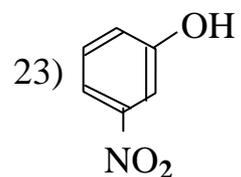
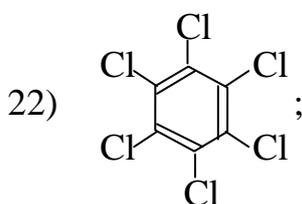
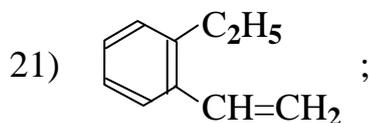
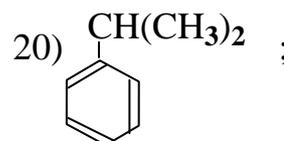
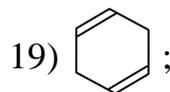
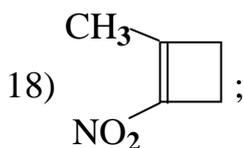
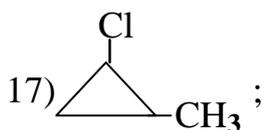
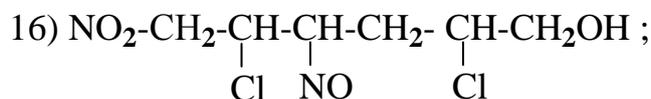
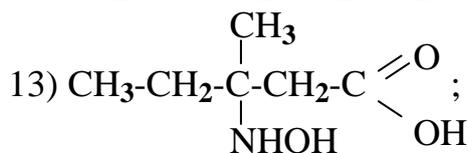
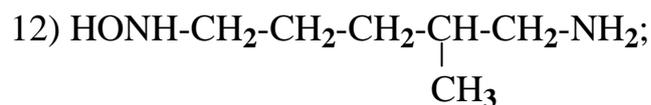
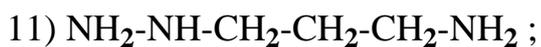
8. Указать частные реакции для открытия ионов: NH_4^+ , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- .

21. ЭЛЕМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

21.1. Типовые задачи с решениями

Задача № 1. Назвать следующие соединения





Решение. Названия даются согласно правилам женеvской номенклатуры:

1) гептадиен-2,4;

2) октадиен-4,6-ин-1;

3) гептен-3-диин-1,5;

4) 2-метилгексен-5;

5) 2-метилгексен-1-ин-5;

6) 2,4-диэтилгексен-1;

7) 3-метил-6-этилгептен-6-ин-1;

8) пентанол-5-он-4-аль-1;

9) 2-метилпентанол-2-он-4;

10) 3-метилгептен-2-диол-5,6-аль-1;

11) 3-амино-1-гидраинопропан;

12) 1-амино-5-гидроксиламино-2-метилпентан;

13) 3-гидроксиламино-3-метилпентановая кислота;

14) 4-хлоро-1-нитробутан;

15) 1-хлоро-4-нитробутен-1;

16) 2,5-дихлоро-4-нитрозо-6-нитрогексанол-1;

17) 2-хлор-1-метилциклопропан;

18) 2-нитро-1-метилциклобутен-1;

19) циклогексадиен-1,4;

20) изопропилбензол;

21) 1-этил-2-винилбензол или орто-этилвинилбензол;

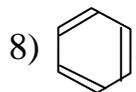
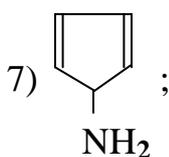
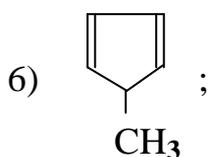
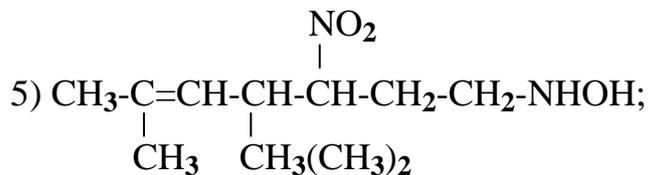
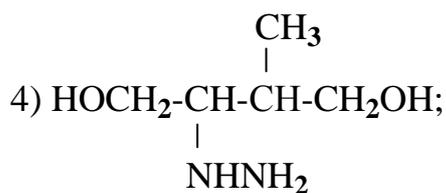
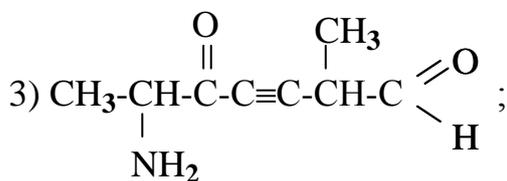
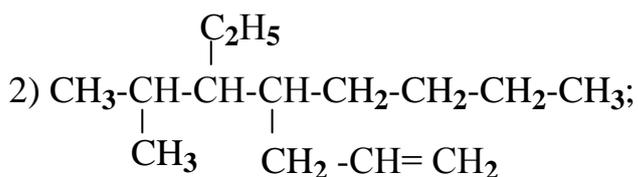
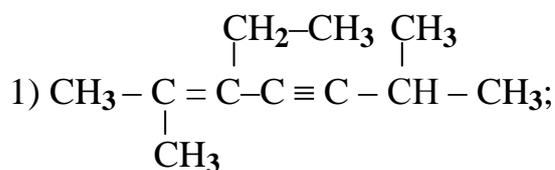
22) гексахлорбензол;

23) мета-нитрофенол.

Задача № 2. Представить графические формулы следующих соединений:

- 1) 2,6-диметил-3-этилгептен-2-ин-4;
- 2) 2-метил-3-этил-4-бутилгептен-6;
- 3) 6-амино-2-метилгептин-3-он-5-аль-1;
- 4) 3-гидразино-2-метилбутадиол-1,4;
- 5) 5-нитро-7-гидроксиламино-2-метил-4-изопропилгептен-2;
- 6) 1-метилциклопентадиен-2,4;
- 7) 5-аминоциклопентадиен-1,3;
- 8) циклогексатриен-1,3,5 или бензол.

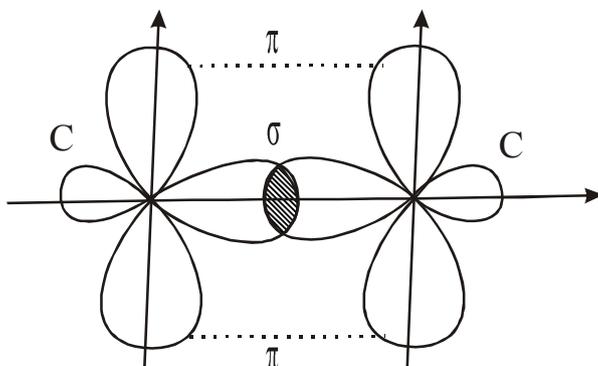
Решение.



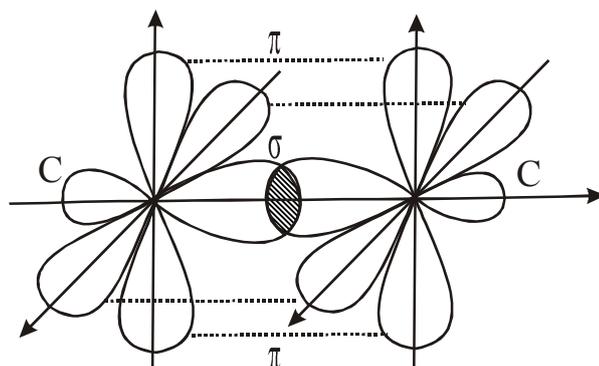
Задача № 3. Какова природа каждой химической связи углерод-углерод в соединении $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$?

Решение. Одинарная связь $\text{C}-\text{C}$ – это σ -связь 

Двойная связь $\text{C}=\text{C}$ состоит из одной σ -связи и одной π -связи:

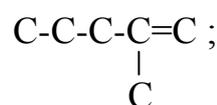
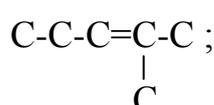
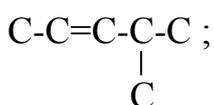
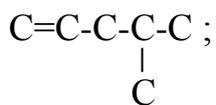
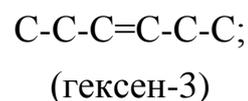
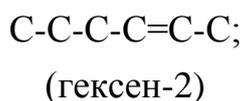
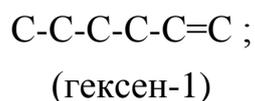


Тройная связь $\text{C}\equiv\text{C}$ состоит из одной σ -связи и двух π -связей:

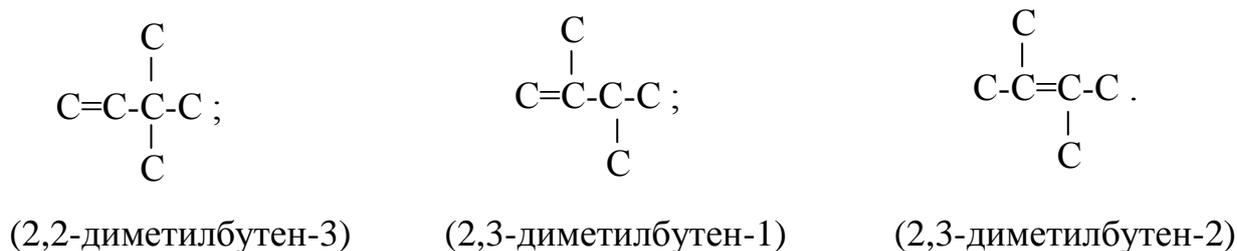
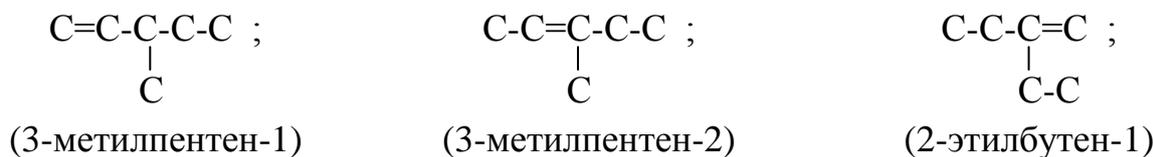


Задача № 4. Представить графические формулы всех возможных изомеров алифатического углеводорода C_6H_{12} . Назвать их.

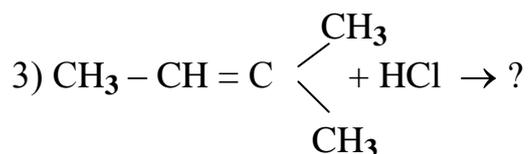
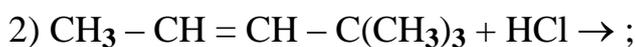
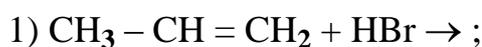
Решение. Для алкенов существует изомерия цепи и изомерия положения двойной связи.



(2-метилпентен-4) (2-метилпентен-3) (2-метилпентен-2) (2-метилпентен-1)

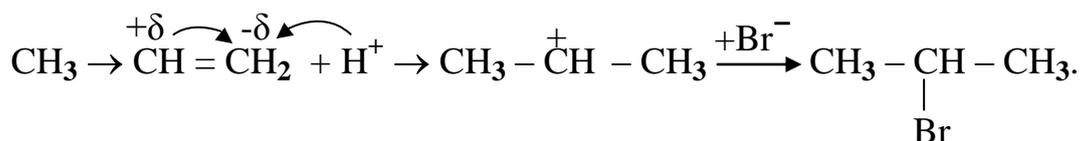


Задача № 5. Какова направленность реакций присоединения HCl и HBr к следующим углеводородам:

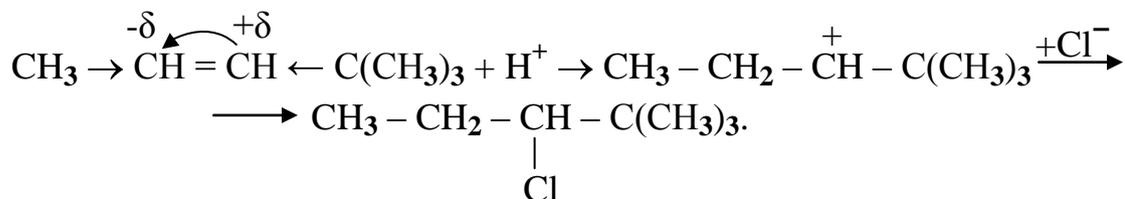


Подтвердить ответ изучением индуктивного и мезомерного эффектов.

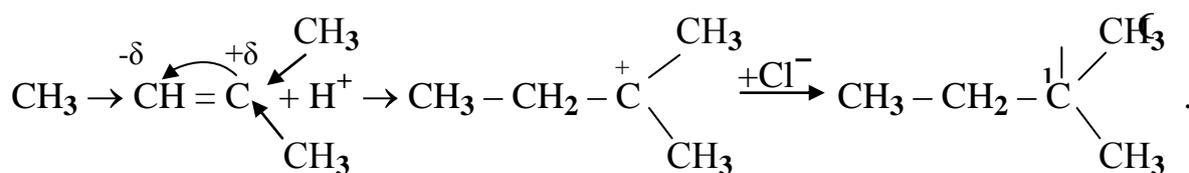
Решение. 1) Индуктивный положительный эффект CH_3 -группы выше, чем атома водорода, поэтому направление реакции будет следующим:



2) Индуктивный положительный эффект $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -группы выше, чем CH_3 -группы, поэтому направление реакции будет следующим:

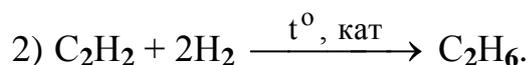
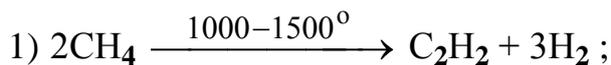


3) Индуктивный положительный эффект двух групп CH_3 выше, чем одной группы CH_3 , поэтому направление реакции будет следующим:

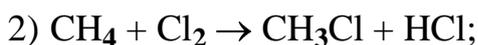
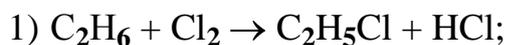


Задача № 6. Исходя из метана получить этан и пропан.

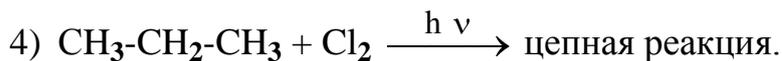
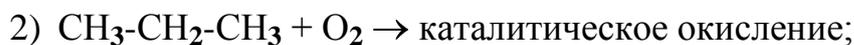
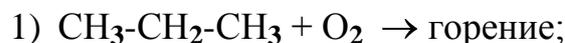
Решение. Получаем этан:



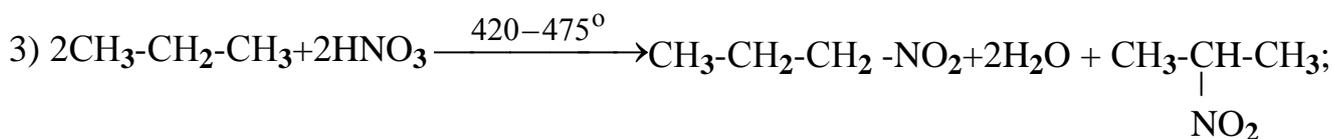
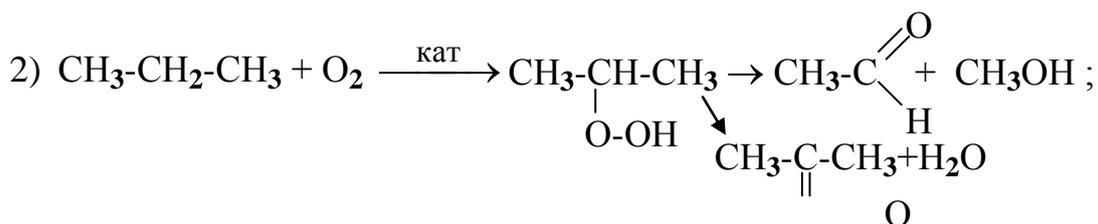
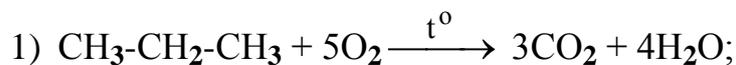
Получаем пропан:

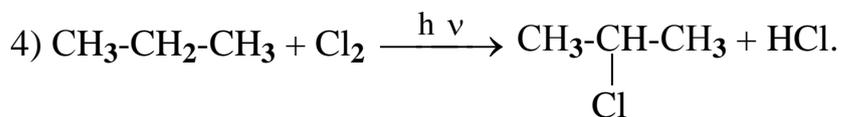


Задача № 7. Составить и уравнять схемы реакций следующих процессов:



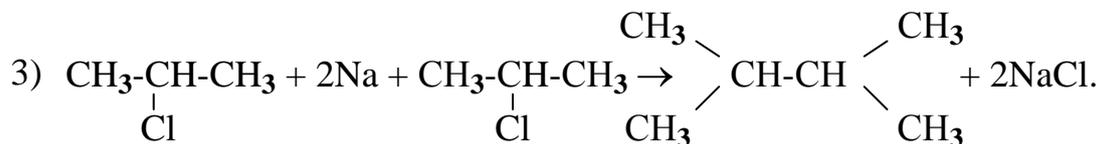
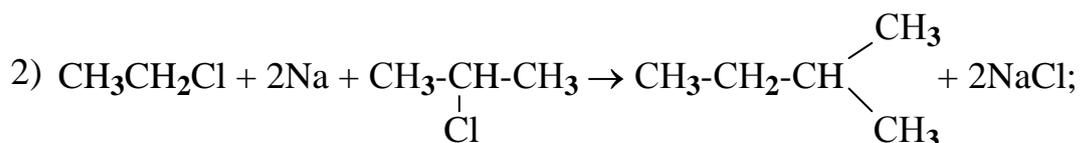
Решение.



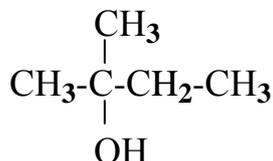


Задача № 8. Какие продукты получаются в реакции Вюрца-Фиттига из смеси $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{-CH}_3$?

Решение.

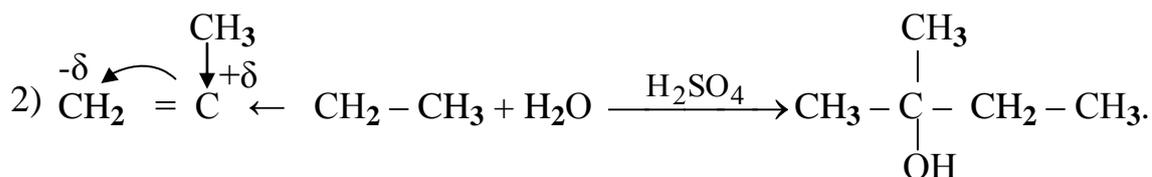
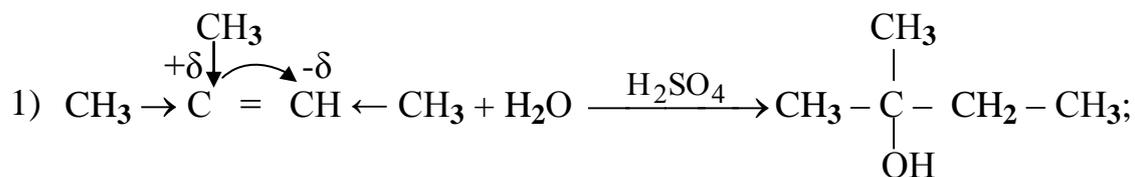


Задача № 9. Присоединением к неизвестному алкену H_2O получен



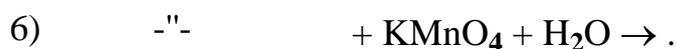
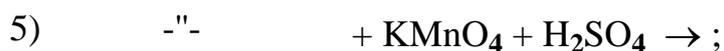
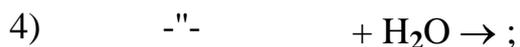
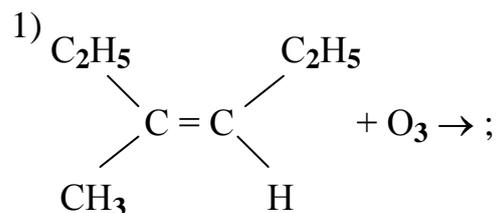
Какой это алкен и в каких условиях протекает реакция присоединения ?

Решение.

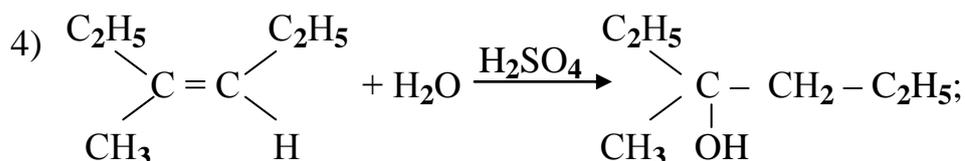
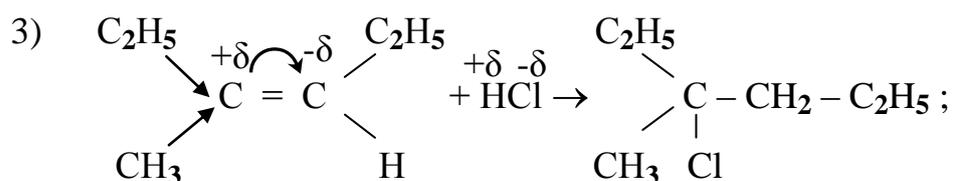
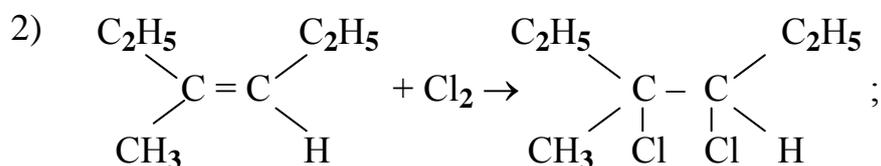
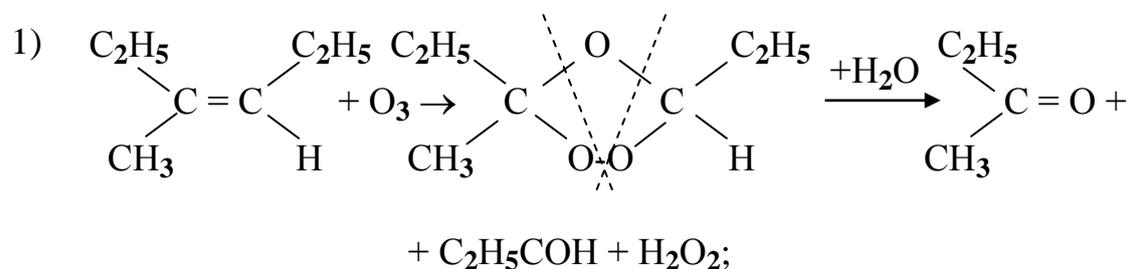


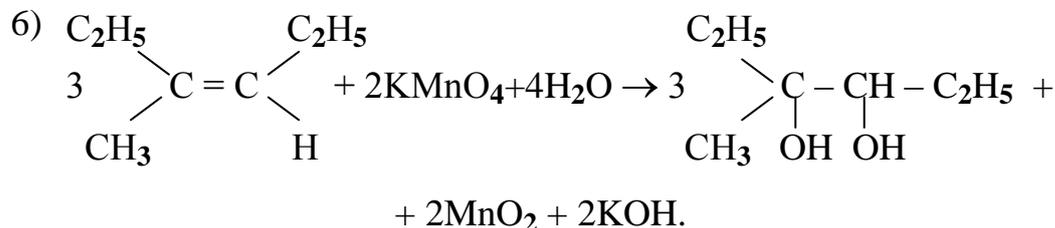
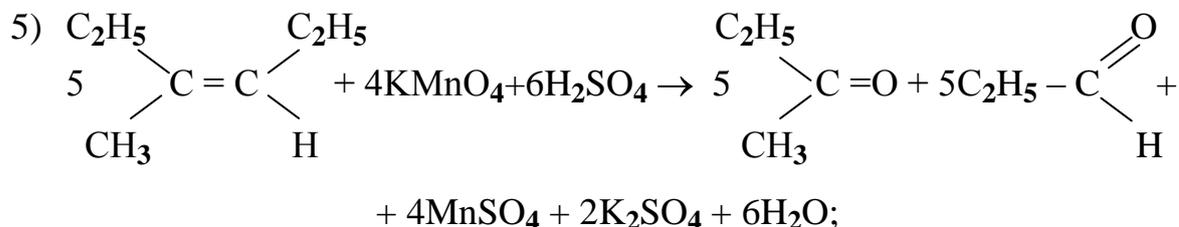
Оба алкена – 2-метилбутен-2 и 2-метилбутен-1 – могут быть использованы для получения 2-метилбутанол-2.

Задача № 10. Составить и уравнять схемы реакции следующих процессов:



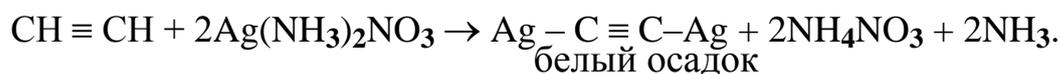
Решение.





Задача № 11. Используя какую реакцию, можно различить $\text{CH} \equiv \text{CH}$ и $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$?

Решение.



С $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ реакция не протекает.

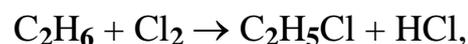
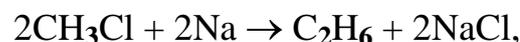
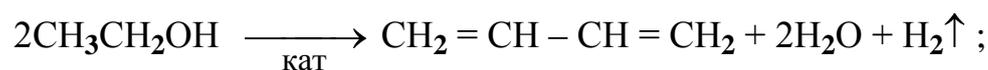
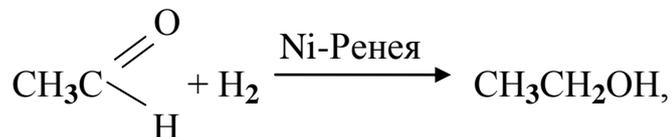
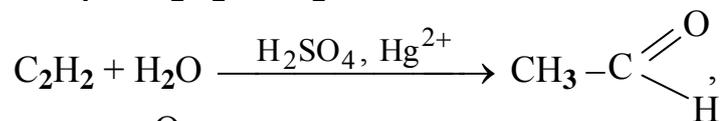
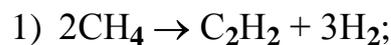
Задача № 12. Как, исходя из ацетилена, получить полихлорвинил ?

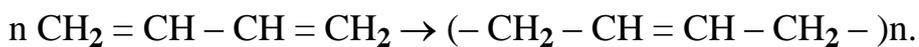
Решение.



Задача № 13. Как, исходя из метана, получить полибутадиен ?

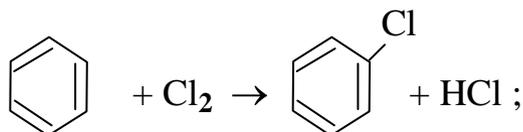
Решение. Можно предложить 2 схемы превращений:



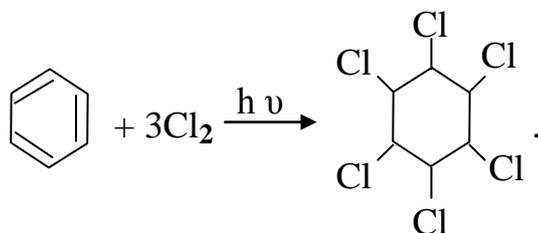


Задача № 14. Хлор взаимодействует с бензолом. Какие продукты реакции образуются в зависимости от создаваемых условий ?

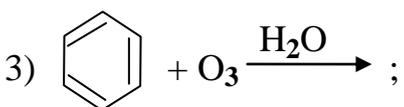
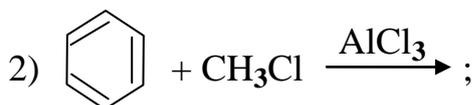
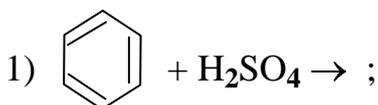
Решение. 1) В присутствии катализатора AlCl_3 , FeCl_3 протекает реакция замещения:



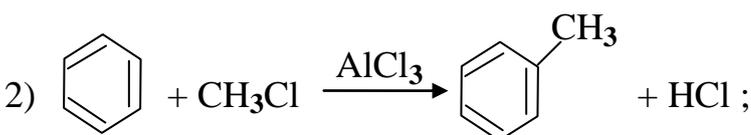
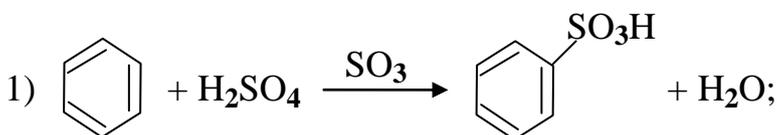
2) Под действием света при высокой температуре протекает реакция присоединения:

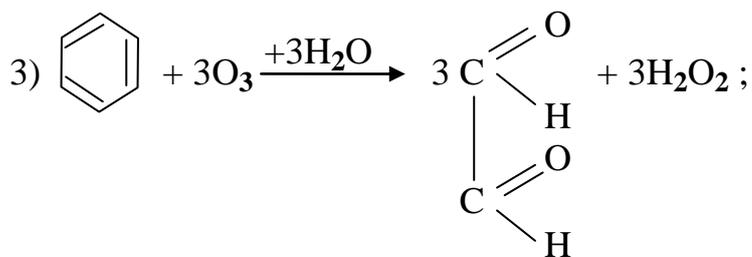


Задача № 15. Составить и уравнять схемы реакций следующих процессов:



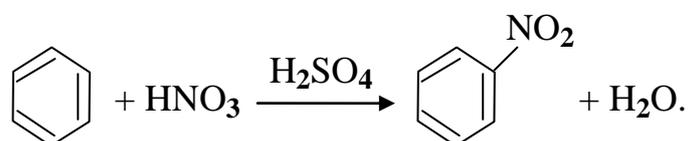
Решение:



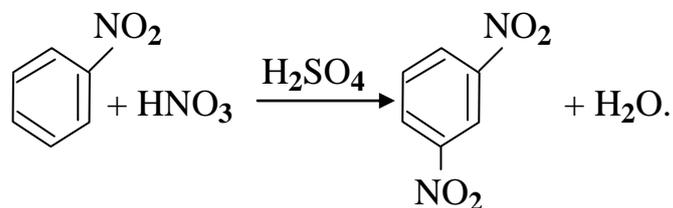


Задача № 16. Как получить 1-хлор-3,5-динитробензол исходя из бензола?

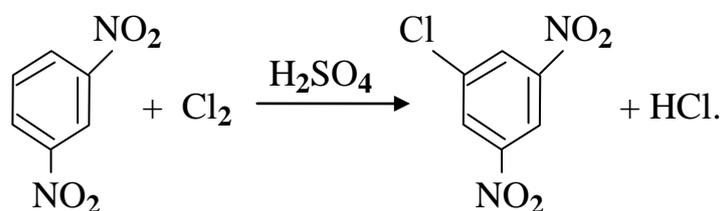
Решение. Прежде всего нитруем бензол:



Затем вводим нитрованием вторую группу NO_2 . NO_2 -группа относится ко II группе заместителей, ориентирующих электрофильные заместители в мета-положение:



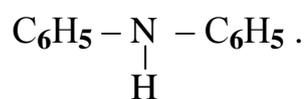
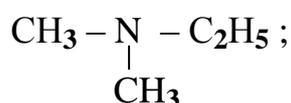
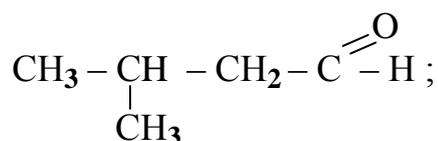
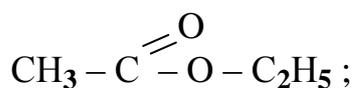
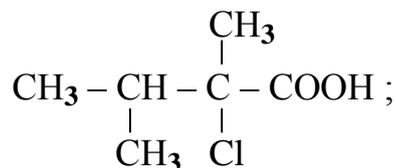
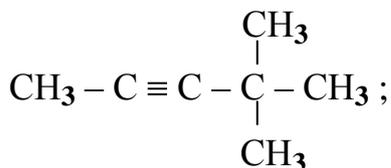
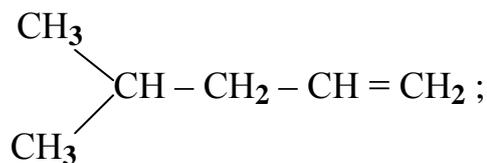
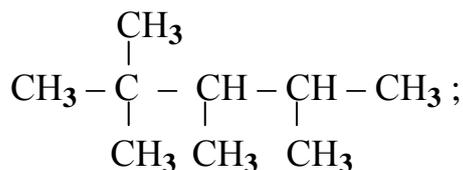
Хлорирование мета-динитробензола приводит к 1-хлор-3,5-динитробензолу, так как обе нитрогруппы ориентируют в мета-положение:



Обратный порядок недопустим, так как после введения хлора, который ориентирует в о- и п-положения, получить 1-хлор-3,5-динитробензол нельзя.

21.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Дать названия следующим веществам по женеvской номенклатуре:



2. Написать структурные формулы следующих соединений: 2,3,4-триметилгексана; 2,2,3-триметил-4-бромпентана; 3,3-диметилпентина-1; гексадиена-2,4; 2-фенилэтаноля; 2,2,3-триметилгексаноля; пентена-4-он-2; бутена-3-он-2; пропандиола.

3. Написать структурные формулы изомеров амилена C_5H_{10} , триметилбензола, метилэтилбензола, амилового спирта.

4. В результате сжигания 11,2 л газообразного олефина получилось 33,6 л диоксида углерода и 27 г воды. 1 л газа имеет массу 1,875 г (н.у.). Написать молекулярную, структурную и электронную формулы олефина, дать название.

5. Как осуществить следующие переходы: пентан \rightarrow изопентан (2-метилбутан) \rightarrow изопрופן \rightarrow изопреновый каучук? Написать уравнения реакций, используя при этом структурные формулы.

6. Какой можно получить продукт и в каком количестве, если подействовать (в присутствии концентрированной серной кислоты) 100 мл 60 %-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,373$) на 15,6 г бензола? Какова роль серной кислоты в этой реакции?

7. Какие химические особенности имеют углеводороды, у которых связи: а) простые; б) кратные; в) ароматические? Ответ подтвердить уравнениями реакций.

8. Сколько килограммов бутадиена можно получить из 240 л 90 %-ного этилового спирта, плотность которого 0,8 г/мл ?

9. Сухой муравьиный альдегид в неполярных растворителях (например, толуоле) в присутствии катализатора способен полимеризоваться с получением стойкого полимера – полиформальдегида, на основании которого получают пластмассы с высокой механической прочностью, заменяющие металл. Используя структурные формулы, написать уравнения реакций полимеризации формальдегида.

10. Как получить карбоновые кислоты исходя из альдегидов: масляный; изомасляный; 2-метилпентаналь; 2,2-диметилпропаналь; 3-метилбутаналь? Написать уравнения реакций и дать названия кислот, которые при этом получились.

11. Сколько литров уксусной эссенции (30 %-ной уксусной кислоты, $\rho = 1,04$) можно получить из 100 кг карбида кальция, который содержит 4 % примесей ?

12. Написать уравнения реакций получения капрона из аминокaproновой кислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ и найлона из адипиновой кислоты $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ и гексаметилендиамина $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$.

13. Написать уравнение реакции поликонденсации терефталевой кислоты $\text{HOOC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH}$ и этиленгликоля $\text{HO} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{OH}$. Как называется продукт этой реакции, какими свойствами он обладает ?

14. Составить уравнение реакции сополимеризации стирола $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH=CH}_2$ и бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH---CH=CH}_2$. Какими свойствами обладает продукт сополимеризации и где он используется ?

22. ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ ТРУДНОСТИ

22.1. Электролитическая диссоциация. Буферные растворы. Гидролиз

Задача № 1. Рассчитать рН растворов HCl до концентраций C от 10^{-3} моль/л до 10^{-10} моль/л. Построить диаграмму рН-С.

Решение. Условием задачи определены низкие концентрации, при которых степень диссоциации равна 1 или близка к ней. Для значительных концентраций кислоты потребовалось бы учитывать степень диссоциации α . Для концентрации от 10^{-3} до 10^{-5} моль/л расчет рН раствора производится следующим образом:

$$\alpha = 1,$$

следовательно, $[H^+] = C_{HCl}$;

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{HCl};$$

$$C_{HCl} = 10^{-3} \text{ моль/л} \Rightarrow pH = 3;$$

$$C_{HCl} = 10^{-4} \text{ моль/л} \Rightarrow pH = 4;$$

$$C_{HCl} = 10^{-5} \text{ моль/л} \Rightarrow pH = 5.$$

Зависимость рН-С линейная.

Во всех этих случаях не учитывалась концентрация ионов водорода, образованных в результате диссоциации воды, так как она незначительна.

При более низких концентрациях кислоты, когда концентрация ионов водорода, образованных в результате диссоциации кислоты, становится близкой к концентрации ионов водорода, образованных в результате диссоциации воды, необходимо считаться с процессом диссоциации воды:



Пусть X – концентрация ионов H^+ ,

Y – концентрация ионов OH^- ,

тогда $X \cdot Y = 10^{-14} = K_{H_2O}$.

$$[Cl^-] = C_{HCl}, \text{ так как } \alpha = 1.$$

Так как раствор электронейтрален, то

$$[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+];$$

$$C_{\text{HCl}} + Y = X.$$

Имеем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} X Y = K_{\text{H}_2\text{O}}; \\ C_{\text{HCl}} + Y = X. \end{cases}$$

$$X = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{X} + C_{\text{HCl}}.$$

Получаем уравнение II порядка: $X^2 - C_{\text{HCl}} X - K_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Решаем его, причем, в нашем случае имеет физический смысл положительный корень:

$$[\text{H}^+] = X = \frac{C_{\text{HCl}}}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{HCl}}^2}} \right);$$

$$\text{pH} = -\lg \left[\frac{C_{\text{HCl}}}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{HCl}}^2}} \right) \right];$$

$$C_{\text{HCl}} = 10^{-6} \text{ моль/л, pH} = -\lg \left[\frac{10^{-6}}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 10^{-14}}{10^{-12}}} \right) \right] = 5,996.$$

Для концентрации HCl, равной 10^{-6} моль/л, диссоциация воды еще незначительно сказывается на значении pH, хотя уже ниже на 0,004 единицы, что свидетельствует о незначительном вкладе диссоциации воды, повышающей концентрацию ионов H^+ .

$$C_{\text{HCl}} = 10^{-7} \text{ моль/л, pH} = -\lg \left[\frac{10^{-7}}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 10^{-14}}{10^{-14}}} \right) \right] = 6,79;$$

$$C_{\text{HCl}} = 10^{-8} \text{ моль/л, pH} = -\lg \left[\frac{10^{-8}}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 10^{-14}}{10^{-14}}} \right) \right] = 6,98;$$

$$C_{\text{HCl}} = 10^{-9} \text{ моль/л, pH} = 6,998;$$

$$C_{\text{HCl}} = 10^{-10} \text{ моль/л, pH} = 6,9998;$$

Диаграмма pH – C_{HCl} приведена на рис.11.

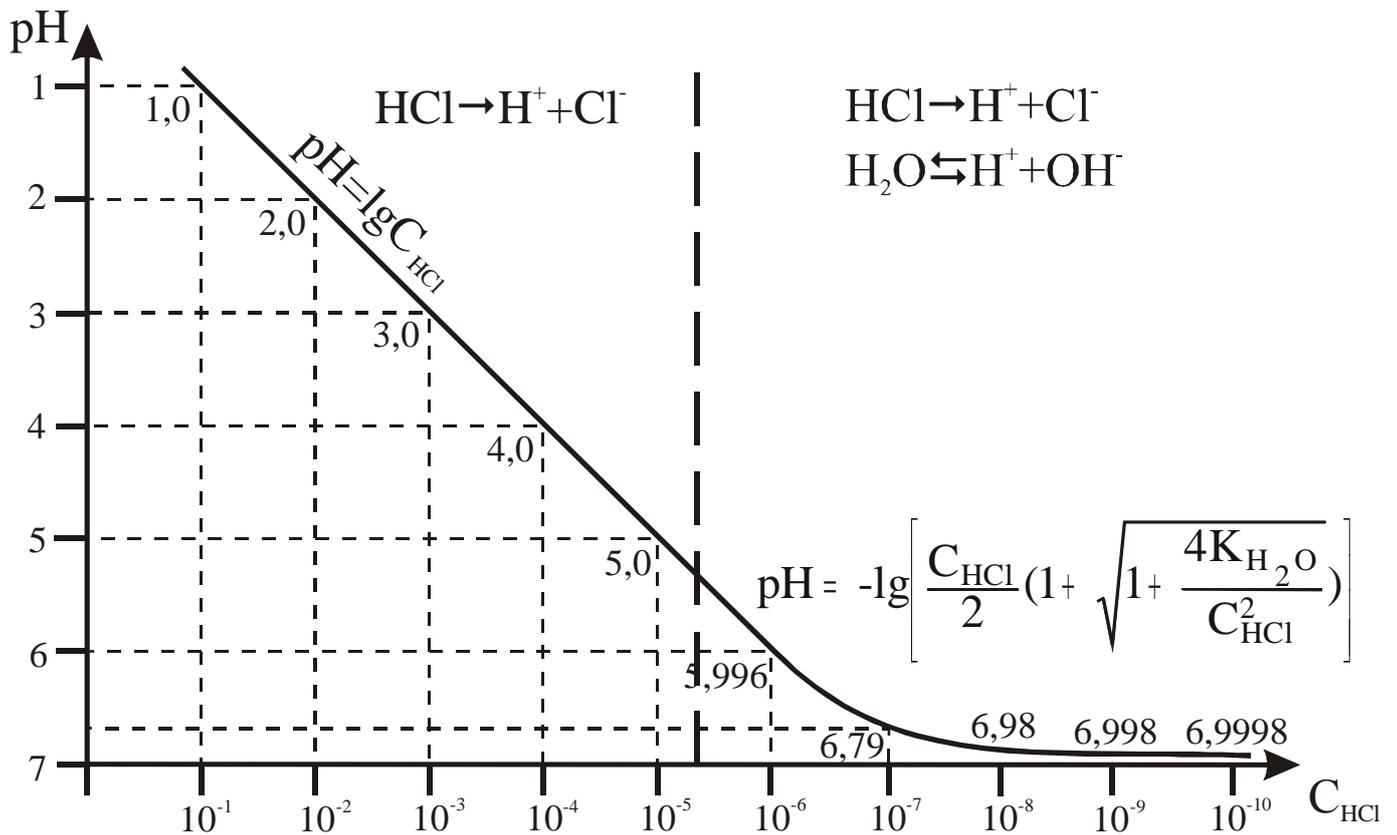


Рис.11. Диаграмма pH – C_{HCl}

Задача № 2. Рассчитать pH растворов CH_3COOH для концентраций C от 1 моль/л до 10^{-9} моль/л. Построить диаграмму pH– C .

Решение. Условиями задачи определен высший предел концентраций, при котором степень диссоциации уксусной кислоты имеет очень низкую величину:



$$K_{\text{д},\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

$$C = 1 \text{ моль/л, } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1}} = 4,2 \cdot 10^{-3}.$$

В этом случае пользуемся для расчетов выражением константы диссоциации:

$$K_{\text{д},\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Причем, в связи с малой величиной степени диссоциации доля продиссоциированных молекул из всех имеющихся в растворе молекул ничтожна, поэтому вместо равновесной концентрации в выражении константы диссоциации можно брать исходную концентрацию CH_3COOH .

Так как $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$C = 1 \text{ моль/л}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = 2,38.$$

$$C = 0,1 \text{ моль/л}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = 2,88.$$

$$C = 0,01 \text{ моль/л}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = 3,38.$$

$$C = 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = 3,88.$$

Уже при концентрации 10^{-3} моль/л доля продиссоциированных молекул становится высокой:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}}} = 0,13.$$

А значит, требуется, начиная с концентрации 10^{-3} моль/л и ниже, в расчетную формулу подставлять только значения равновесных концентраций:



равновесные концентрации: $(C-X)$ моль/л, X моль/л, X моль/л.

$$K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} = \frac{X \cdot X}{C - X};$$

$$(C - X)K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} = X^2;$$

$$C \cdot K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} - K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} X = X^2;$$

$$X^2 + K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} X - C K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}} = 0.$$

$$[\text{H}^+] = X = -\frac{K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}}}{2}\right)^2 + C K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}}};$$

$$\text{pH} = -\lg \left(-\frac{K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}}}{2}\right)^2 + C K_{\text{д,CH}_3\text{COOH}}} \right).$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg \left(-\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{2} + \sqrt{\left(\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 + 10^{-3} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} \right) = 3,91.$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg \left(-\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{2} + \sqrt{\left(\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 + 10^{-4} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} \right) = 4,47.$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg \left(-\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{2} + \sqrt{\left(\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 + 10^{-5} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} \right) = 5,15.$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg \left(-\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{2} + \sqrt{\left(\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 + 10^{-6} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} \right) = 6,02.$$

Уже при концентрации уксусной кислоты, равной 10^{-6} моль/л, степень электролитической диссоциации становится близкой к 1, значит, можно уже производить расчет pH по следующей формуле:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -\lg 10^{-6} = 6,0.$$

Диаграмма pH – $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ приведена на рис.12.

Но, как это было показано в предыдущей задаче, при концентрациях кислоты 10^{-7} моль/л и ниже необходимо учитывать диссоциацию воды, тогда аналогично раствору HCl значения pH будут следующие:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-7} \text{ моль/л}; \text{ pH} = 6,79.$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-8} \text{ моль/л}; \text{ pH} = 6,98.$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-9} \text{ моль/л}; \text{ pH} = 6,998.$$

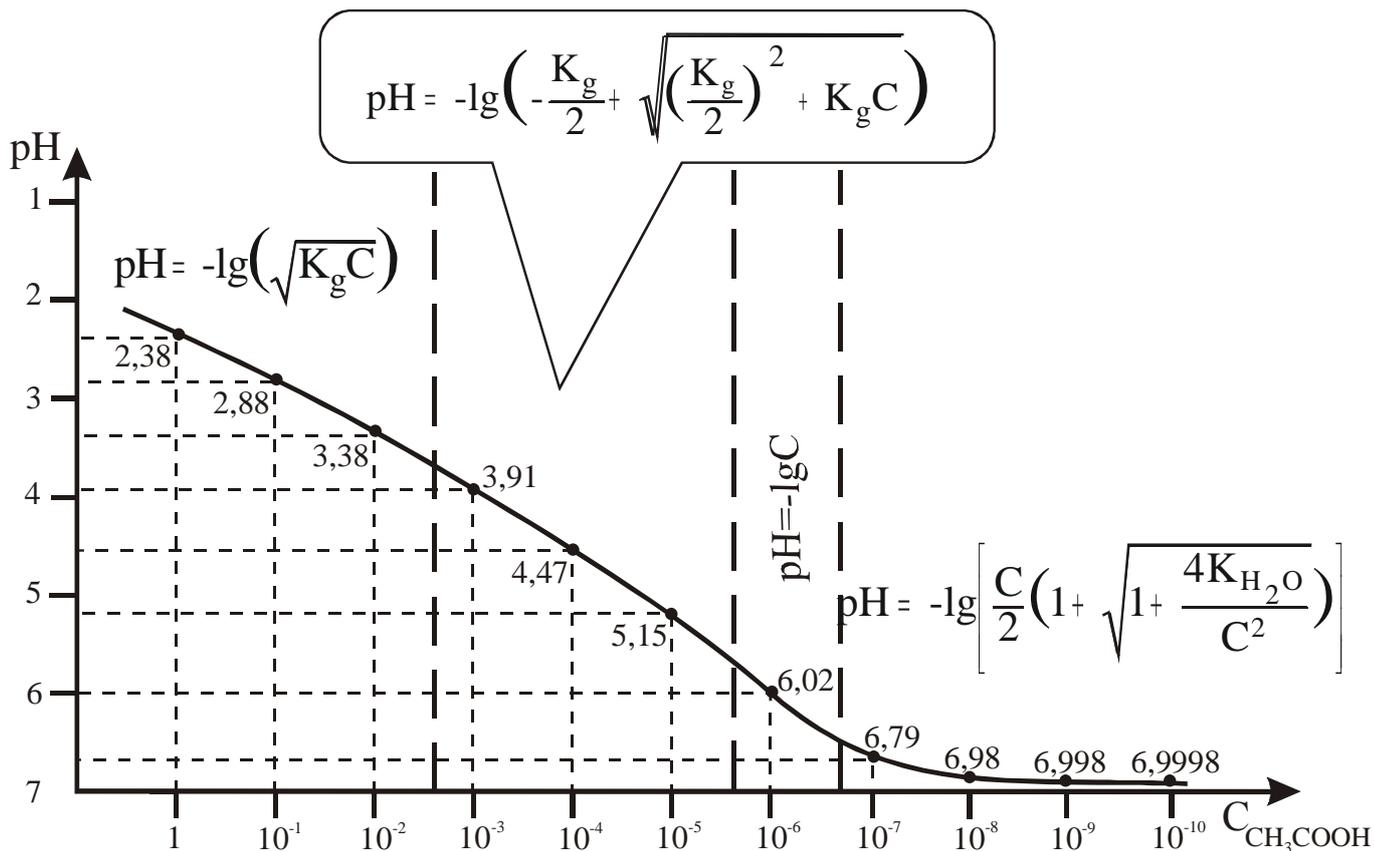


Рис. 12. Диаграмма pH – C_{CH_3COOH}

Задача № 3. Показать, что раствор NH_4OH и NH_4Cl , взятых в эквимольных количествах, является буферным раствором, pH которого практически не меняется при его разбавлении, а также при добавлении к нему незначительного количества кислоты или щелочи. Рассчитать pH раствора, содержащего 1 моль/л NH_4Cl и 1 моль/л NH_4OH .

Решение. NH_4OH – слабый электролит:



NH_4Cl – сильный электролит:



Предположим, что $\alpha = 1$, тогда $\text{NH}_4^+ = 1$ моль/л.

$$K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,79 \cdot 10^{-5};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] K_{\text{д, NH}_4\text{OH}}}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1 \cdot 1,79 \cdot 10^{-5}}{1} = 1,79 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = 4,75;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,75 = 9,25.$$

Предположим, что буферный раствор $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ разбавили в 2 раза, тогда:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,5 \text{ моль/л};$$

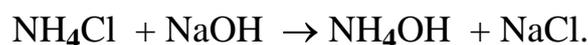
$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+] = 0,5 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,5 \cdot 1,79 \cdot 10^{-5}}{0,5} = 1,79 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{pOH} = 4,75; \quad \text{pH} = 9,25.$$

При разбавлении буферного раствора pH не меняется.

Добавим в 1 л буферного раствора 10 мл 1 М раствора NaOH:



Это приведет к увеличению концентрации NH_4OH на 0,01 моль/л и уменьшению концентрации NH_4Cl на 0,01 моль/л. Концентрации станут приблизительно следующими:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 1,01 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,99 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,99 \text{ моль/л}.$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] K_{\text{д, NH}_4\text{OH}}}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1,01 \cdot 1,79 \cdot 10^{-5}}{0,99} = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$\text{pOH} = 4,74$; $\text{pH} = 9,26$, т.е. практически не изменился.

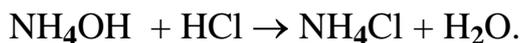
Можно показать, что добавление 10 мл щелочи в 1 л воды изменит рН с 7 приблизительно до 12.

$[\text{NaOH}] = 0,01$ моль/л (не учитывая увеличения объема при добавлении к 1 л 10 мл);

$[\text{OH}^-] = 0,01$ моль/л;

$\text{pOH} = 2$; $\text{pH} = 12$.

Добавим в 1 л буферного раствора 10 мл 1 М раствора HCl:



Это приведет к увеличению концентрации NH_4Cl на 0,01 моль/л и уменьшению концентрации NH_4OH на 0,01 моль/л. Концентрации станут приблизительно следующими:

$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,99$ моль/л;

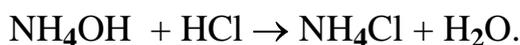
$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+] = 1,01$ моль/л;

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,99 \cdot 1,79 \cdot 10^{-5}}{1,01} = 1,755 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$\text{pOH} = 4,76$; $\text{pH} = 9,24$, т.е. практически не изменился.

Задача № 4. Подобрать наиболее подходящий индикатор для реакции нейтрализации NH_4OH сильной кислотой.

Решение. Необходимо построить кривую титрования, т.е. установить зависимость рН от количества кислоты, добавленной для нейтрализации NH_4OH . Концентрация может быть выражена в процентах от всего количества кислоты, необходимой для полной нейтрализации NH_4OH ,



Найдем некоторые точки на кривой. Предположим, что исходный раствор NH_4OH 0,1 молярный и что при нейтрализации NH_4OH кислотой объем не меняется.

Точка 1. Исходный раствор NH_4OH :

$$K_{\text{д}, \text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]},$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} [\text{NH}_4\text{OH}]} = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = 2,87; \text{pH} = 11,13.$$

Точка 2. Добавлено 10 % HCl от всего количества для полной нейтрализации, это приводит к следующему:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,09 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,09}{0,01} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = 3,79; \text{pH} = 10,21.$$

Точка 3. Добавлено 20 % HCl:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,08 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+] = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08}{0,02} = 7,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = 4,15; \text{pH} = 9,85.$$

Точка 4. Добавлено 30 % HCl:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,07 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,03 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,07}{0,03} = 4,18 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = 4,38; \text{pH} = 9,62.$$

Точка 5. Добавлено 40 % HCl:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,06 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,04 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,06}{0,04} = 2,685 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = 4,57; \text{pH} = 9,43.$$

Точка 6. Добавлено 50 % HCl:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,05 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,05 \text{ моль/л}.$$

В предыдущей задаче расчет pH буферного раствора $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$ с эквимольными количествами NH_4OH и NH_4Cl дал следующий результат:

$$\text{pH} = 9,25.$$

Точка 7. Добавлено 60 % HCl:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,04 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,06 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,04}{0,06} = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

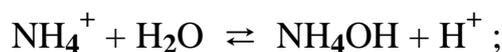
$$\text{pOH} = 4,92; \text{pH} = 9,08.$$

Точка 8. Добавлено 70 % HCl:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,03 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,07 \text{ моль/л}.$$

В данном случае концентрация NH_4Cl становится высокой, поэтому необходимо учитывать гидролиз соли NH_4Cl , образованной сильной кислотой и слабым основанием:



$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д},\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,59 \cdot 10^{-10};$$

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\Gamma} [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{5,59 \cdot 10^{-10} \cdot 0,07}{0,03} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 8,88.$$

Точка 9. Добавлено 80 % HCl:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,08 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\Gamma} [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{5,59 \cdot 10^{-10} \cdot 0,08}{0,02} = 2,37 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 8,65.$$

Точка 10. Добавлено 90 % HCl:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,09 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{5,59 \cdot 10^{-10} \cdot 0,09}{0,01} = 5,03 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 8,30.$$

Точка 11. Добавлено 99 % HCl:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,001 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,099 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{5,59 \cdot 10^{-10} \cdot 0,099}{0,001} = 5,53 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 7,25.$$

Точка 12. Добавлено 100 % HCl:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]};$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+];$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\Gamma} [\text{NH}_4^+]} = \sqrt{5,59 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}} = 7,48 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{pH} = 5,13.$$

Точка 13. Добавлено 101 % HCl:

$$[\text{H}^+] = 0,001 \text{ моль/л}; \text{ pH} = 3.$$

Точка 14. Добавлено 110 % HCl:

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ моль/л}; \text{ pH} = 2.$$

Кривая титрования показана на рис.13.

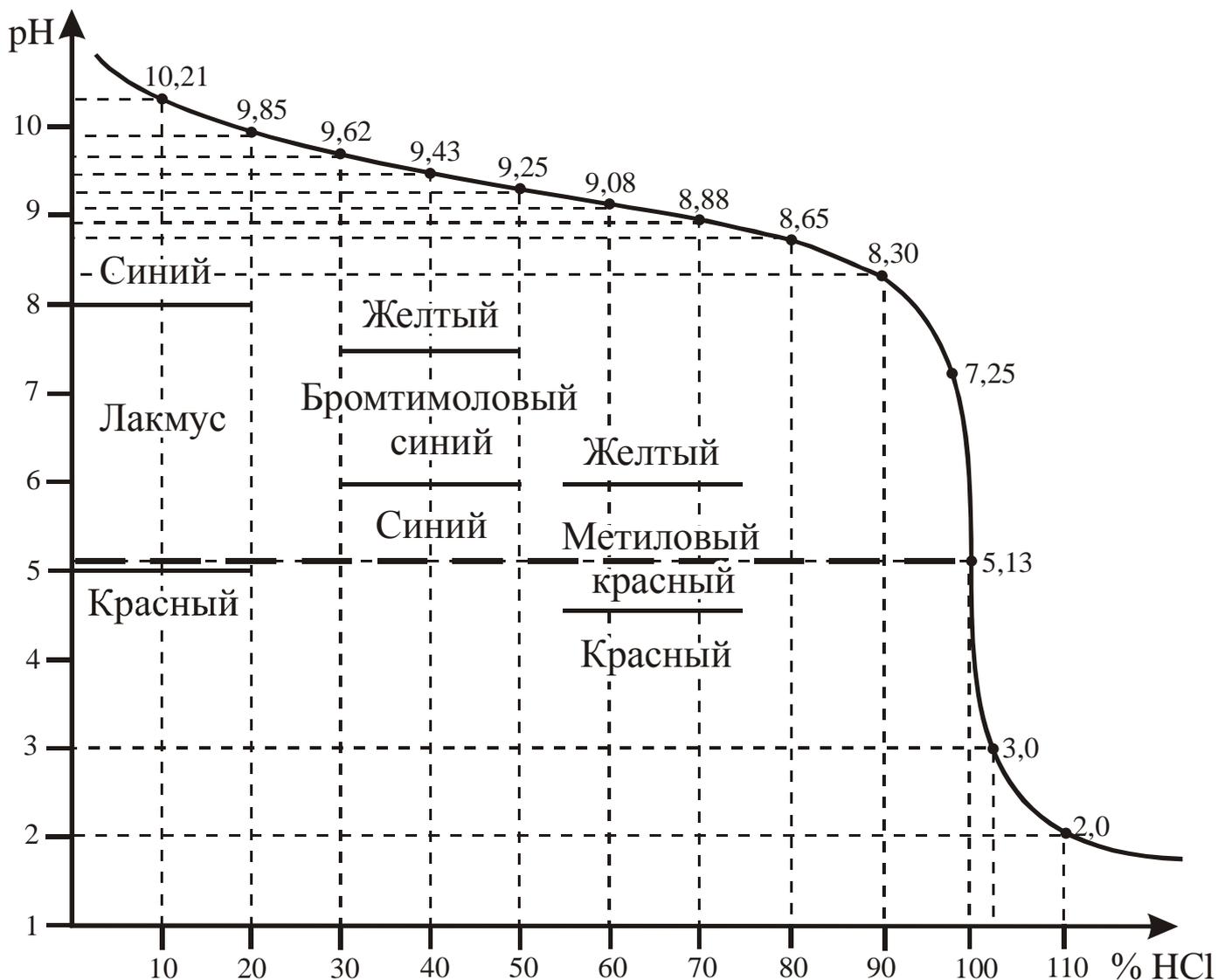


Рис.13. Кривая титрования

Эквивалентная точка нейтрализации при $\text{pH} = 5,13$.

Для того, чтобы была максимальная точность при нейтрализации, необходимо подобрать такой индикатор, у которого переход окраски происходит при pH порядка 5.

В таблице индикаторов находим наиболее подходящие индикаторы:

лакмус – pH интервала перехода окраски $5,0 \dots 8,0$;

бромтимоловый синий – pH интервала перехода окраски $6,0 \dots 7,6$;

метилловый красный – pH интервала перехода окраски $4,4 \dots 6,2$.

22.2. Произведение растворимости

Задача № 1. Смешивают при 20 °С 1 л насыщенного раствора AgCl и 1 л 0,01 М раствора NaCl. Какова масса AgCl в растворе ? Выпадает ли осадок AgCl ?

Решение. Растворимость AgCl при 20 °С равна:

$$R_{M,AgCl} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Соли являются сильными электролитами. Для труднорастворимых солей все молекулы, перешедшие в раствор, диссоциируют на ионы:



Концентрация ионов Ag^+ определяется по формуле

$$[Ag^+] = R_{M,AgCl} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При смешивании растворов, взятых в равных объемах, их концентрации уменьшаются в 2 раза:

$$[NaCl] = 0,005 \text{ моль/л;}$$

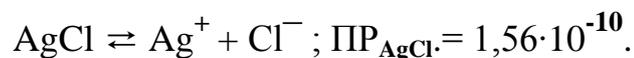
$$[Cl^-] = 0,005 \text{ моль/л;}$$

$$[Ag^+] = 6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Концентрацией ионов Cl^- , образованных при диссоциации AgCl, пренебрегаем ввиду малой величины.

Условием образования осадка является:

$$[Ag^+] [Cl^-] > PP_{AgCl}.$$



В нашем случае

$$[Ag^+] [Cl^-] = 0,005 \cdot 6 \cdot 10^{-6} = 3 \cdot 10^{-8},$$

то есть $[Ag^+] [Cl^-] > PP_{AgCl}$, а значит, будет образовываться осадок AgCl.

В растворе

$$[Ag^+] [Cl^-] = PP_{AgCl};$$

$$[Ag^+] = \frac{PP_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-3}} = 3,12 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Это соответствует такой же концентрации AgCl:

$$[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] = 3,12 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Масса AgCl, оставшегося в растворе,

$$m_{\text{AgCl}} = [\text{AgCl}] M_{\text{AgCl}} V = 3,12 \cdot 10^{-8} \cdot 143,5 \cdot 2 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ г.}$$

Остальное же количество AgCl выпадает в осадок.

Концентрация ионов серебра, израсходованная на образование осадка,

$$[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] = 5,97 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

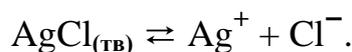
Масса AgCl, выпавшего в осадок,

$$m_{\text{AgCl}} = [\text{AgCl}] M_{\text{AgCl}} V = 5,97 \cdot 10^{-6} \cdot 143,5 \cdot 2 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Задача № 2. К суспензии AgCl в воде добавлен раствор NH₄OH. Объяснить, приведя соответствующие расчеты, почему осадок растворяется.

Решение. Условием растворения осадка является:

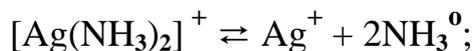
$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}};$$



Следовательно, требуется показать, что в образовавшемся комплексном соединении [Ag(NH₃)₂]Cl концентрация Ag⁺ очень низкая:



Предположив, что концентрация [[Ag(NH₃)₂]⁺] равна 0,01 моль/л и что NH₄OH взят с избытком в 1 моль/л, определим концентрацию ионов Ag⁺:



$$K_{\text{H},[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 9,31 \cdot 10^{-8},$$

$$[\text{NH}_3] = 1 \text{ моль/л};$$

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ag}^+] = 9,31 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Предположение, что концентрация $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна 0,01 моль/л, обязывает принять такую же концентрацию суспензии AgCl в исходном растворе, а значит:

$$[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ моль/л}; \text{ ПР}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10};$$

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 9,31 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01 = 9,31 \cdot 10^{-12},$$

то есть $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$.

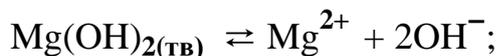
Следовательно, осадок AgCl растворяется в NH_4OH .

Задача № 3. Какую максимальную массу MgCl_2 можно растворить в 100 мл буферного раствора $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$, содержащего эквимольные количества NH_4OH и NH_4Cl ?

Решение. pH настоящего буферного раствора равно 9,25 (см. задачу № 3 подразд.22.1). Количество растворяемого хлорида магния будет ограничиваться растворимостью $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образующегося в слабощелочном буферном растворе:

$$\text{pH} = 9,25; \text{ pOH} = 4,75;$$

$$[\text{OH}^-] = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$



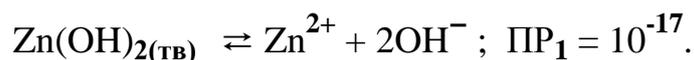
$$\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11};$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{(1,78 \cdot 10^{-5})^2} = 0,0375 \text{ моль/л.}$$

$$m_{\text{MgCl}_2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}] V M_{\text{MgCl}_2}}{1000} = \frac{0,0375 \cdot 100 \cdot 95}{1000} = 0,356 \text{ г.}$$

Задача № 4. Раствор содержит 10^{-6} моль/л ионов Zn^{2+} в кислой среде. pH раствора увеличивают добавлением щелочи. Найти значение pH₁, при котором образуется осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, и pH₂, при котором он растворяется. Предполагается, что объем раствора остается практически постоянным при добавлении щелочи с целью повышения pH.

Решение. При образовании осадка $Zn(OH)_2$ устанавливается равновесие:



При растворении в щелочи устанавливается равновесие:



Для образования осадка должно быть достигнуто произведение растворимости:

$$[Zn^{2+}] [OH^{-}]^2 = 10^{-17}.$$

Отсюда

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{10^{-17}}{[Zn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-17}}{10^{-6}}} = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$pOH = 5,5; \text{ pH}_1 = 8,5.$$

Для растворения $Zn(OH)_2$ должно быть также достигнуто равновесие:

$$[[Zn(OH)_4]^{2-}] [H^{+}]^2 = \text{ ПР}_2.$$

$$[[Zn(OH)_4]^{2-}] = 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

так как исходная концентрация ионов Zn^{2+} равна 10^{-6} моль/л.

$$[H^{+}] \sqrt{\frac{\text{ ПР}_2}{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-29}}{10^{-6}}} = 3,16 \cdot 10^{-12}; \text{ pH}_2 = 11,5.$$

Подтверждением найденных величин является диаграмма растворимости $Zn(OH)_2 - pH$ (рис.14), которая может быть построена после выполнения расчетов для различных концентраций Zn^{2+} .

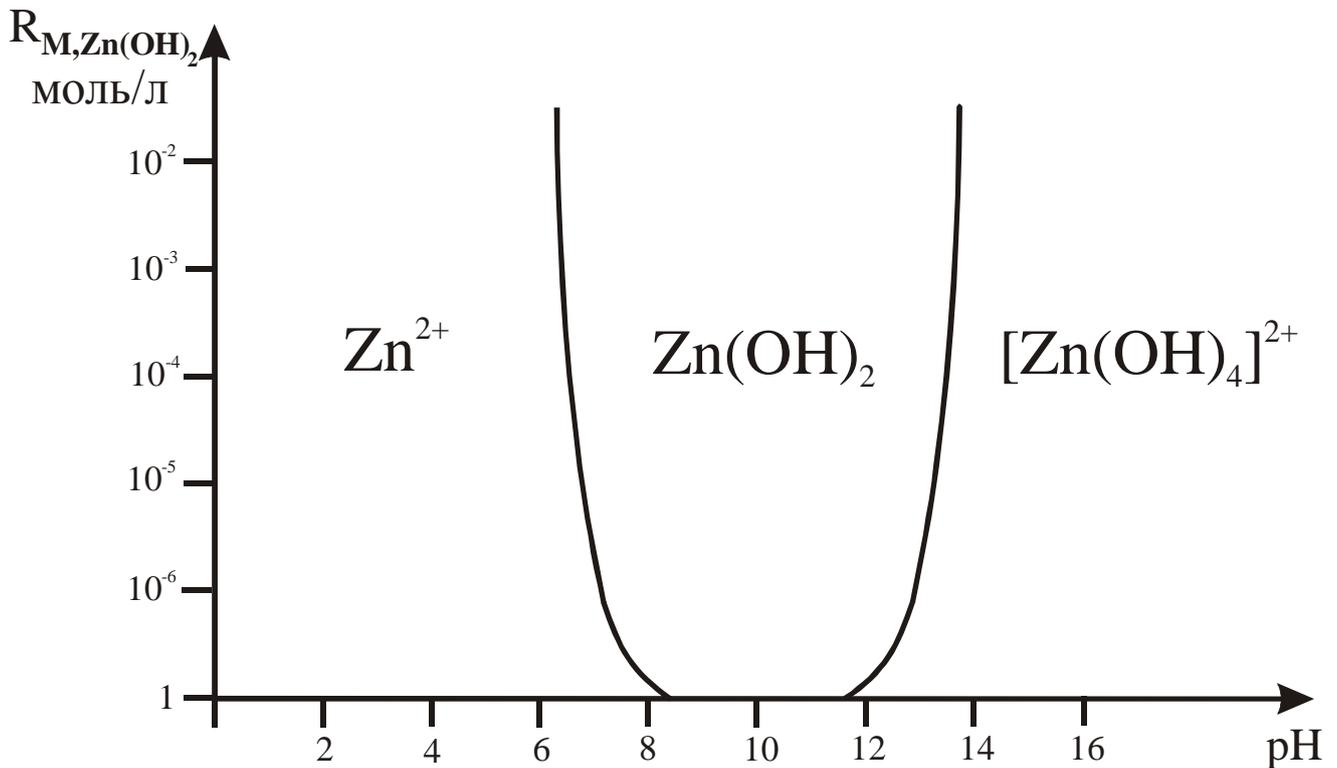


Рис. 14. Диаграмма $R_{M,Zn(OH)_2} - pH$

22.3. Окислительно-восстановительные процессы. Коррозия

Задача № 1. Построить диаграмму $E_{Ox/Red} - pH$ воды. При каких значениях pH будут окислять воду фтор и хлор? При каких значениях pH будет восстанавливать воду Na ?

Решение. Для воды характерны два процесса:

1. Окисление: $2H_2O - 4e \rightleftharpoons O_2 + 4H^+$; $E^0 = 1,21$ В.

$$E_1 = E^0 + \frac{0,059}{4} \lg[H^+]^4 = E^0 + 0,059 \lg[H^+] = 1,21 - 0,059 \text{ pH}.$$

Для различных значений pH $E_{Ox/Red}$ принимают следующие значения:

pH	0	4	10	14
$E_{Ox/Red}$	1,21	0,974	0,62	0,384

2. Восстановление: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$; $E^0 = 0,0$ В.

$$E_2 = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[H^+]^2 = E^0 + 0,059 \lg[H^+] = -0,059 \text{ pH}.$$

Для различных значений рН $E_{\text{Ox/Red}}$ принимают следующие значения:

рН	0	4	10	14
$E_{\text{Ox/Red}}$	0	-0,236	-0,59	-0,826

Диаграмма $E_{\text{Ox/Red}}$ -рН воды показана на рис. (рис.15).

Редокс-потенциалы фтора, брома и натрия не зависят от рН, поэтому на диаграмме $E_{\text{Ox/Red}}$ -рН представлены горизонтальными линиями.

При всех значениях рН редокс-потенциал фтора выше редокс-потенциала воды при ее окислении, поэтому фтор окисляет воду при любых значениях рН.

Для брома редокс-потенциал выше редокс-потенциала воды при $\text{pH} > 3,5$, поэтому бром может окислять воду только при $\text{pH} > 3,5$.

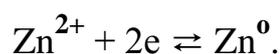
Натрий имеет редокс-потенциал намного ниже, чем редокс-потенциал воды при ее восстановлении, поэтому натрий восстанавливает воду при любых значениях рН.

Задача № 2. Цинк опущен в раствор с концентрацией ионов Zn^{2+} , равной 10^{-6} моль/л. Построить диаграмму $E_{\text{Ox/Red}}$ -рН. Указать, при каких значениях рН цинк наиболее подвержен коррозии.

Решение. В задаче № 4 подразд.22.2 определены интервалы рН различных форм соединений цинка.

При $\text{pH} \leq 8,5$ в растворе находятся ионы Zn^{2+} , а при $\text{pH} \geq 11,5$ – ионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

При $\text{pH} \leq 8,5$ существует следующее равновесие:



$$E_1 = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}];$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$E_1 = -0,76 - \frac{0,059}{2} 6 = -0,94 \text{ В.}$$

При $\text{pH} \leq 8,5$ редокс-потенциал цинка не зависит от рН.

При $11,5 \geq \text{pH} \geq 8,5$ существует следующее равновесие:



$$E_2 = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}].$$

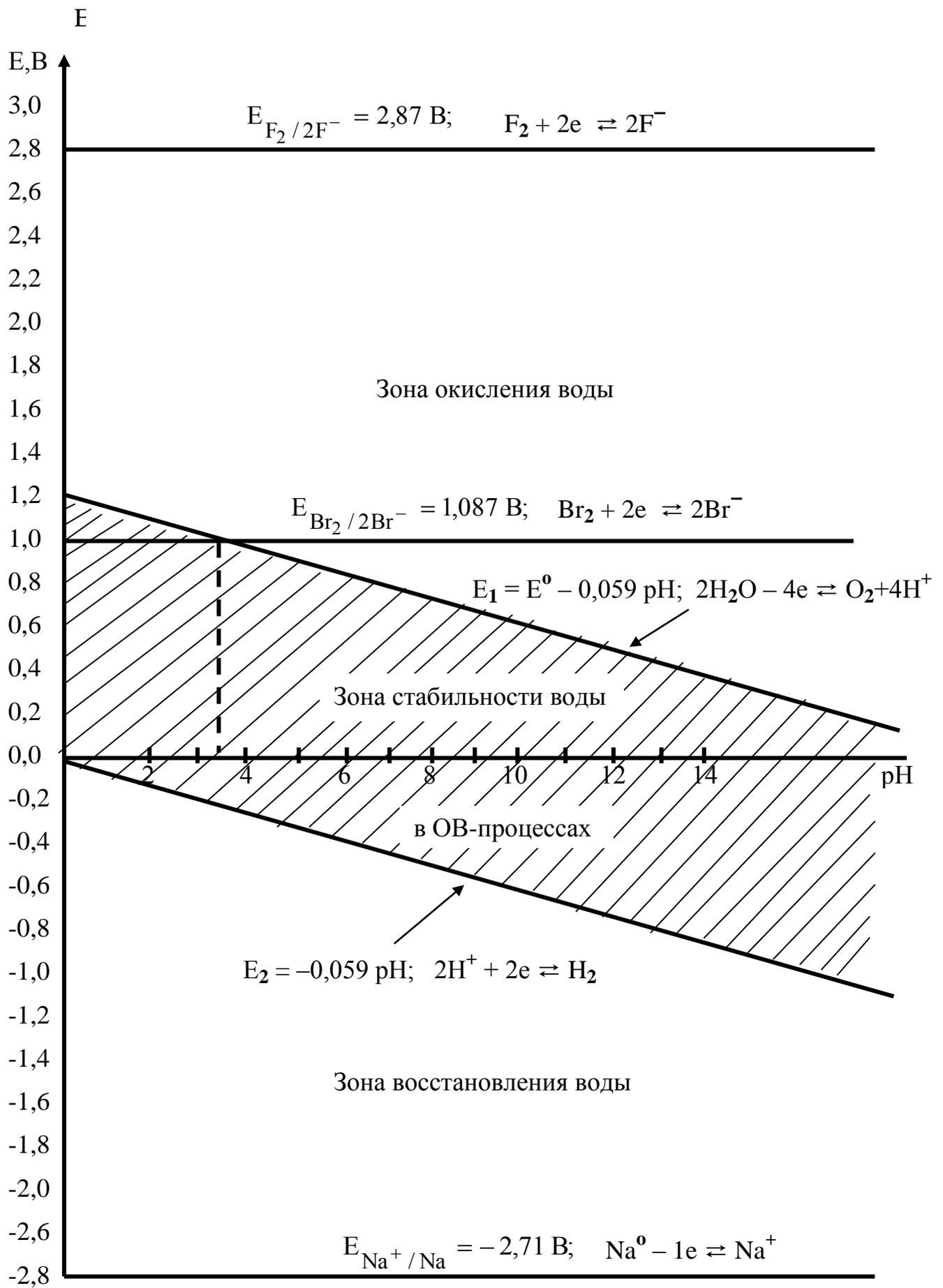


Рис.15. Диаграмма $E_{Ox/Red}$ -pH для воды

Концентрация ионов Zn^{2+} находится из выражения произведения растворимости:

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{Zn(OH)_2} &= [Zn^{2+}] [OH^-]^2; \\ [OH^-] &= \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}; \quad \text{ПР}_{Zn(OH)_2} = [Zn^{2+}] \frac{K_{H_2O}^2}{[H^+]^2}; \\ [Zn^{2+}] &= \frac{\text{ПР}_{Zn(OH)_2} [H^+]^2}{K_{H_2O}^2} = \frac{10^{-17} [H^+]^2}{10^{-28}} = \frac{[H^+]^2}{10^{-11}}; \end{aligned}$$

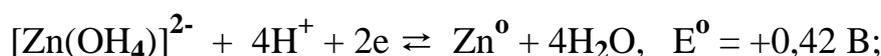
$$E_2 = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg\left(\frac{[H^+]^2}{10^{-11}}\right); \quad E_2 = E^0 + \frac{0,059}{2} (-2\text{pH} + 11);$$

$$E_2 = -0,44 - 0,059 \text{ pH}.$$

Определяем значения редокс-потенциала для различных значений pH:

$$\text{pH} = 8,5 \rightarrow E_2 = -0,94 \text{ В}; \quad \text{pH} = 11,5 \rightarrow E_2 = -1,1185 \text{ В}.$$

При $\text{pH} \geq 11,5$ концентрация ионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$ не меняется и остается равной 10^{-6} моль/л, при этом существует следующее равновесие:



$$E_3 = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg([Zn(OH)_4]^{2-} [H^+]^4);$$

$$E_3 = E^0 - 0,18 - 0,118 \text{ pH}; \quad E_3 = +0,24 - 0,118 \text{ pH}.$$

Определяем значения редокс-потенциала для различных значений pH:

$$\text{pH} = 11,5 \rightarrow E_3 = +0,24 - 0,118 \cdot 11,5 = -1,1185 \text{ В};$$

$$\text{pH} = 14 \rightarrow E_3 = +0,24 - 0,118 \cdot 14 = -1,412 \text{ В}.$$

Построим диаграмму $E_{\text{Ox/Red}}$ -pH для цинка (рис.16). Из построенной диаграммы $E_{\text{Ox/Red}}$ -pH для цинка, а также процесса восстановления воды видно, что если поместить Zn в водный раствор при любом значении pH, металл подвержен окислению.

При $\text{pH} \leq 8,5$ цинк переходит в раствор в виде катионов Zn^{2+} , при $\text{pH} \geq 11,5$ цинк переходит в раствор в виде анионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$, во всех случаях протекает интенсивная коррозия цинка. При $11,5 \geq \text{pH} \geq 8,5$ скорость коррозии малая за счет образования пассивирующей (нерастворимой) пленки $Zn(OH)_2$.

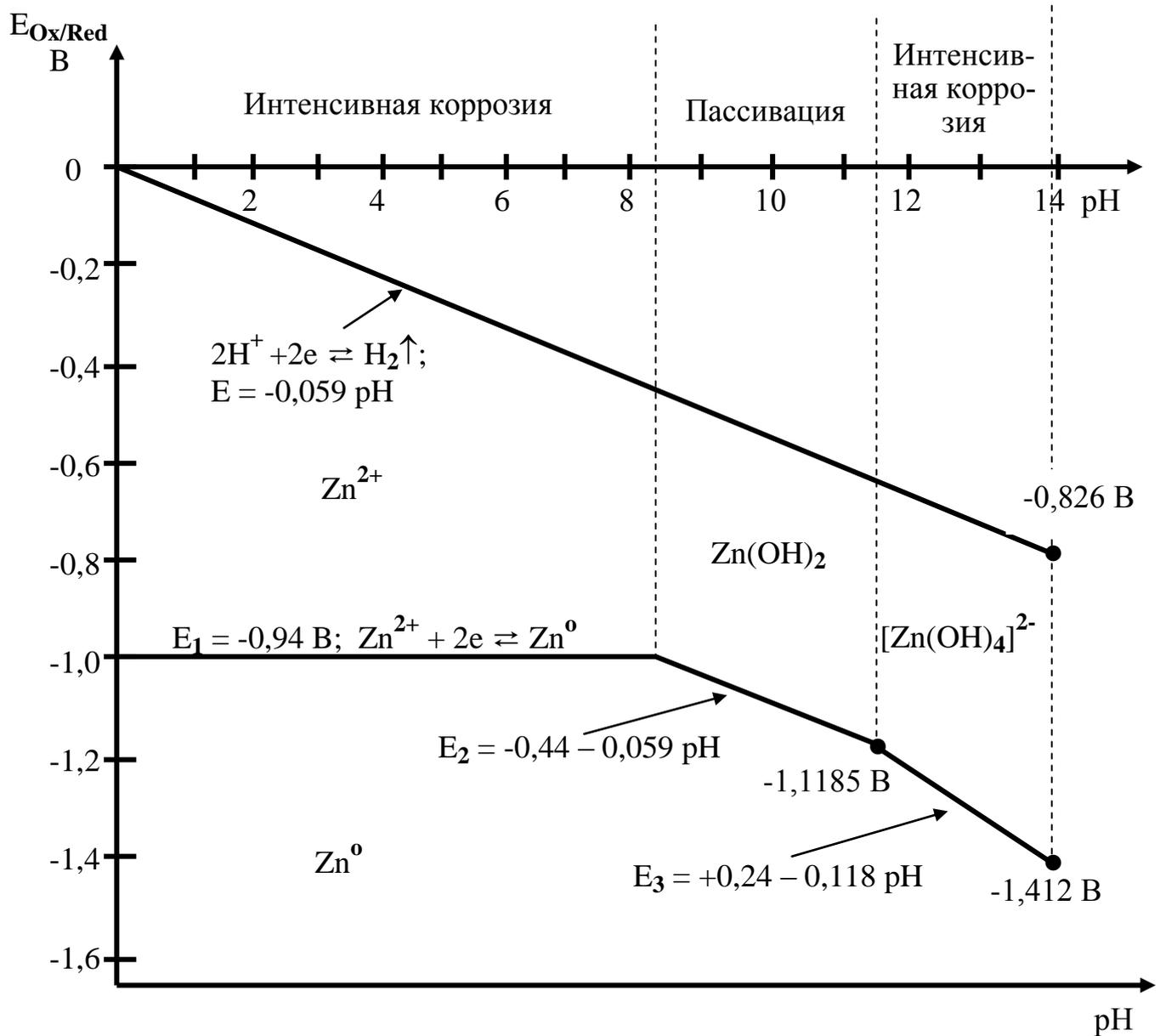
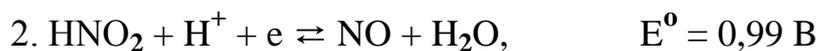


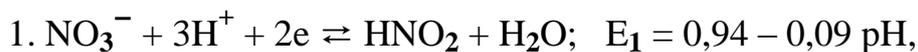
Рис.16. Диаграмма $E_{Ox/Red}$ -pH для цинка

Задача № 3. Для следующих полуреакций:



построить диаграмму $E_{Ox/Red}$ -pH. Показать, что в кислой среде азотистая кислота диспропорционирует. Показать, что выше определенного значения pH (какого?) при обычной температуре реакция диспропорционирования практически не имеет места.

Решение. Для обеих полуреакций на диаграмме (рис.17) проводим прямые $E_{Ox/Red}$ -pH, уравнения которых следующие:



считая, что $[\text{NO}_3^-] = 1$ моль/л и $[\text{HNO}_2] = 1$ моль/л.



считая, что $[\text{HNO}_2] = 1$ моль/л.

Выше прямой 1 имеется окисленная форма NO_3^- первой системы, ниже прямой 1 – ее восстановленная форма HNO_2 .

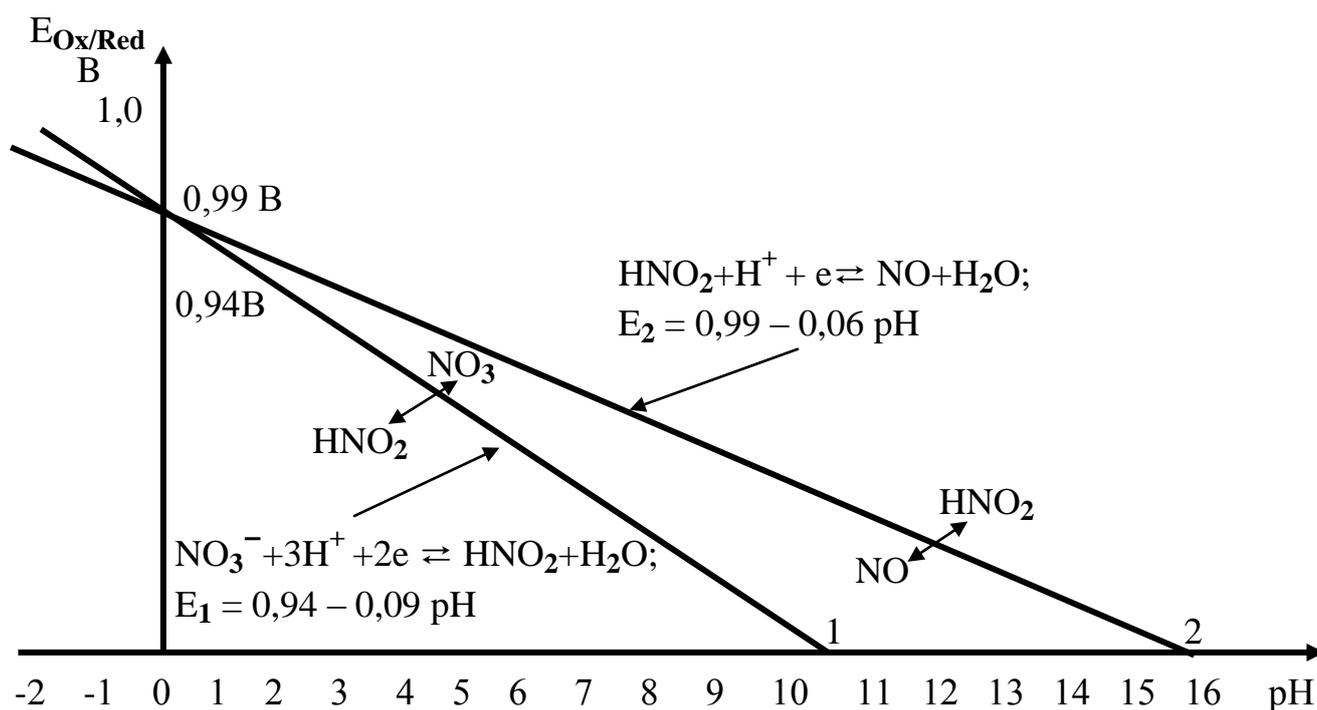


Рис.17. Диаграмма $E_{\text{Ox/Red}}$ -pH соединений азота

Выше прямой 2 имеется окисленная форма HNO_2 второй системы, а ниже прямой 2 – ее восстановленная форма NO .

На диаграмме (рис.18) видно, что единственной областью существования HNO_2 является область между прямыми 1 и 2 при $\text{pH} < -1,66$. Следует отметить, что значения pH ниже -1,66 не существуют.

При $\text{pH} > -1,66$ NO_3^- восстанавливается непосредственно в NO , поэтому этот процесс выражается третьей полуреакцией:



в которой зависимость $E_{\text{Ox/Red}}$ от pH выражается уравнением:

$$E_3 = 0,96 - 0,08 \text{ pH}.$$

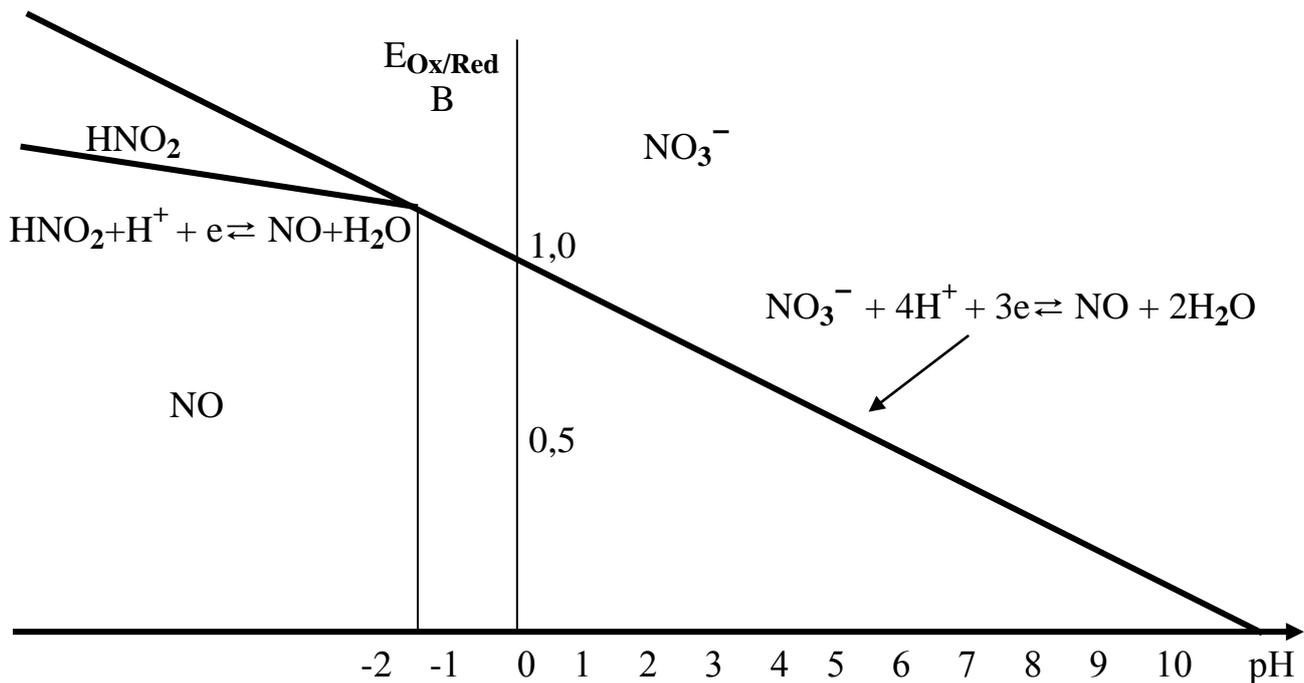


Рис.18. Диаграмма $E_{\text{Ox/Red}}$ -pH соединений азота

Задача № 4. Согласно нижеприведенной (рис.19) диаграмме $E_{\text{Ox/Red}}$ -pH для хлора в воде (при обычных температурах, концентрациях всех участвующих веществ, равных 1 моль/л, и давлении газа, равном 10^5 Па) найти уравнения каждой прямой и соответствующие каждой прямой полуреакции. Объяснить, почему прямые лимитированы определенными сегментами.

Решение. Рассмотрим последовательно следующие полуреакции:



$$E_1 = E^0 + 0,06 \lg [\text{HClO}] [\text{H}^+]; E_1 = 1,63 - 0,06 \text{ pH}.$$



$$E_2 = 1,36 + 0,06 \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}; E_2 = 1,36 \text{ В, не зависит от pH}.$$

Прямые 1 и 2 (рис. 19) пересекутся при $1,63 - 0,06 \text{ pH} = 1,36$, откуда $\text{pH} = 4,5$.

При $\text{pH} > 4,5$ равновесие 1 не существует, так как хлор не может существовать в растворе, он подвергается диспропорционированию:

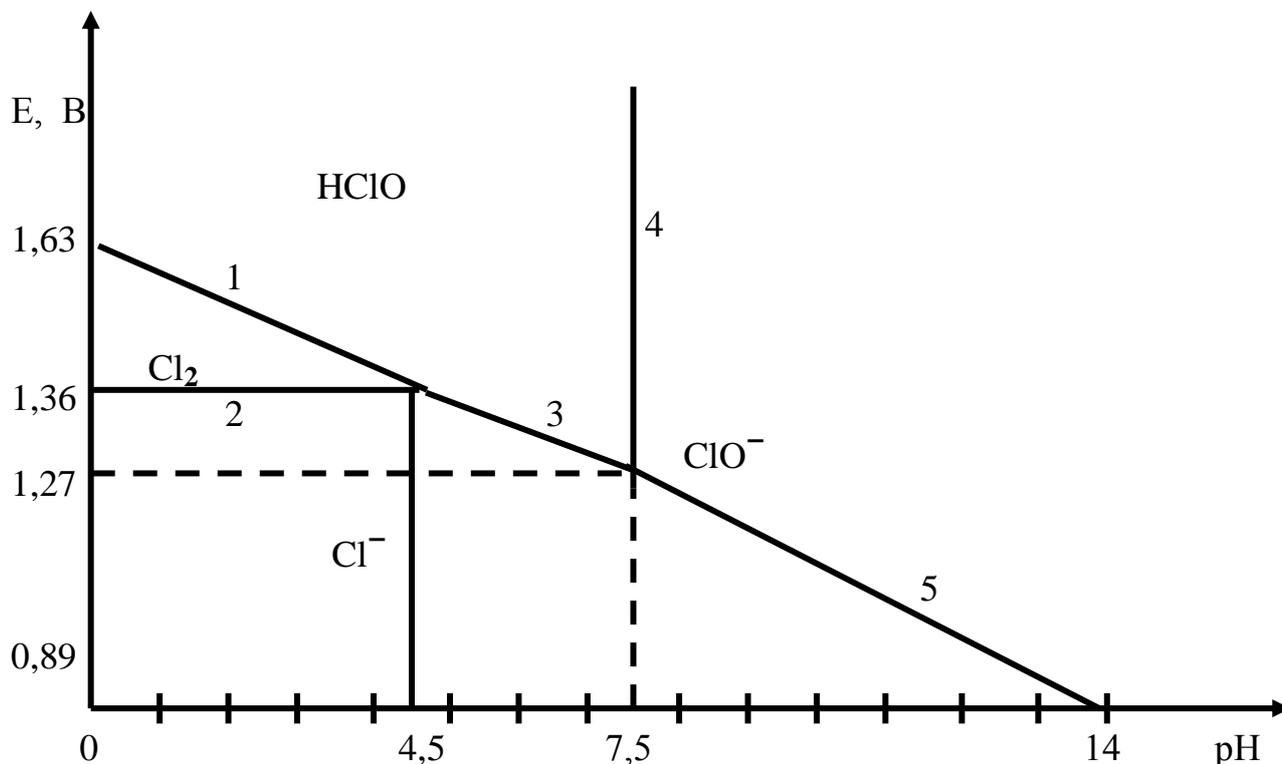
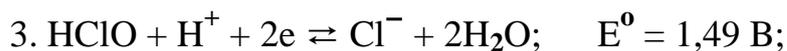


Рис.19. Диаграмма $E_{\text{Ox/Red}}$ - pH для хлора в воде

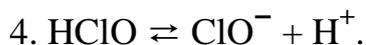
Третье равновесие дает прямой переход от HClO к Cl^- :



$$E_3 = 1,49 + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]};$$

$$E_3 = 1,49 - 0,03 \text{ pH}.$$

Прямая, выражающая третье равновесие, лимитирована отрезком, так как HClO существует лишь до $\text{pH} = 7,5$ (при $\text{pH} = 7,5$ концентрации HClO и ClO^- становятся равными).

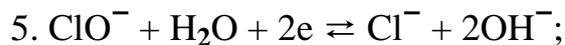


Это равновесие диссоциации кислоты не зависит от редокс-потенциала, поэтому оно представлено отрезком прямой, параллельным оси ординат: $\text{pH} = 7,5$.

Пересечение прямых 4 и 3 дает точку, потенциал которой

$$E = 1,49 - 0,03 \cdot 7,5 = 1,265 \text{ В.}$$

При $\text{pH} > 7,5$ существует равновесие 5:



$$E_5 = 0,89 \text{ В при } \text{pH} = 14.$$

$$\begin{aligned} E_5 &= E^0 + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^2} = E^0 + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{(10^{-14})^2} = \\ &= E^0 - 0,06 \text{ pH} + 0,84; E^0 + 0,84 = E^{10}. \end{aligned}$$

$$E_5 = E^{10} - 0,06 \text{ pH.}$$

E^{10} определяем, зная, что $E_5 = 0,89 \text{ В}$ при $\text{pH} = 14$:

$$E^{10} = E_5 + 0,06 \cdot 14 = 0,89 + 0,84 = 1,73;$$

$$E_5 = 1,73 - 0,06 \text{ pH.}$$

Все эти прямые, выражающие соответствующие равновесия, лимитированы отрезками, так как при определенных значениях pH один из составных компонентов равновесия не может существовать.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1983. – 719 с.
2. Курс общей химии / Под ред. Н.В.Коровина. – М.: Высш. шк., 1981. – 431 с.
3. Авдеенко А.П. Химия и неорганическая химия: Справоч. пособие к лекционному курсу. – Ч.1. – Киев: ИСИО, 1993. – 235 с.
4. Поляков О.Є. Посібник-довідник до лекційних курсів “Хімія” і “Неорганічна хімія”. – Ч.2. – Київ: ІСДО, 1994. – 172 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Термины, условные обозначения	3
Числовые значения некоторых констант	9
Перевод единиц разных систем в единицы СИ	9
Преобразование некоторых кратных и дольных единиц	10
Греческий алфавит	10
Таблица растворимости некоторых солей и оснований.	10
1. Основные классы неорганических соединений	12
2. Основные понятия и законы химии. Расчеты по химической формуле, уравнению химической реакции и по газовым законам	54
3. Эквивалент. Эквивалентная масса. Закон эквивалентов	69
4. Строение атома. Периодический закон	73
5. Химическая связь	78
6. Термохимические и термодинамические расчеты	83
7. Химическая кинетика и химическое равновесие	92
8. Концентрация растворов. Растворы неэлектролитов. Растворимость	101
9. Электролитическая диссоциация	115
10. Водородный показатель. Произведение растворимости. Гидролиз солей	123
11. Окислительно-восстановительные (ОВ) реакции	138
12. Химические источники постоянного тока. Электрохимические расчеты	142
13. Электролиз растворов и расплавов электролитов. Законы электролиза	152
14. Коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии	162
15. Химические свойства металлов	172
16. Обзор химических свойств d-металлов	179
17. Обзор свойств p-элементов	187
18. Закономерности изменения свойств бинарных соединений	195
19. Комплексные соединения	200

	Стр.
20. Элементы аналитической химии	208
21. Элементы органической химии. Полимерные материалы	215
22. Задачи повышенной трудности	228
22.1. Электролитическая диссоциация. Буферные растворы.	
Гидролиз	228
22.2. Произведение растворимости	240
22.3. Окислительно-восстановительные процессы. Коррозия	244
Список рекомендуемой литературы	253

Учебное издание

АВДЕЕНКО АНАТОЛИЙ ПЕТРОВИЧ
ЕВГРАФОВА НАТАЛЬЯ ИВАНОВНА

СБОРНИК ЗАДАЧ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

Редактор ХАХИНА НЕЛЛИ АЛЕКСАНДРОВНА

Подп. к печати

Формат 60x90/16

Ризограф. печать.

Усл. печ. л. 16,0 Уч.-изд. л. 11,63

Тираж 100 экз.

Зак. №

ДГМА. 84313, Краматорск, ул.Шкадинова, 72