

К. К. Власенко, А. Я. Дупал, С. Н. Соловьёв

**ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ ПО
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ
ЧАСТЬ I ТЕМАТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ**

Москва 2015

Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

К. К. Власенко, А. Я. Дупал, С. Н. Соловьёв

**ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ ПО ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ЧАСТЬ I ТЕМАТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ**

Допущено Учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям

Москва

2015

УДК 546 (075)

ББК 24.1я7

В58

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой
неорганической и аналитической химии Московской
сельско-хозяйственной академии им. К. А. Тимирязева

С. Н. Смарыгин

Доктор химических наук, профессор кафедры физической химии
Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

А. В. Вишняков

Власенко К.К./Учебное пособие в 2-х частях /К.К.Власенко,
В58 А.Я.Дупал, С.Н.Соловьев. Домашние задания по общей и
неорганической химии: Часть I. Тематические задания – М : РХТУ
им. Д.И.Менделеева, 2015 – 181 с.
ISBN 978-5-7237-1325-3
ISBN 978-5-7237-1326-0(4.1)

В пособии приведены домашние задания по курсу «Общая и неорганическая химия», систематизированные по основным темам дисциплины; подробно разобран один вариант задания в каждой теме.

Пособие предназначено студентам 1-го курса РХТУ им. Д.И.Менделеева, может быть использовано при работе с учащимися школ с углубленным изучением химии.

УДК 546 (075)

ББК 24.1я7

ISBN 978-5-7237-1326-0(4.1)
ISBN 978-5-7237-1325-3

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2015
© Власенко К. К., Дупал А. Я.,
Соловьёв С. Н., 2015

ВВЕДЕНИЕ

Эта рукопись является первой частью учебного пособия, призванного объединить домашние задания по курсам химии, читаемым студентам I курса РХТУ им. Д. И. Менделеева, а также задания к индивидуальной домашней работе и справочный материал по термодинамическим характеристикам веществ.

Первая часть содержит домашние задания по курсу «Общая и неорганическая химия». Для каждой темы домашних заданий составлено 5 вариантов по 6 заданий, один вариант заданий подробно разобран в качестве примера.

При написании пособия авторы, все являющиеся преподавателями РХТУ им. Д. И. Менделеева, основывались на опыте проведения занятий со студентами I курса РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Авторы с благодарностью воспримут замечания и пожелания, что позволит в дальнейшем улучшить содержание учебного пособия.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ

Пример 1. Определите абсолютную массу молекулы азота.

Решение. В одном моле содержится число Авогадро (N_A) частиц $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Молярная масса молекулярного азота (N_2) равна 28 г/моль. Тогда, абсолютная масса азота:

$$m_{\text{абс.}} = \frac{M(N_2)}{N_A} = \frac{28}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,65 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Пример 2. Сколько молекул, атомов и электронов содержится в 3 г этана?

Решение. Молекулярная масса этана (C_2H_6) равна 30 г/моль. Число моль этана:

$$n(C_2H_6) = \frac{m}{M} = \frac{3}{30} = 0,1 \text{ моль.}$$

$$\text{Количество молекул} = 0,1 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,02 \cdot 10^{22}.$$

Одна молекула этана содержит 8 атомов, следовательно, количество атомов будет равно:

$$6,02 \cdot 10^{22} \cdot 8 = 4,82 \cdot 10^{23}.$$

Наконец, найдём количество электронов. В атоме углерода 6 электронов, в атоме водорода 1 электрон. Значит в молекуле этана будет

$$2 \cdot 6 + 6 \cdot 1 = 18 \text{ электронов.}$$

Тогда в 3 г этана будет

$$6,02 \cdot 10^{22} \cdot 18 = 1,08 \cdot 10^{24} \text{ электронов.}$$

Пример 3. Вычислите при нормальных условиях (н.у.) плотность углекислого газа и его относительные плотности по водороду и воздуху.

Решение. Согласно закону Авогадро в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (Т, Р) содержится одинаковое количество молекул. Отсюда следует, что 1 моль молекул любого газа занимает одинаковый объём при одних и тех же условиях. При нормальных условиях ($T_0 = 273,15 \text{ К}$ и $P_0 = 101325 \text{ Па}$) этот объём равен 22,4 л.

Находим плотность CO_2 при н.у.

$$\rho = \frac{M}{V_M} = \frac{44}{22,4} = 1,96 \text{ г/л.}$$

Плотность по водороду

$$D_{\text{H}_2} = \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{44}{2} = 22.$$

Плотность по воздуху

$$D_{\text{возд.}} = \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{возд.})} = \frac{44}{29} = 1,5.$$

Средняя молярная масса воздуха вычислена исходя из того, что воздух состоит приблизительно из 4 объёмов азота и 1 объёма кислорода

$$M(\text{возд.}) = \frac{4 \cdot 28 + 1 \cdot 32}{4 + 1} \approx 29 \text{ г/моль.}$$

Пример 4. Определите мольный процентный состав газовой смеси, состоящей из оксида углерода(II) и оксида углерода(IV), если 7,7 г её при давлении 200 кПа и температуре 300 К занимает объём 3 л.

Решение. Из уравнения Менделеева–Клапейрона определяем среднюю молекулярную массу смеси. Пользуемся системой единиц СИ:

$$M = \frac{mRT}{P \cdot V} = \frac{7,7 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 300}{200 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 10^{-3}} = 0,032 \text{ кг/моль} = 32 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль}, M(\text{CO}) = 28 \text{ г/моль.}$$

Примем содержание CO_2 за x , тогда содержание CO в газовой смеси равно $(100 - x)$ мольных процента

$$\frac{x \cdot M(\text{CO}_2) + (100 - x) \cdot M(\text{CO})}{100} = 32,$$

$$\frac{x \cdot 44 + (100 - x) \cdot 28}{100} = 32,$$

$$x = 25$$

Следовательно, состав газовой смеси: 25 мол.% CO_2 и 75 мол.% CO .

Пример 5. Определите молекулярную формулу вещества, состоящего из 90,45 мас.% углерода и 9,55 мас.% водорода, если плотность паров этого вещества по кислороду равна 3,31.

Решение. Искомая формула C_xH_y . Пусть мы имеем 100 г этого вещества. Тогда $m(\text{H}) = 9,55$ г и $m(\text{C}) = 90,45$ г.

$$n(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{9,55}{1} = 9,55 \text{ моль},$$

$$n(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{90,45}{12} = 7,54 \text{ моль},$$

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 7,54 : 9,55 = 1 : 1,25 = 4 : 5.$$

Следовательно, простейшая формула вещества будет C_4H_5 .

$$M(\text{C}_4\text{H}_5) = 4 \cdot 12 + 5 \cdot 1 = 53 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = D_{\text{O}_2} \cdot M(\text{O}_2) = 3,31 \cdot 32 = 106 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = M(\text{C}_4\text{H}_5) = 106 : 53 = 2 : 1.$$

Тогда истинная формула соединения будет C_8H_{10} .

Пример 6. При полном сгорании навески органического вещества массой 6 г получено при н.у. 6,72 л CO_2 и 7,2 г H_2O . Определите

молекулярную формулу вещества, если в газообразном состоянии 1 л (приведено к н.у.) этого вещества имеет массу 2,68 г.

Решение. Вещество содержит углерод, водород и, возможно, кислород. Искомая формула $C_xH_yO_z$.

Находим содержание в навеске углерода:

$$n(C) = n(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V_M} = \frac{6,72}{22,4} = 0,3 \text{ моль,}$$

$$m(C) = n(C) \cdot M(C) = 0,3 \cdot 12 = 3,6 \text{ г.}$$

Находим содержание в навеске водорода:

$$n(H) = 2 \cdot n(H_2O) = 2 \cdot \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{2 \cdot 7,2}{18} = 0,8 \text{ моль,}$$

$$m(H) = n(H) \cdot M(H) = 0,8 \cdot 1 = 0,8 \text{ г.}$$

Находим содержание в навеске кислорода:

$$m(O) = m - m(C) - m(H) = 6 - 3,6 - 0,8 = 1,6 \text{ г,}$$

$$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{1,6}{16} = 0,1 \text{ моль.}$$

Определяем простейшую формулу

$$n(C) : n(H) : n(O) = 0,3 : 0,8 : 0,1 = 3 : 8 : 1,$$

$$C_3H_8O \quad M(C_3H_8O) = 3 \cdot 12 + 8 + 16 = 60 \text{ г/моль,}$$

$$M(C_xH_yO_z) = 2,68 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 60 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, истинная формула также будет C_3H_8O .

Вариант 1

1. Определите абсолютную массу молекулы кислорода.
($5,32 \cdot 10^{-23}$ г)

2. Сколько молекул, атомов и электронов содержится в 1 г воды?
($3,34 \cdot 10^{22}$; $1,00 \cdot 10^{23}$; $3,34 \cdot 10^{23}$)

3. Вычислите при нормальных условиях плотность кислорода и его относительные плотности по азоту и воздуху. (1,43 г/л; 1,14; 1,10)

4. Определите мольный процентный состав газовой смеси, состоящей из азота и кислорода, если 5 г её при давлении 100 кПа и температуре 250 К занимает объём 3,35 л. (75 % O_2 и 25 % N_2)

5. Соединение, состоящее из азота и углерода, содержит 53,8 мас.% азота. Относительная плотность его по воздуху равна 1,79. Определите молекулярную формулу соединения. (C_2N_2)

6. При сжати 0,48 г соединения, состоящего из азота и водорода, получено 0,54 г воды и 336 мл (н.у.) азота. Масса 1 л (н.у.) паров этого соединения составляет 1,492 г. Определите молекулярную формулу соединения. (N_2H_4)

Вариант 2

1. Какой объём при н.у. занимает $3,01 \cdot 10^{22}$ молекул монооксида углерода? (1,12 л)

2. Сколько молекул, атомов и электронов содержится в 11 г диоксида углерода? ($1,51 \cdot 10^{23}$; $4,52 \cdot 10^{23}$; $3,31 \cdot 10^{24}$)

3. Вычислите при нормальных условиях плотность монооксида углерода и его относительные плотности по водороду и азоту. (1,25 г/л; 14; 1)

4. Определите мольный процентный состав газовой смеси, состоящей из метана и этана, если 20 г её при давлении 150 кПа и температуре 275 К занимает объём 10,88 л. (14,3 % CH_4 ; 85,7 % C_2H_6)

5. Соединение, состоящее из углерода, водорода и кислорода, содержит 54,50 мас.% углерода и 36,34 мас.% кислорода. Относительная плотность его по водороду равна 44. Определите молекулярную формулу соединения. ($C_4H_8O_2$)

6. При сжигании 5,60 г углеводорода получено 7,20 г H_2O и 8,96 л CO_2 (объём измерен при н.у.). Масса 1 л (н.у.) углеводорода составляет 1,251 г. Определите молекулярную формулу соединения. (C_2H_4)

Вариант 3

1. Какой объём (при н.у.) занимают $9,03 \cdot 10^{23}$ молекул аммиака? (33,6 л)

2. Сколько молекул, сколько атомов и сколько электронов содержится в 0,02 моль аммиака? ($1,20 \cdot 10^{22}$; $4,82 \cdot 10^{22}$; $1,20 \cdot 10^{23}$)

3. Вычислите при нормальных условиях плотность аммиака и его относительные плотности по метану и воздуху. (0,759 г/л; 1,06; 0,586)

4. Определите мольный процентный состав газовой смеси, состоящей из пропана и бутана если 30 г её при давлении 100 кПа и температуре 300 К занимает объём 14,66 л (50% C_3H_8 ; 50% C_4H_{10})

5. Соединение углерода с водородом содержит 92,31 мас.% углерода. Относительная плотность его паров по воздуху равна 2,69. Определите молекулярную формулу соединения. (C_6H_6)

6. При сжигании 8,80 г альдегида образовалось 17,60 г CO_2 и 7,20 г H_2O . Плотность его паров при н.у. равна 1,96 г/л. Определите молекулярную формулу альдегида. (C_2H_4O)

Вариант 4

1. Определите абсолютную массу молекулы метана. ($2,66 \cdot 10^{-23}$ г)
2. Сколько молекул, сколько атомов и сколько электронов содержится при нормальных условиях в 1 л метана? ($2,69 \cdot 10^{22}$; $1,34 \cdot 10^{23}$; $2,69 \cdot 10^{23}$)
3. Вычислите при нормальных условиях плотность метана и его относительные плотности по водороду и хлору. (0,714 г/л; 8; 0,225)
4. Определите мольный процентный состав газовой смеси, состоящей из хлора и кислорода, если 10 г её при давлении 50 кПа и температуре 300 К занимает объём 11,08 л. (33,3% Cl_2 и 66,7% O_2)
5. Соединение, состоящее из углерода и водорода, содержит 80 мас.% углерода. Относительная плотность его по кислороду равна 0,9375. Определите молекулярную формулу соединения. (C_2H_6)
6. При сгорании 4,8 г органического соединения образовалось 3,36 л (н.у.) CO_2 и 5,4 г H_2O . Относительная плотность паров этого вещества по метану равна 2. Определите молекулярную формулу соединения. (CH_4O)

Вариант 5

1. Какой объём занимают при н.у. $3,01 \cdot 10^{24}$ молекул этилена? (112 л)
2. Сколько молекул, сколько атомов и сколько протонов содержится в 2,8 г этилена? ($6,02 \cdot 10^{22}$; $3,61 \cdot 10^{23}$; $9,63 \cdot 10^{23}$)
3. Вычислите при нормальных условиях плотность этилена и его относительные плотности по водороду и кислороду. (1,25 г/л; 14; 0,875)
4. Определите мольный процентный состав газовой смеси, состоящей из метана и водорода, если 5 г её при давлении 120 кПа и температуре 200 К занимает объём 12,59 л. (25% CH_4 и 75% H_2)

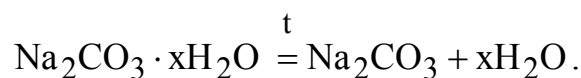
5. Соединение содержит 24,24 мас.% углерода, 71,72 мас.% хлора и 4,04 мас.% водорода. Относительная плотность соединения по воздуху равна 3,414. Определите молекулярную формулу соединения. ($C_2Cl_2H_4$)

6. При сжигании 1,40 г соединения образовалось 2,24 л (н.у.) CO_2 и 1,80 г H_2O . Плотность этого соединения при н.у. составляет 1,875 г/л. Определите молекулярную формулу соединения. (C_3H_6)

2. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Пример 1. Определите формулу кристаллогидрата карбоната натрия, если после обезвоживания его масса уменьшилась на 62,9 %.

Решение. При обезвоживании протекает процесс:



Пусть масса кристаллогидрата 100 г, тогда остаётся 37,1 г Na_2CO_3 и испарится 62,9 г H_2O .

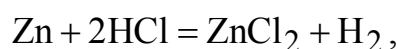
$$n(Na_2CO_3) = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3)} = \frac{37,1}{106} = 0,35 \text{ моль},$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{62,9}{18} = 3,50 \text{ моль}.$$

Формула кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Пример 2. Определите при 20 °С и давлении 100 кПа объём водорода, выделяющегося при взаимодействии 10 г цинка с избытком соляной кислоты.

Решение.



$$n(\text{H}_2) = n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{10}{65} = 0,154 \text{ моль} .$$

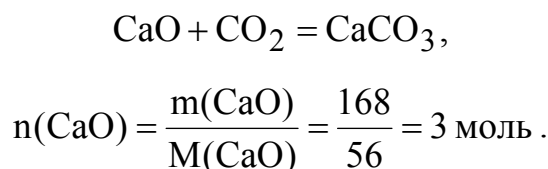
Используя уравнение Менделеева–Клапейрона найдём объём водорода:

$$PV = nRT ,$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,154 \cdot 8,31 \cdot (273 + 20)}{100 \cdot 10^3} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 3,75 \text{ л} .$$

Пример 3. Сколько молей соли образуется при взаимодействии 4 моль углекислого газа и 168 г оксида кальция?

Решение.



По уравнению реакции 1 моль CaO реагирует с 1 моль CO₂, и в результате получается 1 моль соли. Очевидно, что углекислый газ взят в избытке, расчёт будем вести по веществу в недостатке, т.е. по оксиду кальция.

$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaO}) = 3 \text{ моль} .$$

Пример 4. Сколько килограммов цинка можно получить из 100 кг минерала сфалерита (ZnS), имеющего 40 мас.% не содержащих цинк примесей.

Решение. Содержание ZnS в минерале будет 60 мас.%.

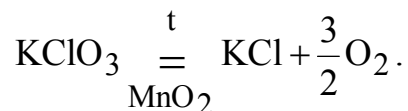
$$m(\text{ZnS}) = \frac{\omega \cdot m(\text{минерал})}{100 \%} = 60 \text{ кг} .$$

Из 1 моля ZnS можно получить 1 моль Zn.

$$n(\text{Zn}) = n(\text{ZnS}) = \frac{m(\text{ZnS})}{M(\text{ZnS})} = \frac{60 \cdot 10^3}{97} = 618,6 \text{ моль} ,$$

$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = 618,6 \cdot 65 = 40206 \text{ г} = 40,2 \text{ кг}.$$

Пример 5. Сколько граммов бертолетовой соли (KClO_3) надо взять для получения 1 л (объём при н.у.) кислорода, если выход реакции составляет 75 % от теоретически возможного?



Решение. Если бы выход был 100 % (теоретически возможный), то было бы получено

$$1 \cdot \frac{100}{75} = 1,33 \text{ л},$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{V}{V_0} = \frac{1,33}{22,4} = 0,0594 \text{ моль}.$$

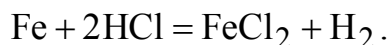
По реакции 1 моль KClO_3 даёт 1,5 моля кислорода.

$$n(\text{KClO}_3) = \frac{0,0594}{1,5} = 0,0396 \text{ моль},$$

$$m(\text{KClO}_3) = n(\text{KClO}_3) \cdot M(\text{KClO}_3) = 0,0396 \cdot 122,5 = 4,85 \text{ г}.$$

Пример 6. Определите состав смеси алюминия и железа, если при действии избытка соляной кислоты на 16 г смеси выделилось 9,6 л водорода (объём при н.у.).

Решение. Составим уравнения протекающих реакций



Примем за x массу алюминия в смеси, тогда масса железа составит $(16-x)$. В соответствии с уравнениями реакций выразим объём выделяющегося водорода. По первой реакции:

$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_0 = n(\text{Al}) \cdot 1,5 \cdot V_0 = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} \cdot 1,5 \cdot V_0 = \frac{x}{27} \cdot 1,5 \cdot 22,4 = 1,244 \cdot x.$$

По второй реакции:

$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_0 = n(\text{Fe}) \cdot V_0 = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} \cdot V_0 = \frac{16-x}{56} \cdot 22,4 = 6,400 - 0,400 \cdot x.$$

Суммарный объём выделившегося водорода равен 9,6 л.

$$1,244x + 6,400 - 0,400x = 9,6 \text{ л},$$

$$x = 3,79.$$

Масса алюминия 3,79 г, масса железа 12,21 г.

Вариант 1

1. Определите формулу кристаллогидрата, если после обезвоживания 20,30 г его осталось 9,50 г $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
2. Определите при 25 °С и 68 кПа объём водорода, выделяющегося при взаимодействии 10 г магния с избытком соляной кислоты. (15,2 л)
3. Сколько граммов оксида серы образуется при взаимодействии 5 моль кислорода и 200 г серы? (320 г)
4. Сколько килограммов кадмия можно получить из 100 кг гринокита (CdS), имеющего 30 мас.% не содержащих кадмий примесей? (54,4 кг)
5. Сколько молей оксида серы(IV) можно получить из 1029 г пирита (FeS_2), если выход по реакции составляет 70 % от теоретически возможного? (12,00 моль)
6. Определите состав сплава магния и алюминия, если при действии избытка соляной кислоты на 1 г сплава выделилось 1,2 л водорода (объём измерен при н.у.). (0,143 г Mg ; 0,857 г Al)

Вариант 2

1. Определите формулу кристаллогидрата сульфата никеля, если после обезвоживания его масса уменьшилась на 44,8 %. ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

2. Определите при 15 °С и давлении 115 кПа объём водорода, выделяющегося при взаимодействии 1 г железа с избытком раствора серной кислоты. (0,372 л)

3. Сколько молей оксида алюминия может быть получено при взаимодействии 54 г алюминия и 54 г кислорода? (0,1 моль)

4. Сколько килограммов железа можно получить из 200 кг пирита (FeS_2), имеющего 20 мас.% не содержащих железо примесей? (74,7 кг)

5. Сколько молей оксида углерода(IV) можно получить из 1067 г карбоната кальция, если выход по реакции составляет 75 % от теоретически возможного? (8,00 моль)

6. Определите состав смеси магния, цинка и меди, если при действии избытка разбавленного раствора серной кислоты на 10 г сплава выделилось 3,14 л водорода (объём измерен при н.у.), а масса нерастворившегося остатка составила 5 г. (2,41 г Mg).

Вариант 3

1. Определите формулу кристаллогидрата сульфата меди, если в результате обезвоживания 12,5 г его получено 4,5 г воды. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

2. Сколько граммов железа надо привести в соприкосновение с избытком раствора серной кислоты, чтобы при 22 °С и давлении 100 кПа выделилось 5 л газа? (11,4 г)

3. Сколько граммов гидроксида натрия образуется при взаимодействии 222 г гидроксида кальция и 212 г карбоната натрия? (160 г)

4. Сколько килограммов меди можно получить из 200 кг халькопирита (CuFeS_2), имеющего 15 мас.% не содержащих медь примесей? (59,1 кг)

5. Сколько молей сульфата алюминия можно получить из 480 г оксида алюминия, если выход по реакции составляет 85 % от теоретически возможного? (4,00 моль)

6. Определите состав смеси цинка и железа, если после обработки 5 г смеси избытком хлора масса стала больше в 2,5 раза. (2,48 г Zn ; 2,52 г Fe)

Вариант 4

1. Определите формулу кристаллогидрата бромата неодима, если после обезвоживания его масса уменьшилась на 23,48 %. ($\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

2. Сколько граммов магния надо привести в соприкосновение с избытком соляной кислоты, чтобы при 30 °С и давлении 105 кПа выделилось 3 л газа? (3,00 г)

3. Сколько граммов хлорида железа может быть получено из 2,8 г железа и 2,24 л (объём измерен при н.у.) хлора? (8,13 г)

4. Сколько килограммов хрома можно получить из 150 кг хромистого железняка $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, имеющего 30 мас.% не содержащих хром примесей? (48,7 кг)

5. Сколько граммов FeS_2 надо взять для получения 1 л (объём измерен при н.у.) оксида серы(IV), если выход реакции составляет 90 % от теоретически возможного? (2,98 г)

6. При обработке 5 г смеси алюминия и цинка избытком разбавленной серной кислоты выделилось 4,48 л водорода (объём измерен при н.у.). Определите состав смеси в мас.%. (Al 61,3 %; Zn 38,7 %)

Вариант 5

1. Определите формулу кристаллогидрата, если после обезвоживания 4,74 г его осталось 2,58 г $KAl(SO_4)_2 \cdot (KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$

2. Определите при 20 °С и 80 кПа объём водорода, выделяющегося при взаимодействии 5,4 г алюминия с избытком соляной кислоты. (9,13 л)

3. Какое количество вещества хлорида меди можно получить имея в распоряжении 6,4 г меди и 3,36 л (н.у.) хлора? (13,5 г)

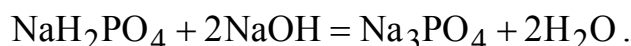
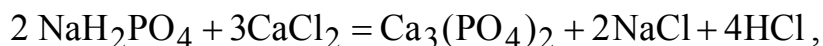
4. Сколько килограммов вольфрама можно получить из 150 кг шеелита ($CaWO_4$), имеющего 20 мас.% примесей, не содержащих вольфрам. (75,6 кг)

5. Из 672 л водорода было получено 336 л аммиака (все объёмы измерены при н.у.). Определите выход аммиака в процентах от теоретически возможного. (75 %)

6. При прокаливании 2 г смеси карбонатов бария и кальция образовалось 300 мл (объём измерен при н.у.) углекислого газа. Определите содержание карбонатов в смеси. (0,658 г $CaCO_3$; 1,342 г $BaCO_3$)

3. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Пример 1. Вычислите молярную массу эквивалента NaH_2PO_4 в реакциях:



Решение. Эквивалент – это реальная или условная частица вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода (или одному любому однозарядному иону, например,

ОН⁻, Cl⁻, K⁺ и т.д.), а в данной окислительно-восстановительной реакции эквивалентна одному электрону.

Обозначение эквивалента вещества X

$$f_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot X,$$

где $f_{\text{ЭКВ}}(X)$ – фактор эквивалентности

$$0 < f_{\text{ЭКВ}}(X) \leq 1.$$

Для обменной реакции фактор эквивалентности – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному однозарядному иону.

$$f_{\text{ЭКВ}}(X) = \frac{1}{a},$$

где a – число однозарядных ионов, которое обменивает (или присоединяет, или замещает) одна молекула вещества X.

Обе имеющиеся в задании реакции кислотно-основные, обменные. В первой реакции в молекуле NaH₂PO₄ один ион натрия и два иона водорода замещаются на ионы кальция. Следовательно, $f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{3}$. Во второй реакции два иона водорода замещаются на два иона натрия и, следовательно, $f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{2}$.

Молекулярная масса эквивалента вещества (X) – это масса одного моль эквивалентов, и она связана с молярной массой вещества очевидным соотношением:

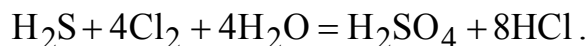
$$M_{\text{ЭКВ}}(X) = f_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot M(X).$$

Молярная масса NaH₂PO₄ равна 120 г/моль.

Для первой реакции $M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = \frac{1}{3} \cdot 120 = 40$ г/моль.

Для второй реакции $M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 120 = 60 \text{ г/моль}$.

Пример 2. Вычислите молярную массу эквивалента и молярный объём (при н.у.) эквивалента H_2S и Cl_2 в следующей реакции:



Решение. Эта реакция – окислительно-восстановительная, H_2S – восстановитель, а Cl_2 – окислитель.

Для окислительно-восстановительной реакции фактор эквивалентности – это число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному электрону.

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{X}) = \frac{1}{b},$$

где b – число принятых (или отданных) электронов одной молекулой вещества X .

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{X}) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{X}) \cdot M(\text{X}).$$

Молярный объём эквивалента (в случае газообразного вещества) может быть найден аналогично:

$$V_{\text{ЭКВ}}(\text{X}) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{X}) \cdot V_{\text{М}} = f_{\text{ЭКВ}}(\text{X}) \cdot 22,4 \text{ л (если н.у.)}.$$

В реакции сероводород превращается в серную кислоту, при этом степень окисления серы изменяется с (-2) до $(+6)$, т.е. сера отдает восемь электронов. Хлор принимает электроны и меняет свою степень окисления с 0 до (-1) . Один атом хлора принимает один электрон, но молекула хлора состоит из двух атомов, значит, молекула Cl_2 принимает два электрона.

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{8},$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2},$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{8} \cdot 34 = 4,25 \text{ г/моль},$$

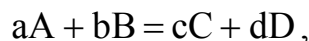
$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} \cdot 71 = 35,5 \text{ г/моль},$$

$$\left. \begin{aligned} V_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) &= \frac{1}{8} \cdot 22,4 = 2,8 \text{ л/моль} \\ V_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) &= \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль} \end{aligned} \right\} \text{при н.у.}$$

Пример 3. На нейтрализацию 4,5 г кислоты необходимо 4 г гидроксида натрия. Определите молярную массу эквивалента кислоты.

Решение. В соответствии с законом эквивалентов вещества вступают в реакцию и в результате реакции получают в эквивалентных количествах, т.е. количество вещества эквивалентов всех веществ одинаково.

Так, для реакции



$$n_{\text{ЭКВ}}(A) = n_{\text{ЭКВ}}(B) = n_{\text{ЭКВ}}(C) = n_{\text{ЭКВ}}(D).$$

Заметим, что стехиометрические коэффициенты a , b , c и d в законе эквивалентов не представлены. Поэтому решать задачу с использованием закона эквивалентов можно, предварительно не устанавливая коэффициентов в уравнении и тем самым экономя время.

Выразим количество вещества эквивалентов через массы

$$n_{\text{ЭКВ}}(X) = \frac{m(X)}{M_{\text{ЭКВ}}(X)}.$$

Тогда для рассматриваемой реакции

$$\frac{m(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(A)} = \frac{m(B)}{M_{\text{ЭКВ}}(B)} = \frac{m(C)}{M_{\text{ЭКВ}}(C)} = \frac{m(D)}{M_{\text{ЭКВ}}(D)}$$

или

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(B)}.$$

Массы реагирующих друг с другом веществ (или получающихся) пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Если реагирующие вещества газообразные, то

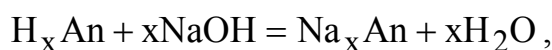
$$n_{\text{ЭКВ}}(X) = \frac{V(X)}{V_{\text{ЭКВ}}(X)}$$

и тогда

$$\frac{V(A)}{V(B)} = \frac{V_{\text{ЭКВ}}(A)}{V_{\text{ЭКВ}}(B)}.$$

Объёмы реагирующих друг с другом газообразных веществ (или получающихся в результате реакции) пропорциональны молярным объёмам их эквивалентов (естественно, что все объёмы должны быть приведены к одинаковым условиям, например, нормальным).

Вернёмся к задаче. Обозначим кислоту $H_x An$



$$\frac{m(H_x An)}{m(NaOH)} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(H_x An)}{M_{\text{ЭКВ}}(NaOH)},$$

$$\begin{aligned} M_{\text{ЭКВ}}(H_x An) &= \frac{m(H_x An)}{m(NaOH)} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(NaOH) = \frac{m(H_x An)}{m(NaOH)} \cdot f_{\text{ЭКВ}}(NaOH) \cdot M(NaOH) = \\ &= \frac{4,5}{4} \cdot 1 \cdot 40 = 45 \text{ г/(моль экв)}. \end{aligned}$$

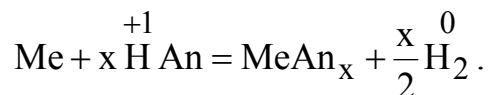
Пример 4. Определите молярную массу эквивалента металла, если 0,45 г его вытесняют из кислоты 631,7 мл водорода, измеренного при температуре 300 К и давлении 98,7 кПа. Найдите молярную массу эквивалента оксида и гидроксида этого металла и установите, какой это металл.

Решение. Приведём объём водорода к н.у.:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1},$$

$$V_0 = \frac{P_1 V_1}{T_1} \cdot \frac{T_0}{P_0} = \frac{98,7 \cdot 10^3 \cdot 631,7 \cdot 10^{-6}}{300} \cdot \frac{273}{101,325 \cdot 10^3} = 560 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 560 \text{ мл}.$$

Напишем уравнение реакции:



Задачу решаем по закону эквивалентов:

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{HAn}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{MeAn}_x) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2),$$

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2).$$

Реакция окислительно-восстановительная, молекула водорода в результате этой реакции получила $2\bar{e}$, так как в состав молекулы входят два атома, каждый из которых принял один электрон. Фактор эквивалентности водорода:

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2) = \frac{1}{2},$$

$$V_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2) \cdot V_0 = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л (н.у.)},$$

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2)} = \frac{560}{11200} = 0,050 \text{ моль},$$

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) = 0,050 \text{ моль}.$$

Найдём молярную массу эквивалента металла.

$$n_{\text{ЭКВ}} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}}},$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me})}{n_{\text{ЭКВ}}(\text{Me})} = \frac{0,45}{0,05} = 9 \text{ г/моль}.$$

Найдём молярную массу эквивалента оксида и гидроксида этого металла.

В соответствии с законом эквивалентов молярная масса эквивалентов бинарного соединения (оксида, гидроксида, сульфида, хлорида и т.д.) может быть найдена как сумма молярных масс эквивалентов составляющих это соединение атомов (ионов).

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}_x\text{O}_y) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}),$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}) = \frac{1}{2} M(\text{O}) = \frac{1}{2} \cdot 16 = 8 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}_2) = \frac{1}{4} M(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \cdot 32 = 8 \text{ г/моль},$$

поскольку при образовании оксида из простых веществ атом кислорода принимает 2 электрона, а молекула, соответственно, 4 электрона.

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}_2) = 8 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}_x\text{O}_y) = 9 + 8 = 17 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалентов более сложных веществ (например, гидроксидов и солей кислородсодержащих кислот) может быть найдена как сумма молярных масс эквивалентов составляющих:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}(\text{OH})_x) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{OH}^-),$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{MeAn}_x) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{An}),$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}(\text{OH})_x) = 9 + 17 = 26 \text{ г/моль}.$$

Наконец, установим, какой это металл, молярная масса эквивалента которого равна 9 г/моль. Для этого надо знать массу 1 моля атомов этого металла.

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) \cdot M(\text{Me}),$$

$$M(\text{Me}) = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me})}{f_{\text{ЭКВ}}(\text{Me})}.$$

$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Me})$ может быть равен 1 (если металл одновалентный), $\frac{1}{2}$ (если металл двухвалентный), $\frac{1}{3}$ (если металл трёхвалентный), $\frac{1}{4}$ (если металл четырёхвалентный). Тогда молярная масса будет, соответственно, равна 9, 18, 27, 36 г/моль.

Проанализируем эти значения.

$M(\text{Me}) = 9$ г/моль – подходит для бериллия, но бериллий – двухвалентный металл, значит – не бериллий.

$M(\text{Me}) = 18$ г/моль – ближе всех фтор, но это не металл, значит не подходит.

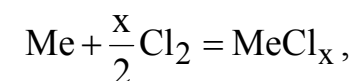
$M(\text{Me}) = 27$ г/моль – алюминий подходит, к тому же он трёхвалентный.

$M(\text{Me}) = 36$ г/моль – ближе всех хлор, но это не металл, значит, не подходит.

Ответ: искомый металл – алюминий.

Пример 5. Хлорид металла содержит 36 мас.% металла. Определите молярную массу эквивалента металла, бромида металла и установите, какой это металл.

Решение. Пусть масса хлорида металла равна 100 г. Тогда содержание металла будет 36 г, а хлора – 64 г. Количество вещества эквивалентов хлора и металла в соединении должно быть равно в соответствии с законом эквивалентов. Можно представить, что хлорид был получен по реакции



$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2),$$

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) = \frac{m_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2)}{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2)} = \frac{64}{\frac{1}{2} \cdot 71} = 1,80 \text{ моль}.$$

Заметим, что

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} \cdot 71 = 35,5 \text{ г/моль} = M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}) = 1 \cdot 35,5 = 35,5 \text{ г/моль}.$$

Найдём массу эквивалента металла $M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me})$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me})}{n_{\text{ЭКВ}}(\text{Me})} = \frac{36}{1,8} = 20,0 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{MeBr}_x) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{Br}) = 20 + 80 = 100 \text{ г/моль}.$$

Установим, какой это металл.

Если металл одновалентный $M(\text{Me}) = 20 \text{ г/моль}$ – нет такого.

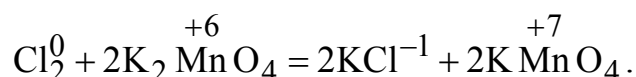
Если металл двухвалентный $M(\text{Me}) = 40 \text{ г/моль}$ – это кальций.

Если металл трёхвалентный $M(\text{Me}) = 60 \text{ г/моль}$ – нет такого.

Ответ: искомый металл – кальций.

Пример 6. Определите объём хлора (при н.у.), необходимый для окисления 100 мл 0,1 н раствора K_2MnO_4 до KMnO_4 .

Решение. Напишем уравнение реакции



Хлор – окислитель.

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2}.$$

Манганат калия – восстановитель.

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{MnO}_4) = 1.$$

Хлор – газ, объём которого должен быть определён при н.у.

$$V(\text{Cl}_2) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) \cdot V_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2);$$

$$V_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) \cdot V_{\text{М}} = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

По закону эквивалентов

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{MnO}_4).$$

Манганат калия находится в растворе, даны объём и его нормальная концентрация.

Нормальная концентрация (нормальность), $C_{\text{Н}}$, показывает, сколько молей эквивалентов растворённого вещества (X) содержится в 1 л раствора.

$$C_{\text{Н}} = \frac{n_{\text{ЭКВ}}(\text{X})}{V_{\text{р-ра}}}.$$

Следовательно,

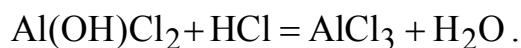
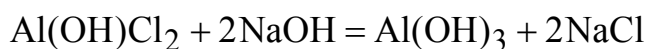
$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{MnO}_4) = C_{\text{Н}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 0,01 \text{ моль экв.}$$

В соответствии с определением нормальной концентрации объём из мл переведём в л.

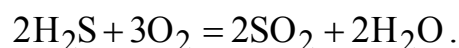
$$\text{Тогда } V(\text{Cl}_2) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) \cdot 11,2 = 0,01 \cdot 11,2 = 0,112 \text{ л}.$$

Вариант 1

1. Вычислите молярную массу эквивалента $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ в реакциях:



2. Вычислите молярную массу эквивалента и молярный объём эквивалента (при н.у.) H_2S и O_2 в следующей реакции:



3. На нейтрализацию 11,2 г гидроксида расходуется 9 г кислоты, молярная масса эквивалента которой равна 45 г/моль. Определите молярную массу эквивалента гидроксида. (56 г/моль)

4. Определите молярную массу эквивалента металла, если 0,6 г его вытесняют из кислоты 6,11 л водорода, измеренного при температуре 300 К и давлении 10,2 кПа. Найдите молярную массу эквивалента хлорида и гидрида этого металла и установите, какой это металл. (12 г/моль; 47,5 г/моль; 13 г/моль; магний)

5. Определите молярную массу эквивалента металла и бромида металла, если 3,24 г металла образует 3,48 г оксида. Установите, какой это металл. (108 г/моль; 188 г/моль; серебро)

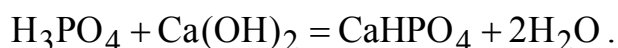
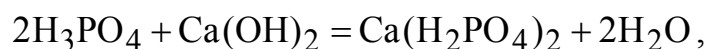
6. Для получения 224 см³ (при н.у.) кислорода по реакции

$$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{O}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$$

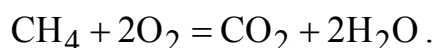
потребовалось 100 мл раствора окислителя и 200 мл раствора восстановителя. Определите нормальные концентрации растворов окислителя и восстановителя. (0,2 н; 0,1 н)

Вариант 2

1. Вычислите молярную массу эквивалента H_3PO_4 в реакциях:



2. Вычислите молярную массу эквивалента и молярный объём (при н.у.) эквивалента CH_4 и O_2 в следующей реакции:



3. Определите молярную массу эквивалента кислоты, если для нейтрализации 0,18 г её требуется 0,0925 г гидроксида кальция. (72 г/моль)

4. На восстановление 8 г оксида металла требуется 4,38 л водорода (объём измерен при температуре 290 К и давлении 110 кПа). Определите молярную массу эквивалента оксида металла, металла и установите, какой это металл. (20 г/моль; 12 г/моль; магний)

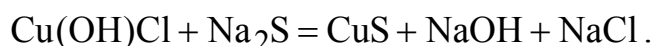
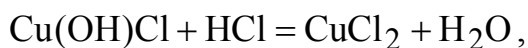
5. Неметалл образует с водородом соединение, содержащее 25 мас.% водорода. Определите молярную массу эквивалента неметалла и установите, какой это неметалл. (3 г/моль; углерод)

6. Определите нормальную концентрацию раствора KMnO_4 , если на полное взаимодействие с 0,5 г KI (в кислой среде) израсходовано 20 мл раствора KMnO_4 .

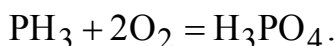


Вариант 3

1. Вычислите молярную массу эквивалента $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ в реакциях:



2. Вычислите молярную массу эквивалента и молярный объём (при н.у.) эквивалента PH_3 и O_2 в следующей реакции:



3. Для нейтрализации 5 г гидроксида металла необходимо 7,88 г кислоты, молярная масса эквивалента которой равна 63 г/моль. Определите молярную массу эквивалента гидроксида металла. (40 г/моль)

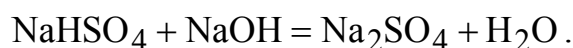
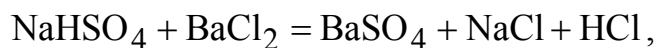
4. Определите молярную массу эквивалента металла, если известно, что 0,425 г его вытесняют из кислоты 256 мл водорода, измеренного при температуре 288 К и давлении 99,5 кПа. Найдите молярную массу эквивалента оксида и нитрата металла и установите, какой это металл. (20 г/моль; 28 г/моль; 82 г/моль; кальций)

5. Галогенид металла содержит 64,5 мас.% галогена, а оксид металла содержит 15,4 мас.% кислорода. Определите молярную массу эквивалента металла, галогена и установите, какой это металл и галоген. (44 г/моль; 80 г/моль; стронций; бром)

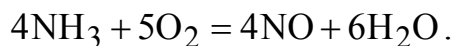
6. Для нейтрализации раствора, содержащего 0,294 г кислоты потребовалось 24,5 мл 0,2 н раствора щёлочи. Установите молярную массу эквивалента кислоты и её натриевой соли. (60 г/моль; 82 г/моль)

Вариант 4

1. Вычислите молярную массу эквивалента NaHSO_4 в реакциях:



2. Вычислите молярную массу эквивалента и молярный объём (при н.у.) эквивалента NH_3 и O_2 в реакции:

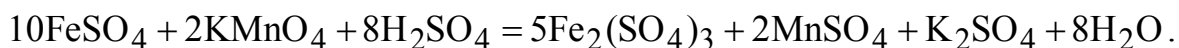


3. Определите молярную массу эквивалента $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, зная, что 6,2 г его прореагировало с 3,92 г кислоты, молярная масса эквивалента которой равна 49 г/моль. Чему равен фактор эквивалентности $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в этой реакции? (77,5 г/моль; $\frac{1}{4}$)

4. Определите молярную массу эквивалента металла, если 1,4 г его вытесняют из кислоты 625 мл водорода, измеренного при температуре 298 К и давлении 99 кПа. Найдите молярную массу эквивалента оксида и бромида этого металла и установите, какой это металл. (28 г/моль; 36 г/моль; 108 г/моль; железо)

5. Оксид металла содержит 47 мас.% кислорода. Определите молярную массу эквивалента металла, сульфида металла и установите, какой это металл. (9 г/моль; 25 г/моль; алюминий)

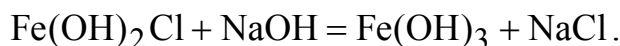
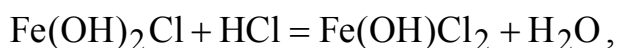
6. Сколько миллилитров 2 н раствора KMnO_4 пойдёт на окисление 30,4 г FeSO_4 в кислом растворе?



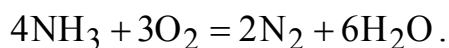
(100 мл)

Вариант 5

1. Вычислите молярную массу эквивалента $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ в реакциях:



2. Вычислите молярную массу эквивалента и молярный объём (при н.у.) эквивалента NH_3 и O_2 в реакции:



3. На нейтрализацию 12,6 г кислоты необходимо 17,1 г гидроксида бария. Определите молярную массу эквивалента кислоты. (63 г/моль)

4. На восстановление 5,2 г оксида металла требуется 0,64 л водорода (объём измерен при температуре 308 К и давлении 200 кПа). Определите молярную массу эквивалента оксида металла, металла и установите, какой это металл. (52 г/моль; 44 г/моль; стронций)

5. Оксид металла содержит 7,17 мас.% кислорода. Определите молярную массу эквивалента металла, установите, какой это металл, и напишите формулу его оксида. (103,5 г/моль; свинец; PbO)

6. Определите объём хлора (при н.у.), необходимый для окисления 200 мл 0,2 н раствора сульфита калия.



4. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Пример 1. Определите массовую концентрацию, мольную долю и мольное отношение, молярность и моляльность водного раствора серной кислоты, титр которого равен 0,659 г/мл, а плотность равна 1,375 г/мл.

Решение. Как видно из условия задачи, существует несколько способов выражения концентрации растворов.

а) Массовая доля компонента раствора (как правило, растворённого вещества) определяется как отношение массы данного компонента к массе всего раствора

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{раствора}}}.$$

б) Массовая процентная концентрация представляет собой массовую долю, умноженную на 100. Она показывает, сколько граммов растворённого вещества содержится в 100 г раствора.

в) Мольная доля компонента раствора (как правило, растворённого вещества) определяется как отношение количества вещества данного компонента к суммарному количеству вещества всех компонентов в растворе

$$N(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(\text{H}_2\text{O})}.$$

г) Мольное отношение – это отношение количества растворённого вещества к количеству вещества растворителя

$$\text{M.O.} = \frac{n(X)}{n(\text{H}_2\text{O})}.$$

д) Молярная концентрация (молярность) определяется как отношение количества растворённого вещества к объёму раствора (взятому в литрах).

$$C_M = \frac{n(X)}{V_{\text{раствора}}} \text{ (размерность моль/л или М) .}$$

Молярность показывает, сколько молей молекул растворённого вещества содержится в 1 л раствора.

е) Нормальная концентрация (нормальность) показывает, сколько молей эквивалентов растворённого вещества содержится в 1 л раствора

$$C_N = \frac{n_{\text{ЭКВ}}(X)}{V_{\text{раствора}}} \text{ (размерность } \frac{\text{МОЛЬ ЭКВ}}{\text{Л}} \text{ или н) .}$$

Очевидно, что нормальность и молярность связаны между собой также, как $n_{\text{ЭКВ}}$ и n .

$$C_N = \frac{C_M}{f_{\text{ЭКВ}}} .$$

Для того чтобы найти C_N , нужно знать $f_{\text{ЭКВ}}$, а это невозможно, если не приведено уравнение реакции, в которой участвует растворённое вещество. Так для серной кислоты в зависимости от реакции $f_{\text{ЭКВ}}$ меняется от 1 до $\frac{1}{8}$.

ж) Моляльность показывает количество растворённого вещества, приходящееся на 1 кг растворителя, часто обозначается m , что легко можно принять за обозначение массы.

$$\text{Моляльность} = \frac{n(X)}{m(\text{H}_2\text{O})} \text{ (размерность } \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ H}_2\text{O}} \text{) .}$$

з) Титр раствора показывает, сколько граммов растворённого вещества содержится в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m(X)}{V_{\text{раствора}}} \text{ (размерность г/мл) .}$$

Есть и другие способы выражения концентрации растворов, определяемые аналогично пунктам а), б), в) и г). Так, доля может быть не только массовая и мольная, но и объёмная. Отношение может быть не только мольное, но и массовое и объёмное, а процентная концентрация может быть не только массовой, но и мольной и объёмной.

Масса раствора и объём раствора связаны через плотность раствора:

$$m_{\text{раствора}} = \rho \cdot V_{\text{раствора}} .$$

Плотность раствора, как правило, имеет размерность г/мл, но численное значение не изменяется и если размерность кг/л.

$$1 \text{ кг} = 1000 \text{ г}$$

$$1 \text{ л} = 1000 \text{ мл}$$

$$1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$$

$$1 \text{ мл} = 1 \text{ см}^3$$

Теперь приступим к решению задачи. В условии задачи даны титр и плотность раствора: $T=0,659$ г/мл и $\rho=1,375$ г/мл.

Пусть объём раствора равен 1000 мл (объём раствора можно принять равным любому числу, ответы не изменятся).

$$T = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{раствора}}} .$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = T \cdot V_{\text{раствора}} = 0,659 \cdot 1000 = 659 \text{ г} ,$$

$$m_{\text{раствора}} = V_{\text{раствора}} \cdot \rho = 1000 \cdot 1,375 = 1375 \text{ г} .$$

а) Найдём массовую процентную концентрацию:

$$\omega = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% = \frac{659}{1375} \cdot 100 \% = 47,9 \% .$$

б) Найдём мольную долю и мольное отношение. Если $m(\text{H}_2\text{SO}_4)=659$ г, а $m_{\text{раствора}}=1375$ г, то масса воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1375 - 659 = 716 \text{ г},$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{659}{98} = 6,72 \text{ моль},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{716}{18} = 39,78 \text{ моль},$$

$$\text{Мольная доля} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{6,72}{6,72 + 39,78} = 0,145,$$

$$\text{Мольное отношение} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{O})} = 0,169.$$

в) Найдём молярность раствора:

$$C_M = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{раствора}}} = \frac{6,72}{1} = 6,72 \text{ моль / л.}$$

(Напомним, что объём надо подставить в литрах, $1000 \text{ мл} = 1 \text{ л}$. Мы приняли объём раствора равным 1000 мл).

г) Найдём моляльность раствора:

$$\text{Моляльность} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{6,72}{716 \cdot 10^{-3}} = 9,39 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}.$$

Обратите внимание, что моляльность всегда больше молярности. Чем более концентрированный раствор, тем разница между ними больше. В очень разбавленных растворах численные значения моляльности и молярности очень близки.

Пример 2. К какому объёму $10 \text{ мас.}\%$ раствора хлорной кислоты (плотность раствора $1,060 \text{ г/см}^3$) надо добавить 50 мл $50 \text{ мас.}\%$ раствора этой же кислоты (плотность раствора $1,409 \text{ г/см}^3$) для получения $18 \text{ мас.}\%$

раствора? Найдите объём полученного раствора, если его плотность равна $1,114 \text{ г/см}^3$.

Решение. Это задача на приготовление раствора. В данном случае надо из двух растворов 10 мас.% и 50 мас.% получить 18 мас.%. Этот же раствор можно получить и иными способами, например, взять более концентрированный раствор (25 мас.%) и разбавить водой.

Предлагаемый подход к решению задачи применим к разным способам приготовления раствора.

Обозначим массу, объём, плотность 10 мас.% раствора индексами 1, для 50 мас.% раствора – индексами 2, а для получаемого 18 мас.% раствора – индексами 3.

Тогда в соответствии с законом сохранения массы можно записать два уравнения: баланс общий и баланс по растворённому веществу

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = m_3 \\ a_1 + a_2 = a_3 \end{cases}$$

здесь m – масса раствора, a – масса растворённого вещества (HClO_4).

Преобразуем уравнение:

$$\begin{cases} \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 = \rho_3 V_3 \\ \frac{\rho_1 V_1 \omega_1}{100} + \frac{\rho_2 V_2 \omega_2}{100} = \frac{\rho_3 V_3 \omega_3}{100} \end{cases}$$

У нас два уравнения и два неизвестных V_1 и V_3 . Очевидно, что решая систему из двух уравнений, можно найти две неизвестные величины.

Подставим известные значения:

$$\begin{cases} 1,060 \cdot V_1 + 1,409 \cdot 50 = 1,114 \cdot V_3 \\ 1,060 \cdot V_1 \cdot 0,1 + 1,409 \cdot 50 \cdot 0,5 = 1,114 \cdot V_3 \cdot 0,18 \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} 1,060V_1 + 70,45 = 1,114V_3 \\ 0,106V_1 + 35,225 = 0,2005V_3 \end{cases}$$

Решая систему, находим:

Объём 10 % раствора $V_1 = 265,8$ мл.

Объём 18 % раствора $V_3 = 316,2$ мл.

Объём полученного раствора лишь приблизительно равен сумме объёмов. Объёмы растворов нельзя складывать, нельзя вычитать, так как не существует закона сохранения объёма. Все операции можно производить только с массами.

Пример 3. Сколько граммов глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и какой объём 10 мас.% раствора Na_2SO_4 надо взять для приготовления 200 мл 15 мас.% раствора? Плотности растворов равны соответственно $1,09 \text{ г/см}^3$ и $1,14 \text{ г/см}^3$.

Решение. Обозначим индексами 1 значения для глауберовой соли, индексом 2 – для 10 мас.% раствора Na_2SO_4 , индексом 3 – для 15 мас.% раствора Na_2SO_4 .

Напишем два балансовых уравнения: для всех компонентов раствора и для растворённого вещества (см. решение примера 2).

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = m_3 \\ a_1 + a_2 = a_3 \end{cases}$$

$m_1 \neq a_1$, так как глауберова соль содержит наряду с Na_2SO_4 и воду. Найдём содержание Na_2SO_4 в глауберовой соли в мас.%.

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322 \text{ г/моль},$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{142}{322} \cdot 100 \% = 44,10 \%$$

Тогда получим:

$$\begin{cases} m_1 + \rho_2 V_2 = \rho_3 V_3 \\ \frac{m_1 \omega_1}{100} + \frac{\rho_2 V_2 \omega_2}{100} = \frac{\rho_3 V_3 \omega_3}{100} \end{cases}$$

Подставим в систему уравнений значения:

$$\begin{cases} m_1 + 1,09 \cdot V_2 = 1,14 \cdot 200 \\ 0,441 \cdot m_1 + 1,09 \cdot 0,1 \cdot V_2 = 1,14 \cdot 200 \cdot 0,15 \end{cases}$$

$$\begin{cases} m_1 + 1,09 V_2 = 228 \\ 0,441 \cdot m_1 + 0,109 V_2 = 34,2 \end{cases}$$

Решение системы уравнений приводит к

$$m_1 = 33,43 \text{ г ,}$$

$$V_2 = 178,5 \text{ мл .}$$

Пример 4. В каком объёме воды надо растворить 30 л хлороводорода (объём измерен при н.у.), чтобы получить 10 мас.% раствор соляной кислоты? Найдите объём полученного раствора, если его плотность равна 1,047 г/мл.

Решение. Обозначим величины для воды индексом 1, для хлороводорода – индексом 2, для раствора соляной кислоты – индексом 3.

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = m_3 & \text{баланс по всем компонентам} \\ a_1 + a_2 = a_3 & \text{баланс по HCl} \end{cases}$$

Очевидно, что вода не содержит HCl, значит $a_1 = 0$. Хлороводород содержит только HCl, поэтому $m_2 = a_2$.

Найдём массу хлороводорода:

$$m_2 = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = \frac{V(\text{HCl})}{22,4} \cdot M(\text{HCl}) = \frac{30}{22,4} \cdot 36,5 = 48,88 \text{ г .}$$

Подставим значения в систему уравнений:

$$\begin{cases} \rho_1 V_1 + m_2 = \rho_3 V_3 \\ 0 + m_2 = \rho_3 V_3 \frac{\omega_3}{100} \end{cases}$$

Плотность воды равна 1,00 г/мл.

$$\begin{cases} 1 \cdot V_1 + 48,88 = 1,047 \cdot V_3 \\ 0 + 48,88 = 1,047 \cdot 0,1 \cdot V_3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} V_1 + 48,88 = 1,047 V_3 \\ 48,88 = 0,1047 V_3 \end{cases}$$

$$V_3 = 466,9 \text{ мл (объём полученного раствора),}$$

$$V_1 = 439,9 \text{ мл (объём воды).}$$

Пример 5. До какого объёма следует упарить 300 мл 1,2 М раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, чтобы получить раствор, содержание растворённого вещества в котором составляет 35 мас.%, а плотность раствора равна 1,370 г/см³.

Решение. Обозначим индексом 1 величины для исходного раствора, индексом 2 – для удаляемой при выпаривании воды, индексом 3 – для полученного раствора.

Запишем уравнения материального баланса (общего баланса и баланса по $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$):

$$\begin{cases} m_1 - m_2 = m_3 \\ a_1 - 0 = a_3 \end{cases}$$

При упаривании раствора содержание соли не меняется.

Преобразуем:

$$\begin{cases} \rho_1 V_1 - m_2 = \rho_3 V_3 \\ V_1 C_{M1} M = \rho_3 V_3 \frac{C_3}{100} \end{cases}$$

Из второго уравнения можно сразу найти V_3 :

$$V_3 = \frac{V_1 \cdot C_{M1} \cdot M}{\rho_3 \cdot C_3} \cdot 100 = \frac{0,3 \cdot 1,2 \cdot 183}{1,37 \cdot 35} \cdot 100 = 137,4 \text{ мл}$$

Обратите внимание на размерность величин в числителе при расчёте массы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

$$a = V_1 \cdot C_{M1} \cdot M = 0,3 \text{ л} \cdot 1,2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 183 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 65,88 \text{ г}$$

В то же время получаемый объём V_3 будет в миллилитрах, так как размерность плотности г/мл.

Пример 6. Смешали 1 л 1 М раствора, 2 л 2 М раствора и 3 л 3 М раствора NaOH. Найдите молярную концентрацию полученного раствора, объём которого стал равным 5,99 л.

Решение. Объём полученного раствора не равен сумме объёмов, а несколько отличается (5,99 и 6,00).

Составим уравнение материального баланса по растворённому веществу. Обозначим индексами 1 величины для 1 М раствора, индексами 2 – для 2 М раствора, индексами 3 – для 3 М раствора, индексами 4 – для полученного раствора. Тогда

$$a_1 + a_2 + a_3 = a_4,$$

где a – масса растворённого вещества в соответствующих растворах. Очевидно, что баланс будет и по количеству вещества NaOH:

$$n_1 + n_2 + n_3 = n_4.$$

Концентрации растворов в задаче выражены в моль/л (молярность).

Очевидно, что $V \cdot C_M = n$. Тогда

$$V_1 \cdot C_{M1} + V_2 \cdot C_{M2} + V_3 \cdot C_{M3} = V_4 \cdot C_{M4},$$

$$1 \cdot 1 + 2 \cdot 2 + 3 \cdot 3 = 5,99 \cdot C_{M4},$$

$$C_{M4} = \frac{14}{5,99} = 2,337 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}.$$

Аналогичный подход можно использовать и в задачах на разбавление раствора, если концентрации выражены в $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ или $\frac{\text{МОЛЬ ЭКВ}}{\text{Л}}$ (молярность или нормальность).

Вариант 1

1. Определите мольную долю KNO_3 , мольное отношение, молярность, моляльность и титр водного раствора, содержание KNO_3 в котором составляет 14 мас.%, а плотность раствора равна $1,09 \text{ г/см}^3$. (0,0282; 0,0290; 1,51 моль/л; 1,61 моль/кг; 0,153 г/мл)

2. Какой объём 4 мас.% раствора AlCl_3 и какой объём 8 мас.% AlCl_3 необходимо взять для приготовления 200 мл 5 мас.% раствора AlCl_3 ? Плотности растворов соответственно равны $1,034 \text{ г/см}^3$; $1,071 \text{ г/см}^3$; $1,043 \text{ г/см}^3$. (151,3 мл; 48,7 мл)

3. 24,6 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворили в 200 мл раствора MgSO_4 , содержащего 10 мас.% сульфата магния. Плотности исходного и приготовленного растворов соответственно равны $1,102 \text{ г/см}^3$ и $1,146 \text{ г/см}^3$. Определите объём полученного раствора и содержание в нём MgSO_4 в массовых процентах. (213,8 мл; 13,9 мас.%)

4. Сколько литров аммиака (объём при н.у.) необходимо растворить в 900 г воды для получения 10 мас.% раствора аммиака? Плотность раствора $0,958 \text{ г/см}^3$. Найдите объём полученного раствора. (131,8 л; 1044 мл)

5. Из 200 мл 8 мас.% раствора хлорида калия (плотность раствора $1,05 \text{ г/см}^3$) выпариванием удалили 75 г воды. Определите объём и

молярную концентрацию полученного раствора, если плотность раствора равна $1,08 \text{ г/см}^3$. (125 мл; 1,80 моль/л)

6. Какой объём 0,8 М раствора и 4 М раствора хлорной кислоты надо взять, чтобы получить 5 л 2,8 М раствора? Плотности растворов равны, соответственно, $1,045 \text{ г/см}^3$; $1,230 \text{ г/см}^3$ и $1,160 \text{ г/см}^3$. (1871 мл; 3126 мл)

Вариант 2

1. Определите массовую процентную концентрацию и мольную долю Na_2SO_4 , мольное отношение, моляльность и титр водного раствора сульфата натрия, молярная концентрация которого в растворе равна 0,604 моль/л, а плотность раствора равна $1,072 \text{ г/см}^3$. (8,00 мас.%; 0,0109; 0,0110; 0,612 моль/кг; 0,0858 г/мл)

2. Какой объём 40 мас.% раствора NaNO_3 и воды надо взять для приготовления 800 мл 10 мас.% раствора нитрата натрия? Плотности растворов, соответственно, равны $1,317 \text{ г/см}^3$ и $1,067 \text{ г/см}^3$. (162 мл; 640 мл).

3. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 1000 мл 6,9 мас.% раствора карбоната натрия, чтобы концентрация раствора стала равной 11,6 мас.%? Определите объём полученного раствора, если плотности растворов соответственно равны $1,07 \text{ г/см}^3$ и $1,12 \text{ г/см}^3$. (197,5 г; 1132 мл).

4. Какой объём хлороводорода, измеренный при нормальных условиях, необходимо растворить в 1000 г раствора соляной кислоты, содержащего 6 мас.% HCl для получения раствора, содержащего 20 мас.% HCl и имеющего плотность $1,098 \text{ г/см}^3$? Найдите объём полученного раствора. (107,4 л; 1070 мл)

5. До какого объёма надо упарить 200 мл 2 М раствора едкого натра (плотность раствора $1,08 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор, содержание NaOH в котором составляет 40 мас.%, а плотность раствора равна $1,43 \text{ г/см}^3$. (28,0 мл)

6. До какого объёма надо разбавить водой 1,2 л концентрированной соляной кислоты (12,1 М), чтобы получить 5 М раствор? (2,904 л)

Вариант 3

1. Определите мольную долю NaNO_3 , мольное отношение, молярность, моляльность и титр водного раствора, содержание NaNO_3 в котором составляет 35 мас.%, а плотность раствора равна $1,27 \text{ г/см}^3$. (0,102; 0,114; 5,23 моль/л; 6,33 моль/кг; 0,445 г/мл)

2. Какой объём 12 мас.% раствора CaCl_2 и какой объём 28 мас.% раствора CaCl_2 необходимо взять для приготовления 1500 мл 16 мас.% раствора? Плотности растворов соответственно равны $1,101 \text{ г/см}^3$; $1,260 \text{ г/см}^3$; $1,139 \text{ г/см}^3$. (1164 мл; 339 мл)

3. Сколько граммов медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и воды необходимо взять для приготовления 0,5 л 0,7 М раствора CuSO_4 , плотность которого равна $1,105 \text{ г/см}^3$? (87,5 г; 465 г)

4. В каком объёме воды следует растворить 20,16 л аммиака (объём измерен при н.у.), чтобы получить 12 мас.% раствор аммиака? Найдите объём полученного раствора, если его плотность равна $0,95 \text{ г/см}^3$. (112,2 мл; 134,2 мл)

5. Сколько килограммов воды следует выпарить из 500 кг 50 мас.% раствора серной кислоты, чтобы получить 95 мас.% раствор. Найдите

объём полученного раствора, если его плотность равна $1,834 \text{ г/см}^3$.
(236,8 кг; 143,5 л)

6. Смешали 2 л 2 М раствора серной кислоты (плотность раствора $1,12 \text{ г/см}^3$) и 3 л 7 М раствора серной кислоты (плотность раствора $1,39 \text{ г/см}^3$) и получили раствор с плотностью $1,29 \text{ г/см}^3$. Определите объём и молярную концентрацию полученного раствора (4,969 л; 5,031 М)

Вариант 4

1. Определите массовую процентную концентрацию и молярную долю $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, молярное отношение, молярность и титр водного раствора сульфата аммония, если молярность раствора равна $4,08 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ H}_2\text{O}}$, а плотность раствора равна $1,20 \text{ г/см}^3$. (35 мас.%; 0,0684; 0,0734; 3,18 моль/л; 0,42 г/мл).

2. Какой объём 10 мас.% раствора хлорида кальция и воды надо взять для приготовления 500 мл 6 мас.% раствора? Плотности растворов, соответственно, равны $1,083 \text{ г/см}^3$ и $1,049 \text{ г/см}^3$. (290,6 мл; 209,8 мл)

3. Сколько граммов медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) надо растворить в 200 г 6 мас.% раствора сульфата меди, чтобы концентрация раствора стала равна 10 мас.%? Определите объём полученного раствора, если его плотность равна $1,107 \text{ г/см}^3$. (14,81 г; 194 мл)

4. Какой объём йодоводорода, измеренный при нормальных условиях, необходимо растворить в 200 мл воды для получения раствора, содержащего 20 мас.% HI? Найдите объём полученного раствора, если его плотность равна $1,163 \text{ г/см}^3$. (8,75 л; 215 мл)

5. При выпаривании 400 мл 12 мас.% раствора нитрата калия (плотность раствора $1,076 \text{ г/см}^3$) получили 2 М раствор нитрата калия (плотность раствора $1,118 \text{ г/см}^3$). Определите объём полученного раствора и массу удалённой воды. (255,7 мл; 144,5 г)

6. До какого объёма надо разбавить водой 0,3 л концентрированного раствора едкого натра (15 М), чтобы получить 4 М раствор? (1,125 л)

Вариант 5

1. Определите массовую процентную концентрацию и мольную долю CaCl_2 , мольное отношение, моляльность и титр водного раствора хлорида кальция, молярная концентрация которого в растворе равна 1,19 моль/л, а плотность раствора равна $1,101 \text{ г/см}^3$. (12,00 мас.%; 0,0216; 0,0221; 1,23 моль/кг; $0,132 \text{ г/см}^3$)

2. Какой объём 5 мас.% раствора Na_2CO_3 и какой объём 16 мас.% раствора Na_2CO_3 необходимо взять для приготовления 1000 мл 12,5 мас.% раствора карбоната натрия? Плотности растворов соответственно равны $1,050 \text{ г/см}^3$, $1,170 \text{ г/см}^3$ и $1,130 \text{ г/см}^3$. (342,4 мл; 658,5 мл)

3. Сколько граммов $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и воды необходимо взять для приготовления 243 мл раствора хлорида бария? Молярная концентрация раствора равна 0,4 моль/л, плотность раствора $1,071 \text{ г/см}^3$. (23,7 г; 236,6 мл)

4. В каком объёме 12 мас.% раствора аммиака следует растворить 15,68 л аммиака (объём измерен при н.у.), чтобы получить 24 мас.% раствор? Найдите объём полученного раствора. Плотности 12 мас.% и

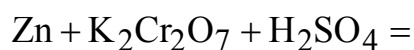
24 мас.% раствора соответственно равны $0,95 \text{ г/см}^3$ и $0,91 \text{ г/см}^3$. (79,3 мл; 95,9 мл)

5. До какого объёма надо упарить 300 мл 8 мас.% раствор нитрата натрия (плотность раствора $1,053 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 2 М раствор NaNO_3 ? Определите массу удалённой воды, если плотность полученного раствора равна $1,105 \text{ г/см}^3$. (148,7 мл; 151,6 г)

6. Смешали 3 л 2 М раствора едкого натра (плотность раствора $1,080 \text{ г/см}^3$) и 4 л 10 М раствора (плотность раствора $1,330 \text{ г/см}^3$) и получили раствор с плотностью $1,235 \text{ г/см}^3$. Определите объём и молярную концентрацию полученного раствора. (6,931 л; 6,637 моль/л)

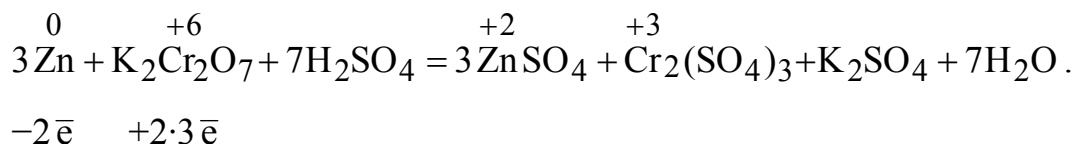
5. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ–ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Пример 1. Напишите уравнения межмолекулярных реакций окисления-восстановления и определите факторы эквивалентности окислителей и восстановителей в том случае, если они не являются одновременно и веществом-средой:



Решение. Классификация окислительно-восстановительных реакций основана на различии взаимного положения атома восстановителя и атома окислителя. В случае межмолекулярной реакции окислитель и восстановитель находятся в разных молекулах разных веществ.

Реакции должны быть уравнены методом подстрочного электронного баланса:

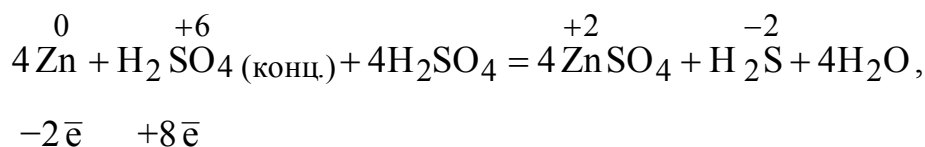


$f_{\text{ЭКВ}}$ в окислительно-восстановительной реакции определяется как $\frac{1}{b}$, где b – число принятых или отданных электронов одной молекулой вещества.

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Zn}) = \frac{1}{2},$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6}.$$

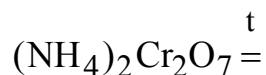
Во второй реакции серная кислота является одновременно окислителем и средой, в которой протекает реакция. Поэтому ради наглядности и удобства уравнивания целесообразно записать H_2SO_4 дважды:



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Zn}) = \frac{1}{2}.$$

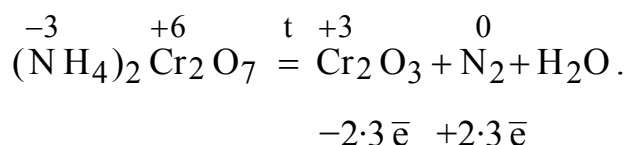
$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ не определяем в соответствии с условием задачи

Пример 2. Напишите уравнение реакции внутримолекулярного окисления-восстановления

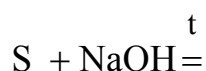


Решение. При внутримолекулярных реакциях происходит изменение степени окисления атомов в одной и той же молекуле. При этом окислитель и восстановитель имеют разные степени окисления. Обычно это реакции термического разложения веществ.

При подборе стехиометрических коэффициентов в таких реакциях удобно их рассматривать как бы протекающими в обратном направлении (т.е. справа налево) и расставлять коэффициенты как в межмолекулярной реакции.



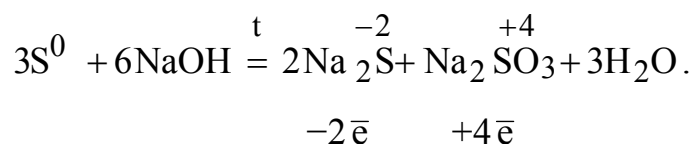
Пример 3. Напишите уравнение реакции диспропорционирования



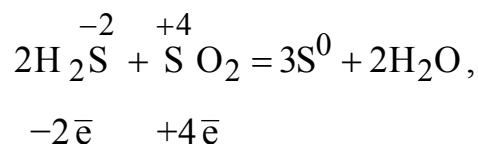
Решение. Реакции диспропорционирования протекают с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента. Поэтому такие реакции ещё называют реакциями самоокисления-самовосстановления. Реакции диспропорционирования возможны лишь в том случае, если в молекулах соединения есть атом, находящийся в промежуточной степени окисления между минимально и максимально возможной.

Так, степень окисления серы может меняться от -2 (например, Na_2S) до $+6$ (например, H_2SO_4).

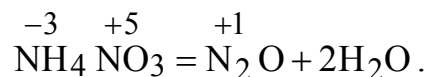
При подборе стехиометрических коэффициентов в таких реакциях также удобно рассматривать их как бы протекающими в обратном направлении.



Отметим, что известны и реакции контрдиспропорционирования, являющиеся разновидностью либо межмолекулярных реакций окисления-восстановления, например:



либо внутримолекулярных реакций окисления-восстановления, например:



Пример 4. Сколько граммов перманганата калия необходимо взять для приготовления 200 мл 0,1 н раствора, используемого в окислительно-восстановительной реакции в кислой среде?

Решение. В кислой среде KMnO_4 восстанавливается до иона Mn^{2+} .

Фактор эквивалентности, соответственно, у него равен $\frac{1}{5}$. Нормальная концентрация (нормальность) показывает, сколько молей эквивалентов растворённого вещества содержится в 1 л раствора.

$$C_{\text{н}} = \frac{n_{\text{ЭКВ}}}{V} \quad (V - \text{в литрах}).$$

Тогда,

$$n_{\text{ЭКВ}} = C_{\text{н}} \cdot V = 0,1 \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 0,02 \text{ моль экв.}$$

С другой стороны,

$$n_{\text{ЭКВ}} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}}}$$

или

$$m = n_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}} = n_{\text{ЭКВ}} \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(\text{KMnO}_4),$$

$$m = 0,02 \cdot \frac{1}{5} \cdot 158 = 0,632 \text{ г.}$$

Пример 5. Определите титр и нормальную концентрацию 0,06 М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, используемого в реакции



Решение. Молярная и нормальная концентрации связаны друг с другом через фактор эквивалентности

$$C_H = \frac{n_{\text{ЭКВ}}}{V} = \frac{n/f_{\text{ЭКВ}}}{V} = \frac{C_M}{f_{\text{ЭКВ}}}.$$

Нормальная концентрация не может быть меньше молярной концентрации, так как $f_{\text{ЭКВ}} \leq 1$.

В реакции $\text{K}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\text{O}_7$ будет восстанавливаться до $\overset{+3}{\text{Cr}}_2(\text{SO}_4)_3$. Одна молекула при этом принимает $2 \cdot 3 = 6$ электронов (в молекуле два атома хрома, каждый из которых принимает два электрона).

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6},$$

$$C_H = \frac{C_M}{f_{\text{ЭКВ}}} = \frac{0,06}{1/6} = 0,36 \text{ н.}$$

Определим титр раствора:

$$T = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{мл})} = \frac{n \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V}.$$

Возьмём 1 литр раствора, тогда

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C_M \cdot V(\text{л}) = 0,06 \cdot 1 = 0,06 \text{ моль},$$

$$T = \frac{0,06 \cdot 294}{1000} = 1,764 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}.$$

Пример 6. Какой объём 0,5 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ потребуется на окисление в кислой среде всего K_2S , содержащегося в 100 мл 0,2 М его раствора? Сколько граммов серы может быть получено в результате реакции? Задачу решить с использованием закона эквивалентов.

Решение.



При решении задачи по закону эквивалентов нет необходимости дописывать и уравнивать реакцию.

Закон эквивалентов: вещества вступают в реакцию и получаются в результате реакции в эквивалентных количествах.

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{S}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{S}).$$

Дихромат калия и сульфид калия реагируют, находясь в растворах.

$$n_{\text{ЭКВ}} = V \cdot C_{\text{Н}},$$

где V – объём раствора вещества в литрах, $C_{\text{Н}}$ – нормальная концентрация растворённого вещества.

В таком случае закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$V(\text{p-p K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot C_{\text{Н}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = V(\text{p-p K}_2\text{S}) \cdot C_{\text{Н}}(\text{K}_2\text{S}).$$

Найдём $C_{\text{Н}}(\text{K}_2\text{S})$:

$$C_{\text{Н}} = \frac{C_{\text{М}}}{f_{\text{ЭКВ}}} = \frac{0,2}{0,5} = 0,4 \text{ н.}$$

Тогда

$$V(\text{p-p K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{V(\text{p-p K}_2\text{S}) \cdot C_{\text{Н}}(\text{K}_2\text{S})}{C_{\text{Н}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{0,1 \cdot 0,4}{0,5} = 0,08 \text{ л} = 80 \text{ мл.}$$

Найдём массу серы:

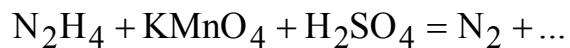
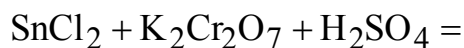
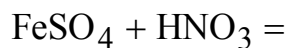
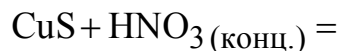
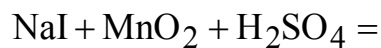
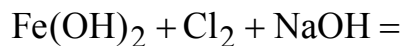
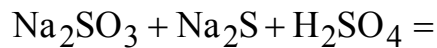
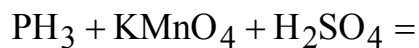
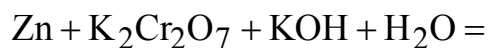
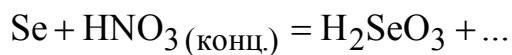
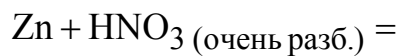
$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{S}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{S}) = V \cdot C_{\text{Н}} = 0,1 \cdot 0,4 = 0,04 \text{ моль экв.}$$

$$m(\text{S}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{S}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{S}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{S}) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{S}) \cdot M(\text{S}) = 0,04 \cdot \frac{1}{2} \cdot 32 = 0,64 \text{ г.}$$

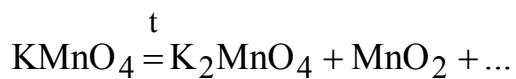
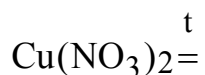
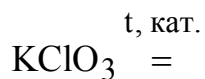
Вариант 1

1. Напишите уравнения межмолекулярных реакций окисления-восстановления и определите факторы эквивалентности окислителей и

восстановителей в том случае, если они не являются одновременно веществом-средой.



2. Напишите уравнения реакций внутримолекулярного окисления-восстановления.



3. Напишите уравнения реакций диспропорционирования.



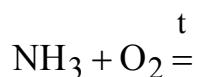
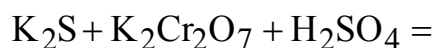
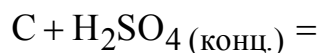
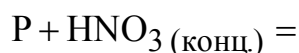
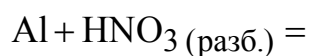
4. Сколько граммов перманганата калия надо взять для приготовления 500 мл 0,4 н раствора, используемого в окислительно-восстановительной реакции в щелочной среде? (31,6 г)

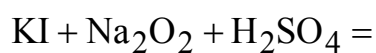
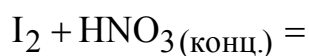
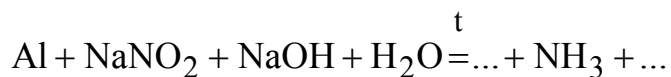
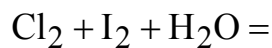
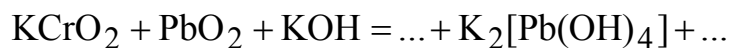
5. Определите титр и нормальную концентрацию 0,3 М раствора KCrO_2 , используемого в окислительно-восстановительной реакции в качестве восстановителя. (0,0369 г/см³; 0,9 н)

6. Какой объём 0,2 М раствора KMnO_4 потребуется на окисление в кислой среде всего K_2S , содержащегося в 200 мл 0,2 н его раствора? Сколько граммов серы может быть получено в результате реакции? Задачу решите по закону эквивалентов. (40 мл; 0,64 г)

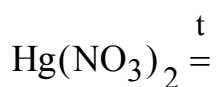
Вариант 2

1. Напишите уравнения межмолекулярных реакций окисления-восстановления и определите факторы эквивалентности окислителей и восстановителей в том случае, если они не являются одновременно веществом-средой.

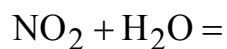




2. Напишите уравнения реакций внутримолекулярного окисления-восстановления.



3. Напишите уравнения реакций диспропорционирования.



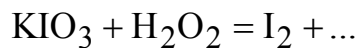
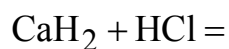
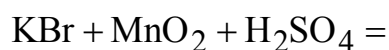
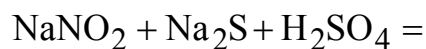
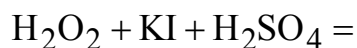
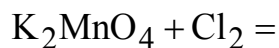
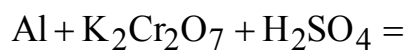
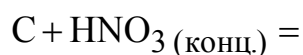
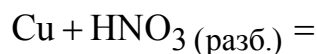
4. Сколько граммов перманганата калия надо взять для приготовления 250 мл 0,3 н раствора, используемого в окислительно-восстановительной реакции в нейтральной среде? (3,95 г)

5. Определите титр и нормальную концентрацию 0,1 М раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, восстанавливающегося в результате реакции до FeSO_4 .
(0,040 г/см³; 0,2 н)

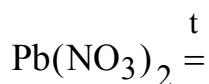
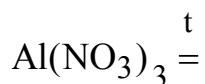
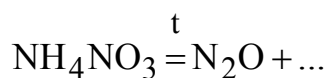
6. Какой объём 0,15 н раствора KMnO_4 необходим для окисления в щелочной среде 100 мл 0,2 М раствора перекиси водорода? Какой объём газа (объём измерен при н.у.) может быть получен в результате реакции? Задачу решите по закону эквивалентов. (266,7 мл; 448 мл)

Вариант 3

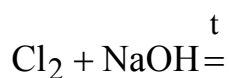
1. Напишите уравнения межмолекулярных реакций окисления-восстановления и определите факторы эквивалентности окислителей и восстановителей в том случае, если они не являются одновременно веществом-средой.



2. Напишите уравнения реакций внутримолекулярного окисления-восстановления.



3. Напишите уравнения реакций диспропорционирования.



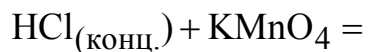
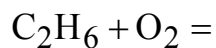
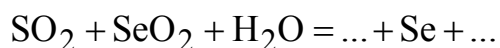
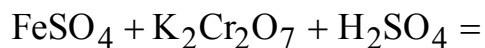
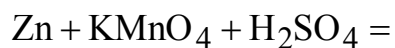
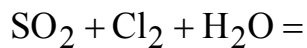
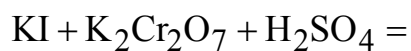
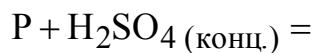
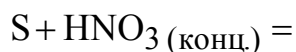
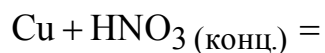
4. Сколько граммов дихромата калия надо взять для приготовления 1500 мл 0,6 н раствора, используемого в окислительно-восстановительной реакции в кислой среде? (44,1 г)

5. Определите титр и нормальную концентрацию 0,1 М раствора FeSO_4 , окисляющегося в результате реакции до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. (0,0152 г/см³; 0,1 н)

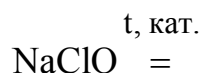
6. Какой объём 0,3 М раствора KMnO_4 потребуется на окисление в нейтральной среде всего Na_2SO_3 , содержащегося в 800 мл 0,1 н его раствора? Сколько граммов осадка может быть получено в результате реакции? Задачу решите по закону эквивалентов. (88,9 мл; 2,32 г)

Вариант 4

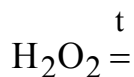
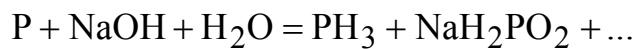
1. Напишите уравнения межмолекулярных реакций окисления-восстановления и определите факторы эквивалентности окислителей и восстановителей в том случае, если они не являются одновременно веществом-средой.



2. Напишите уравнения реакций внутримолекулярного окисления-восстановления.



3. Напишите уравнения реакций диспропорционирования.



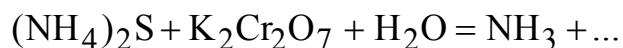
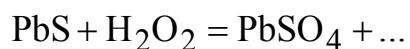
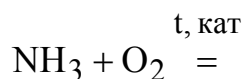
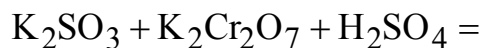
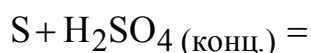
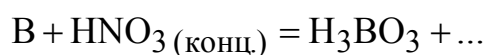
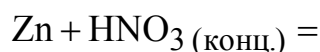
4. Какой объём 0,3 н раствора бромата калия можно приготовить из 10 г KBrO_3 для проведения окислительно-восстановительной реакции в кислой среде, в которой KBrO_3 будет восстановлен до KBr ? (1198 мл)

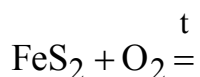
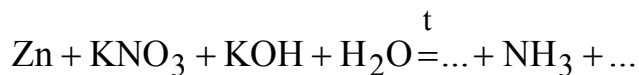
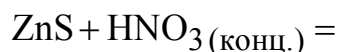
5. Определите титр и нормальную концентрацию 0,2 М раствора FeCl_3 , восстанавливающегося в результате реакции до железа. (0,0325 г/см³; 0,6 н)

6. Какой объём 0,25 М раствора KMnO_4 потребуется на окисления в щелочной среде всего K_2S , содержащегося в 100 мл 0,5 н его раствора? Сколько граммов серы может быть получено в результате реакции? Задачу решите с использованием закона эквивалентов. (200 мл; 0,80 г)

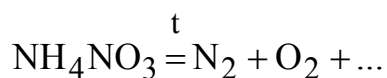
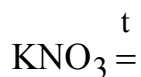
Вариант 5

1. Напишите уравнения межмолекулярных реакций окисления-восстановления и определите факторы эквивалентности окислителей и восстановителей в том случае, если они не являются одновременно веществом-средой.

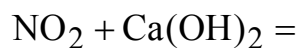




2. Напишите уравнения реакций внутримолекулярного окисления-восстановления.



3. Напишите уравнения реакций диспропорционирования.



4. Сколько граммов бромата калия необходимо взять для приготовления 500 мл 0,1 н раствора KBrO_3 , если в окислительно-восстановительной реакции он восстанавливается до KBr ? (1,39 г)

5. Определите титр и молярную концентрацию 0,1 н раствора KMnO_4 , используемого в окислительно-восстановительной реакции в кислой среде. ($3,16 \cdot 10^{-3}$ г/см³; 0,02 М)

6. Какой объем 0,4 М раствора KMnO_4 потребуется на окисления в кислой среде всего KI , содержащегося в 2,5 л 0,5 н его раствора?

Определите массу выделившегося йода. Задачу решите с использованием закона эквивалентов. (625 мл; 158,8 г)

6. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ АТОМОВ И ИОНОВ

Пример 1. Какую электронную формулу имеет атом водорода? Какие значения квантовых чисел l , m_l и m_s возможны для электрона атома водорода в основном состоянии? Если электрон в атоме водорода находится в состоянии с $n = 2$ (возбуждённое состояние), какие значения квантовых чисел l , m_l и m_s возможны для этого электрона?

Ответ. В принципе, атом водорода может иметь любую электронную конфигурацию, т.е. $4f^1$, $5d^1$, $6p^1$, $171s^1$, которые отвечают возбуждённому состоянию атома водорода. Эти электронные конфигурации прежде всего определяются температурой. В связи с тем, что на нашей планете средняя годовая температура незначительно отличается от 300 К, атомы на ней находятся в невозбуждённом (основном) состоянии, поэтому электронная формула атомов водорода на планете Земля – $1s^1$.

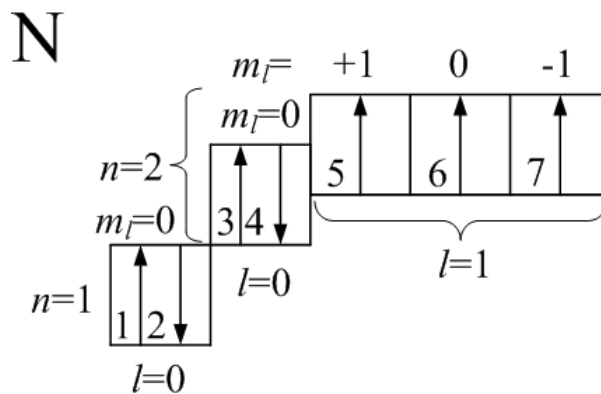
Это означает, что электрон атома водорода характеризуется значением главного квантового числа $n = 1$, при этом побочное квантовое число $l = 0$, магнитное квантовое число $m_l = 0$, а магнитное спиновое квантовое число m_s может принимать значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

При $n = 2$, l может принимать два значения: 0 и 1; m_l – четыре значения: 0, +1, 0, -1; $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Следовательно, для электрона с $n = 2$ возможен один из следующих восьми наборов квантовых чисел:

	n	l	m_l	m_s
1)	2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$
2)	2	1	+1	$\pm \frac{1}{2}$
3)	2	1	0	$\pm \frac{1}{2}$
4)	2	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$

Пример 2. Охарактеризуйте квантовыми числами электроны атома азота в основном состоянии.

Ответ. Атом азота содержит семь электронов. Учитывая принцип Паули и правила Хунда, имеем следующее:



№ электрона
(в порядке
заполнения
орбиталей)

	n	l	m_l	m_s
$1s^2 \begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases}$	1	0	0	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$
	1	0	0	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$
$2s^2 \begin{cases} 3 \\ 4 \end{cases}$	2	0	0	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$
	2	0	0	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$

$2p^3 \left\{ \begin{array}{l} 5 \\ 6 \\ 7 \end{array} \right.$	2	1	+1	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$
	2	1	0	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$
	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$

Следует учесть, что в соответствии с одним из правил Хунда вначале электронами заполняются орбитали с бóльшими положительными значениями магнитного квантового числа m_l .

Пример 3. Охарактеризуйте квантовыми числами состояние электронов $4d^5$.

Ответ. Электронная конфигурация $4d$ означает, что для всех пяти d -электронов главное квантовое число $n = 4$, а побочное квантовое число $l = 2$. Следовательно, квантовое состояние электронов будет следующее:

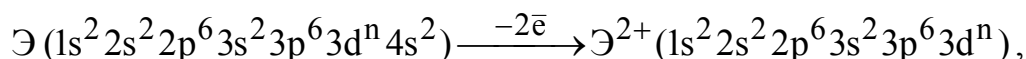
№ электрона	n	l	m_l	m_s
1	4	2	2	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$
2	4	2	1	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$
3	4	2	0	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$
4	4	2	-1	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$
5	4	2	-2	$+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$

Пример 4. Приведите электронные формулы атома меди, катиона Fe^{3+} и S^{2-} .

Ответ. Энергии электронных состояний $3d$ и $4s$ довольно близки друг к другу. Однако энергия $3d$ -оболочки уменьшается с ростом заряда ядра значительно, чем энергия $4s$ -оболочки. Этим фактом обычно объясняют реальную электронную конфигурацию атома меди: если

энергия 3d-подуровня становится меньше, чем энергия 4s-подуровня при $Z = 29$, то основное состояние атома меди определяется электронной формулой $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, а не конфигураций $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$, т.е. один из s-электронов с 4s-орбитали переходит на 3d-орбиталь с более низким значением энергии.

При ионизации в первую очередь из атома удаляются те электроны, которые требуют для этого меньших энергетических затрат. Если ns -подуровень заполняется раньше, чем $(n-1)d$ - и $(n-2)f$ -подуровни, то порядок ионизации электронов, казалось бы, должен быть обратным порядку заселения орбиталей электронами. Однако имеются исключения для атомов переходных элементов. Так, например, переходные элементы IV периода образуют двухзарядные катионы, теряя два 4s-электрона:

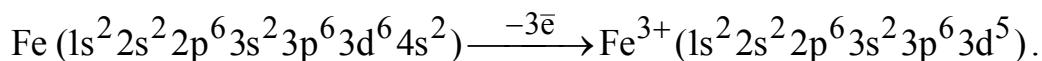


т.е. первые потенциалы ионизации у атомов d-элементов IV периода всегда являются s-потенциалами.

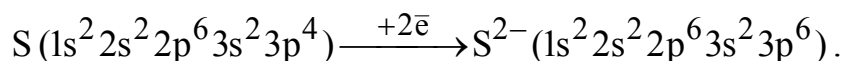
Так, например, величины первой, второй и третьей энергий ионизации атома железа и его катионов (в МДж/моль) составляют соответственно: $E_1 = 0,7594$ (отрыв первого 4s-электрона); $E_2 = 1,561$ (отрыв второго 4s-электрона); $E_3 = 2,9574$ (отрыв третьего электрона с 3d-орбитали).

Напомним, что величина энергии ионизации атома определяется эффектами экранирования заряда ядра электронами и проникновения орбитали к ядру. Сказанное справедливо и для элементов последующих периодов: ns^2 -электроны ($n = 5, 6$) ионизируются раньше, чем $(n-1)d$ - или $(n-2)f$ -электроны.

Таким образом, электронные конфигурации атома железа и катиона Fe^{3+} следующие:



Электронная конфигурация аниона S^{2-} такова:



Пример 5. Указать максимальное число электронов в атоме, которые могут иметь одинаковые квантовые числа:

а) n, l, m_l ;

б) n, l ;

в) n .

Ответ. а) Каждая орбиталь характеризуется тремя квантовыми числами n, l и m_l , на которой могут находиться два электрона с противоположными значениями m_s . Следовательно, два электрона в атоме могут иметь одинаковые значения главного, побочного и магнитного квантовых чисел.

б) Каждая оболочка характеризуется определённым набором квантовых чисел n и l . Например, для оболочки $1s$ $n = 1, l = 0$; для оболочки $4d$ $n = 4, l = 2$. Число орбиталей в оболочке определяется формулой $(2l+1)$. Так, число орбиталей в любой s -оболочке равно $(2 \cdot 0 + 1) = 1$, в любой d -оболочке составляет $(2 \cdot 2 + 1) = 5$. Так как каждая орбиталь максимально может содержать два электрона, то в атоме максимальное число электронов с одинаковыми квантовыми числами n и l равно $2(2l + 1)$, т.е. $N(\bar{e})_{\text{в оболочке}}^{\text{макс}} = 2(2l + 1)$.

в) Совокупность электронов с одинаковым значением главного квантового числа n составляет электронный слой, который может содержать одну ($n = 1$), две ($n = 2$), три ($n = 3$), четыре ($n = 4$) оболочки.

Электронный слой, характеризующийся значением главного квантового числа $n = 5$. содержит следующие оболочки: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), g ($l = 4$). Максимальное значение $l^{\text{макс}} = (n - 1)$. Для того, чтобы вычислить максимальное число электронов в атоме с данным значением n , нужно вычислить суммарное возможное число электронов во всех

оболочках данного электронного слоя, т.е. вычислить сумму $\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1)$,

которая составит $2n^2$. Таким образом, $N(\bar{e})_{\text{в оболочке}}^{\text{макс}} = 2n^2$.

Пример 6. Определить максимальное число электронов в полностью заполненном слое атома ($n = 3$ или $n = 4$), у которых одинаковы следующие квантовые числа:

а) m_s ;

б) $m_l = +1$;

в) $m_s = -\frac{1}{2}$ и $m_l = -1$.

Ответ. а) n^2 ; б) $2(n - |m_l|)$; в) $(n - |m_l|)$.

Вариант 1

1. Что называется электронным слоем? Вычислить максимально возможное число электронов в атоме, характеризующихся значением главного квантового числа $n = 4$.

2. Какие возможные значения может принимать побочное квантовое число l , если главное квантовое число $n = 5$?

3. Охарактеризовать квантовыми числами электроны атома фтора в основном состоянии.

4. Изобразить полярные диаграммы электронных орбиталей для состояний $2p_y$, $3d_{yz}$ и $3d_{z^2}$. Привести график зависимости функции радиального распределения вероятности нахождения электрона в атоме водорода $R^2(r) \cdot r^2$ для состояния $3p$ от расстояния электрона до ядра r .

5. Установить, для атома какого элемента, находящегося в основном состоянии, приведена электронная формула: $KLM 4p^6 4d^5 5s^1$.

6. Привести электронные формулы ионов Al^{3+} и Br^- .

Вариант 2

1. Что называется электронной оболочкой? По какой формуле можно вычислить максимальное число электронов в оболочке? Какое максимальное число электронов могут содержать s-, p-, d-, f-оболочки?

2. Какие возможные значения может принимать магнитное квантовое число m_l , если побочное квантовое число $l = 4$?

3. Охарактеризовать квантовыми числами электроны атома кислорода в основном состоянии.

4. Изобразить полярные диаграммы электронных орбиталей $3d_{x^2-y^2}$, $2p_z$ и $1s$. Привести график зависимости функции радиального распределения вероятности нахождения электрона в атоме водорода $R^2(r) \cdot r^2$ для состояния $2s$ от расстояния электрона до ядра r .

5. Установить, для атома какого элемента, находящегося в основном состоянии, приведена электронная формула: $KLM 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$.

6. Привести электронные формулы ионов Sc^{3+} и Se^{2-} .

Вариант 3

1. Каков физический смысл главного квантового числа n ? Какие значения оно может принимать?
2. Какие возможные значения может принимать магнитное квантовое число m_l , если главное квантовое число $n = 4$?
3. Охарактеризовать квантовыми числами электроны атома натрия в основном состоянии.
4. Изобразить полярные диаграммы электронных орбиталей для состояний $2p_x$, $3d_{xz}$ и $3d_{xy}$. Привести график зависимости функции радиального распределения вероятности нахождения электрона в атоме водорода $R^2(r) \cdot r^2$ для состояния $2p$ от расстояния электрона до ядра r .
5. Установить, для атома какого элемента, находящегося в основном состоянии, приведена электронная формула: $K L M 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$.
6. Привести электронные формулы ионов Mg^{2+} и P^{3-} .

Вариант 4

1. Каков физический смысл побочного квантового числа l ? Какие значения оно может принимать?
2. Привести возможные значения квантовых чисел l , m_l и m_s для электрона в атоме водорода, главное квантовое число которого $n = 3$.
3. Охарактеризовать квантовыми числами d -электроны атома кобальта в основном состоянии.
4. Какие узловые поверхности имеют орбитали электрона, находящегося в состояниях $2s$, $3d_{xy}$?
5. Установить, для атома какого элемента, находящегося в основном состоянии, приведена электронная формула: $K L M 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$.

6. Привести электронные формулы ионов Sn^{2+} и I^- .

Вариант 5

1. Каков физический смысл магнитного квантового числа m_l и магнитного спинового квантового числа m_s ? Какие значения он могут принимать?

2. Электрон в атоме водорода, находящемся в возбужденном состоянии, характеризуется значением главного квантового числа $n = 3$. Каковы возможные значения квантовых чисел l , m_l и m_s для этого электрона.

3. Охарактеризовать квантовыми числами электроны атома алюминия в основном состоянии.

4. Какие узловые поверхности имеют орбитали электрона, находящегося в состояниях $2p_z$, $3d_{z^2}$?

5. Установить, для атома какого элемента, находящегося в основном состоянии, приведена электронная формула: $\text{K L M } 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$.

6. Привести электронные формулы ионов Ca^{2+} и Te^{2-} .

7. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ. ГИБРИДИЗАЦИЯ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ. σ - и π - СВЯЗИ. МЕТОД НАЛОЖЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ СХЕМ

Пример 1. Привести выражения волновых функций для двух гибридных sp -орбиталей и изобразить для них полярные диаграммы.

Решение. Волновые функции гибридных sp -орбиталей имеют следующий вид:

$$\Psi_1^{sp} = a_1 \Psi_{2s} + b_1 \Psi_{2p}, \quad (1)$$

$$\Psi_2^{sp} = a_2 \Psi_{2s} + b_2 \Psi_{2p}. \quad (2)$$

Здесь Ψ_{2s} и Ψ_{2p} – волновые функции атомных орбиталей 2s и 2p; аналитический вид этих волновых функций известен из результатов решения уравнения Шредингера. Величины $|a_1|^2$, $|a_2|^2$, $|b_1|^2$, $|b_2|^2$ характеризуют вклад чистых атомных орбиталей в гибридную орбиталь.

С точки зрения смысла уравнения Шредингера коэффициенты уравнений (1) и (2) могут быть любыми: если две волновые функции Ψ_1 и Ψ_2 отвечают одному и тому же значению энергии, то результатом решения уравнения Шредингера будет их линейная комбинация. Полинг распространил это положение и на вывод аналитического выражения для гибридных орбиталей: если две волновые функции 2s и 2p отвечают примерно одинаковому значению энергии, то решением уравнения Шредингера будет их линейная комбинация.

Таким образом, гибридизация не является реально протекающим физическим процессом (совершенно бессмысленно утверждение «гибридизация орбиталей происходит»), а сводится к математической задаче нахождения коэффициентов уравнений (1) и (2).

Эти коэффициенты следует выбирать такими, чтобы они удовлетворяли рассматриваемой задаче, а именно, новые гибридные волновые функции должны быть нормированы, т.е.

$$\int (\Psi_1^{sp})^2 dv = 1, \quad (3)$$

$$\int (\Psi_2^{sp})^2 dv = 1. \quad (4)$$

Тогда уравнение (3) преобразуется к виду

$$\int (a_1 \Psi_{2s} + b_1 \Psi_{2p})^2 dv = a_1^2 \int \Psi_{2s}^2 dv + 2a_1 b_1 \int \Psi_{2s} \Psi_{2p} dv + b_1^2 \int \Psi_{2p}^2 dv = 1. \quad (5)$$

В уравнении (5) первый и последний интегралы равны 1 (из условия нормировки), а второй интеграл равен 0 вследствие ортогональности волновых функций. В этом случае из уравнения (5) имеем

$$a_1^2 + b_1^2 = 1. \quad (6)$$

Аналогичное уравнение можно получить и для коэффициентов a_2 и b_2 из условия нормировки гибридной волновой функции Ψ_2^{sp} , т.е.

$$a_2^2 + b_2^2 = 1. \quad (7)$$

Третье уравнение для нахождения коэффициентов a_i и b_i даёт условие ортогональности гибридных волновых функций; интеграл ортогональности имеет вид:

$$\int \Psi_1^{\text{sp}} \Psi_2^{\text{sp}} dv = 0. \quad (8)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \int (a_1 \Psi_{2s} + b_1 \Psi_{2p})(a_2 \Psi_{2s} + b_2 \Psi_{2p}) dv = a_1 a_2 \int \Psi_{2s}^2 dv + \\ + a_2 b_1 \int \Psi_{2s} \Psi_{2p} dv + a_1 b_2 \int \Psi_{2s} \Psi_{2p} dv + b_1 b_2 \int \Psi_{2p}^2 dv = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Так как волновые функции ортогональны и нормированы, то $\int \Psi_{2s}^2 dv = 1$, $\int \Psi_{2p}^2 dv = 1$, а $\int \Psi_{2s} \Psi_{2p} dv = 0$. Таким образом, из уравнения (9) получаем третье уравнение для вычисления коэффициентов

$$a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0. \quad (10)$$

Четвёртое уравнение получаем из условия, что гибридные орбитали должны быть эквивалентны, т.е.

$$|a_1| = |a_2| \text{ и } |b_1| = |b_2|. \quad (11)$$

Решая систему четырёх уравнений (6), (7), (10), (11), получаем значения коэффициентов a_1 , a_2 , b_1 и b_2 :

$$a_1 = a_2 = b_1 = -b_2; \quad |a_1| = |a_2| = |b_1| = |b_2| = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (12)$$

Таким образом, выражения для гибридных волновых функций имеют следующий вид:

$$\Psi_1^{\text{sp}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2s} + \Psi_{2p}), \quad (13)$$

$$\Psi_1^{\text{sp}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2s} - \Psi_{2p}). \quad (14)$$

Аналогичным образом выводятся уравнения и для других гибридных орбиталей. Например, в случае четырёх sp^3 -гибридных орбиталей

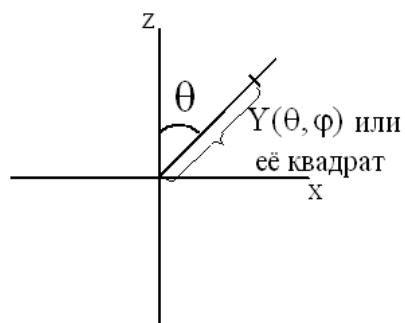
$$\Psi^{\text{sp}^3} = a_i\Psi_{2s} + b_i\Psi_{2p_x} + c_i\Psi_{2p_y} + d_i\Psi_{2p_z}$$

необходимо вычислить 16 значений коэффициентов a_i , b_i , c_i , d_i .

Как известно, при решении уравнения Шредингера методом разделения переменных находят радиальную часть волновой функции $R(r)$, зависящую от расстояния электрона до ядра r , и угловую часть $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$, зависящую от угла долготы θ и угла широты φ . Результаты решения уравнения Шредингера приводятся в справочниках. Пользуясь ими, можно вычислить численное значение угловой части волновой функции $Y(\theta, \varphi)$. Форма орбитали (атомной или гибридной) определяется угловой частью волновой функции или её квадратом.

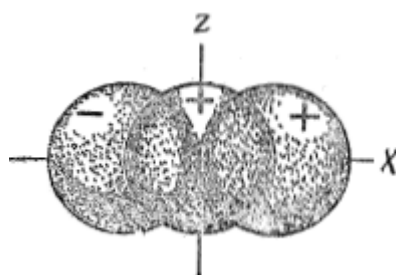
Для плоскостного изображения формы орбитали достаточно вычислить значения угловой части Ψ при различных значениях угла долготы θ , выбрав такое значение угла широты (0° или 90°), чтобы широтная часть Ψ равнялась бы единице (эта часть волновой функции содержит тригонометрические параметры $\cos \varphi$ и $\sin \varphi$).

Далее на лучах, проведённых под произвольными углами θ относительно координатных осей,

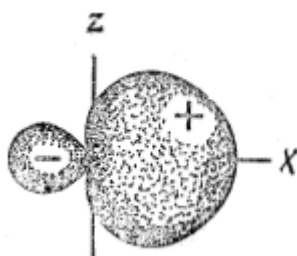


откладываются отрезки, пропорциональные либо угловой части волновой функции, либо её квадрату в интервале значений θ от 0° до 360° . Полученные «засечки» на лучах затем соединяются плавной линией, в результате чего получается плоскостное изображение формы гибридных орбиталей.

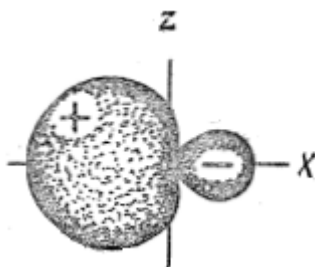
При линейной комбинации Ψ -функций с одинаковым знаком $2s$ -орбитали и $2p_x$ -орбитали (например, $2p_x$ -орбитали)



происходит усиление положительной части $2p_x$ -орбитали и уменьшение отрицательной части, в результате чего форма одной из гибридных sp -орбиталей имеет вид:



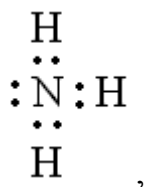
При наложении областей с различным знаком Ψ -функций происходит уменьшение абсолютного значения суммарной Ψ -функции, т.е. форма второй гибридной sp -орбитали имеет вид:



Таким образом, две sp -гибридные орбитали располагаются линейно в пространстве под углом 180° .

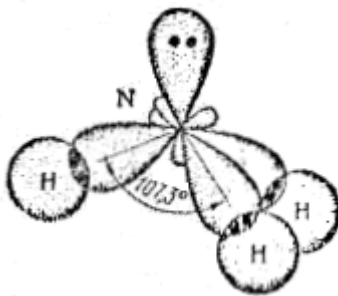
Пример 2. Изобразить схему перекрывания орбиталей при образовании связей в молекулах NH_3 и CH_3OH .

Решение. Электронное строение молекулы NH_3 можно изобразить в виде схемы

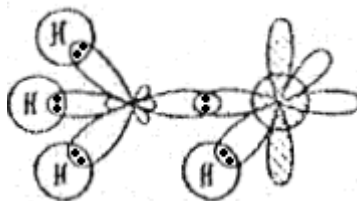


согласно которой атом азота имеет неподелённую электронную пару. Электронная конфигурация атома азота – $1s^2 2s^2 2p^3$.

Электроны валентного слоя будут занимать четыре sp^3 -гибридные орбитали, три из которых содержат по одному электрону. Эти три орбитали образуют связи $\text{N}-\text{H}$ вследствие перекрывания с s -орбиталями атомов водорода. Четвертая sp^3 -гибридная орбиталь будет занята электронной парой, не образующей химическую связь с атомами H . Таким образом, схему перекрывания орбиталей атома азота с орбиталями атомов водорода можно изобразить следующим образом:



В молекуле CH_3OH атом углерода находится в sp^3 -гибридном состоянии. Четыре sp^3 -гибридных орбитали образуют три связи $\text{C}-\text{H}$ и одну связь $\text{C}-\text{O}$. Связь $\text{O}-\text{H}$ образуется за счёт перекрывания p -орбитали атома кислорода с s -орбиталью атома водорода. Схему перекрывания орбиталей при образовании связей в молекуле CH_3OH можно изобразить следующим образом:

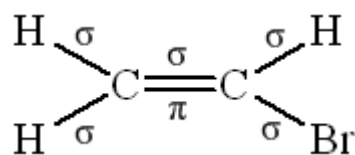
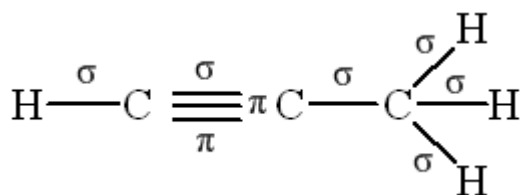


Пример 3. Указать число σ - и π -связей в молекулах $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$.

Решение. Любая одинарная связь в молекуле соединения является σ -связью, которая образована электронным облаком, имеющим максимальную плотность на линии, соединяющей ядра атомов.

Любая кратная связь содержит одну σ -связь и одну или две π -связи (они образуются электронами, орбитали которых дают максимальное перекрывание по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов).

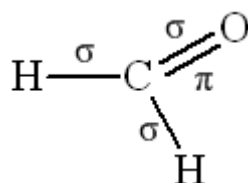
В соответствии с формулами соединений



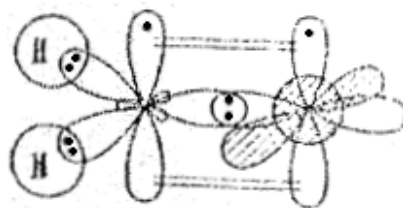
в молекуле пропина шесть σ -связей и две π -связи, а в молекуле бромистого винила пять σ -связей и одна π -связь.

Пример 4. Изобразить схему перекрывания орбиталей при образовании σ - и π -связей в молекулах HCHO и N_2 .

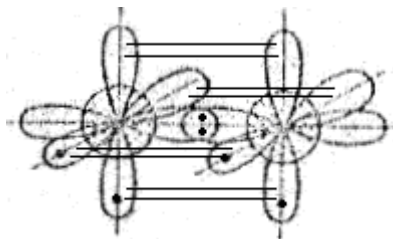
Решение. В соответствии с формулой



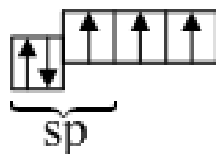
атом углерода в молекуле формальдегида образует три σ -связи за счёт перекрывания трёх sp^2 -гибридных орбиталей с s-орбиталями атомов водорода и p-орбиталью атома кислорода. Эти три σ -связи располагаются в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Четвёртая атомная p-орбиталь атома углерода образует π -связь с атомом кислорода. π -Связь располагается в плоскости, перпендикулярной той, в которой располагаются три σ -связи. Таким образом, схема перекрывания орбиталей при образовании связей в молекуле формальдегида выглядит так:



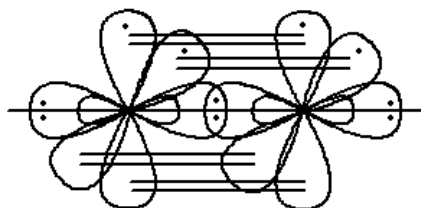
В молекуле азота одна σ -связь образуется за счёт перекрывания p-орбиталей атомов азота, две другие валентные p-орбитали атомов азота образуют две π -связи, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях:



Однако образование химических связей в молекуле азота можно объяснить и с позиций гибридизации атомных орбиталей. При этом атомы азота находятся в sp -гибридном состоянии,



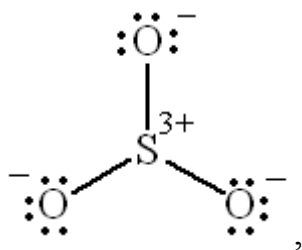
но одна sp -гибридная орбиталь содержит неподелённую пару электронов. σ -Связь в молекуле N_2 реализуется в результате перекрывания двух гибридных sp -орбиталей атомов азота, на которых находится по одному неспаренному электрону. Две p -орбитали, содержащие по одному неспаренному электрону, образуют две π -связи:



Пример 5. Изобразить валентные схемы для молекулы SO_3 .

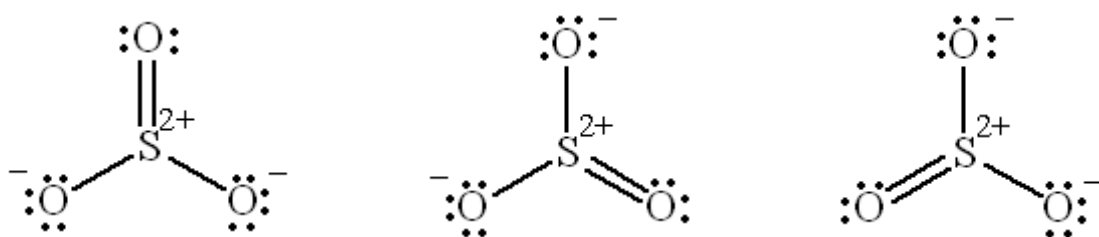
Решение. Как установлено методом дифракции электронов, молекула SO_3 в газовой фазе представляет собой плоскую симметричную структуру с тремя расстояниями $S-O$, равными 143 пм. Дипольный момент молекулы SO_3 равен нулю.

Одна из возможных валентных схем молекулы SO_3 может быть представлена формулой



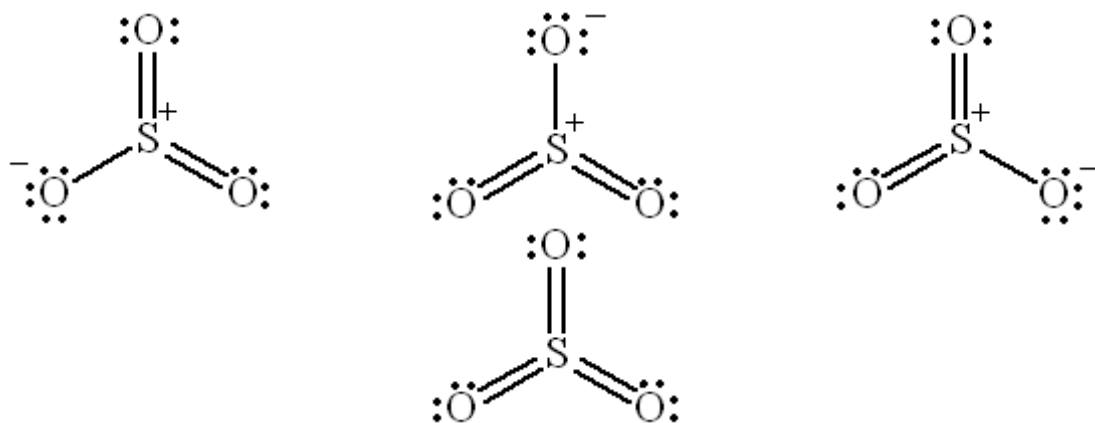
в которой атом серы имеет незанятую p-орбиталь и обладает неполным октетом электронов. При этом три электрона атома серы делокализованы по одному на орбиталях атомов кислорода. Конечно, такая схема вносит наименьший вклад в суммарное распределение электронной плотности в молекуле, так как предполагает, что все связи S–O в молекуле SO₃ являются ионными.

Возможны валентные схемы, которые содержат одну двойную связь S=O:



В данном случае два электрона атома серы делокализованы на p-орбитали двух атомов кислорода.

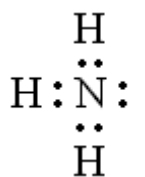
Наконец, возможны и валентные схемы, которые содержат две двойные связи S=O за счёт участия d-орбиталей атома серы в образовании химических связей:



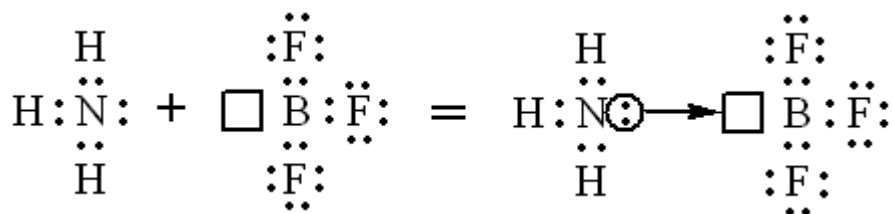
В реальной молекуле имеет место промежуточное распределение электронной плотности по сравнению с распределением, представленным с помощью валентных схем.

Пример 6. Указать связь, образованную в молекуле $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ по донорно-акцепторному механизму.

Решение. Молекула NH_3 имеет следующее электронное строение



Согласно приведённой схеме три электронные пары образуют три связи N–H, а неподелённая пара внешних электронов принадлежит только атому азота. Молекула NH_3 может присоединять частицы, имеющие незаселённые орбитали и, следовательно, способные принимать электронную пару, например, молекулу BF_3 , в которой атом бора обладает незаполненной p-орбиталью.



В молекуле соединения, образовавшейся в результате взаимодействия NH_3 и BF_3 , атомы бора и азота четырёхвалентны. Связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, условно обозначается стрелкой. Направление стрелки указывает перенос электронной пары от атома азота в молекуле NH_3 (донор) к атому бора (акцептор).

Вариант 1

1. Какой вид гибридизации валентных орбиталей атома А отвечает тетраэдрическому расположению связей в молекуле типа AX_4 ?
2. Изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании связей в молекулах H_2O и CH_2Cl_2 .
3. Указать число σ - и π -связей в молекулах $HCHO$ и CH_3COCH_3 .
4. Изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании σ - и π -связей в молекулах $COCl_2$ и C_2H_2 .
5. Изобразить валентные схемы для иона NO_3^- .
6. Указать число связей в молекуле Be_2Cl_4 , образованных по донорно-акцепторному механизму.

Вариант 2

1. Какова геометрическая форма молекулы AX_5 , если валентные орбитали атома А находятся в dsp^3 -гибридном состоянии?
2. Изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании связей в молекулах C_2H_5OH и NF_3 .
3. Указать число σ - и π -связей в молекулах CH_3CHO и $H_2C=CH-CH_2-CH_3$.
4. Изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании σ - и π -связей в молекулах $HC\equiv C-CH_3$ и $COCl_2$.
5. Изобразить валентные схемы для молекулы HNO_3 .
6. Указать число связей в молекуле $H_2[SiF_6]$, образованных по донорно-акцепторному механизму.

Вариант 3

1. Какой вид гибридизации валентных орбиталей атома А отвечает плоскому расположению связей в молекуле типа $AХ_3$?
2. Изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании связей в молекулах C_2H_6 и BF_3 .
3. Указать число σ - и π -связей в молекулах CH_2CHCl и CH_3COOH .
4. Изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании σ - и π -связей в молекулах CO_2 и CH_3COOH .
5. Изобразить валентные схемы для иона N_3^- .
6. Указать число связей в ионе AlH_4^- , образованных по донорно-акцепторному механизму.

Вариант 4

1. Какой вид гибридизации валентных орбиталей атома А отвечает линейному расположению связей в молекуле типа $AХ_2$?
2. Изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании связей в молекулах SiF_4 и PH_3 .
3. Указать число σ - и π -связей в молекулах $COCl_2$ и $H_2C = CH - CH = CH_2$.
4. Изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании σ - и π -связей в молекулах CH_2CHCl и NH_3 .
5. Изобразить валентные схемы для иона CO_3^{2-} .
6. Указать число связей в ионе PF_6^- , образованных по донорно-акцепторному механизму.

Вариант 5

1. Какой вид гибридизации валентных орбиталей атома А отвечает квадратному расположению связей в молекуле типа AX_4 ?
2. Изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании связей в молекулах $CHCl_3$ и PF_3 .
3. Указать число σ - и π -связей в молекулах $H_2C=CH-C\equiv CH$ и CH_3CH_2COOH .
4. Изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании σ - и π -связей в молекулах HCN и $C_6H_5CH_3$.
5. Изобразить валентные схемы для молекулы N_2O .
6. Указать число связей в молекуле Al_2I_6 , образованных по донорно-акцепторному механизму.

8. МОДЕЛЬ ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР ВАЛЕНТНОЙ ОБОЛОЧКИ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Введение

Геометрическая форма молекулы определяется равновесными расстояниями и пространственным расположением ядер атомов, образующих молекулу. Геометрическая конфигурация многоатомной молекулы не может быть вычислена с использованием строгого решения уравнений квантово-механическими методами.

Основные идеи модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) впервые были высказаны Сиджвиком и Пауэллом ещё в 1940 г., а затем были сформированы совместно Гиллеспи и Найхолмом,

когда в литературе были накоплены обширные экспериментальные данные о геометрии молекул.

Основные положения модели:

1) Атомный остов центрального атома (ядро и заполненные внутренние электронные оболочки) имеет сферическую форму и не влияет на расположение валентных электронов.

2) Каждая электронная пара валентного слоя центрального атома обозначается *точкой*, а их расположение на шаровой поверхности атомного остова определяет форму полиэдра, характеризующего геометрию молекулы.

3) Расположение химических связей вокруг любого атома определяется числом его валентных электронных пар.

4) При прочих равных условиях предпочтительное расположение электронных пар на поверхности сферы отвечает их максимальной удалённости друг от друга, независимо от того, являются ли эти электронные пары поделёнными (связывающими) или неподелёнными (свободными).

Обозначения, используемые в методе:

A – центральный атом;

X – лиганд;

E – неподелённая электронная пара;

n – число лигандов (число поделённых электронных пар);

m – число неподелённых электронных пар.

Таким образом, любая молекула в рамках данного метода может быть представлена формулой AX_nE_m или $AX'_nX''_n$. В соответствии со сформулированными выше положениями модели ниже перечисленные частицы имеют следующую геометрическую форму:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	– AX ₂	– линейная;
BF ₃	– AX ₃	– плоская;
SnCl ₂	– AX ₂ E	– угловая;
CCl ₄	– AX ₄	– тетраэдрическая;
NH ₃	– AX ₃ E	– тригональная пирамида;
F ₂ O	– AX ₂ E ₂	– угловая;
PCl ₅	– AX ₅	– тригональная бипирамида
SF ₄	– AX ₄ E	– бисфеноидное строение (экваториальное расположение неподелённой электронной пары в конфигурации тригональной бипирамиды, характерной для пяти электронных пар);
ClF ₃	– AX ₃ E ₂	– Т-образная;
XeF ₂	– AX ₂ E ₃	– линейная;
PCl ₆ [–]	– AX ₆	– октаэдрическая;
BrF ₅	– AX ₅ E	– квадратная пирамида;
ICl ₄ [–]	– AX ₄ E ₂	– квадратная;
XeF ₆	– AX ₆ E	– искажённый октаэдр;
IF ₇	– AX ₇	– пентагональная бипирамида.

Молекулы с кратными связями

Кратные связи фактически не влияют на стереохимию молекулы. Её геометрическая форма определяется числом σ -связывающих и неподелённых пар электронов:

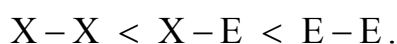
CO ₂	– AX ₂	– линейная;
NOCl	– AX ₂ E	– угловая;
SO ₃	– AX ₃	– плоская;
POCl ₃	– AX ₄	– тетраэдрическая;
BrO ₂ [–]	– AX ₂ E ₂	– угловая;
BrO ₃ [–]	– AX ₃ E	– тригональная пирамида;
IOF ₅	– AX ₆	– октаэдрическая.

Стереохимические обобщения

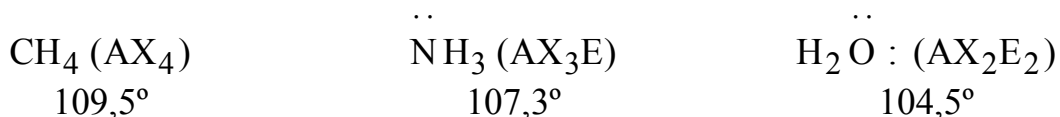
1. Неподелённые пары и валентные углы.

Неподелённая электронная пара находится под влиянием только одного атомного остова, поэтому она имеет несколько бóльший размер, чем облако связывающей пары, и стремится занимать больше места на поверхности сферы. Отсюда следует, что валентные углы связывающих пар будут меньше.

Отталкивание электронных пар растёт в следующем порядке:

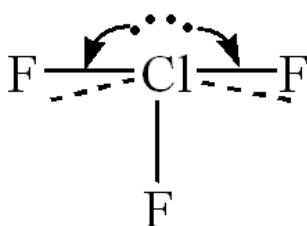


В связи с этим валентные углы в молекулах



уменьшаются.

Именно более сильным отталкиванием электронных пар X – E, чем X – X в молекуле $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}\text{F}_3 (\text{AX}_3\text{E}_2)$ наблюдается искажение правильной Т-образной геометрической формы молекулы:



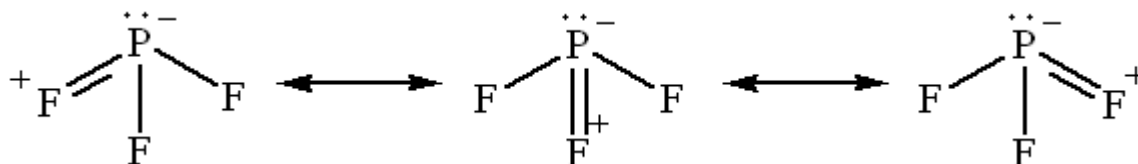
2. Электроотрицательность лигандов и валентные углы.

Отталкивание, вызываемое связывающей парой электронов, уменьшается при увеличении электроотрицательности связанного атома. С ростом электроотрицательности лиганда для связывающей электронной пары необходим всё меньший объём, и она всё слабее взаимодействует с соседними парами. Как следствие этого – уменьшение валентных углов:

PI_3	PBr_3	PCl_3	PF_3
102°	$101,5^\circ$	$100,3^\circ$	$97,8^\circ$

3. Электроотрицательность лигандов, кратные связи и валентные углы.

Если атом с заполненной валентной оболочкой, в которой есть одна или несколько пар электронов, связан с другим атомом, у которого валентная оболочка не заполнена или может стать незаполненной в результате электронного сдвига, то неподелённые пары первого атома стремятся частично перейти с заполненной оболочки на незаполненную оболочку второго атома, при этом образуется кратная связь:



В области появления кратной связи электронная плотность повышена, значит, между связывающими парами связей P–F отталкивание увеличивается, что ведёт к увеличению угла в молекуле PF_3 по сравнению с молекулой PH_3 (несмотря на то, что электроотрицательность атома фтора больше электроотрицательности атома водорода), в которой появление кратной связи невозможно:

PH_3	PF_3
$93,3^\circ$	$97,8^\circ$

В молекулах NH_3 и NF_3 валентные углы составляют:

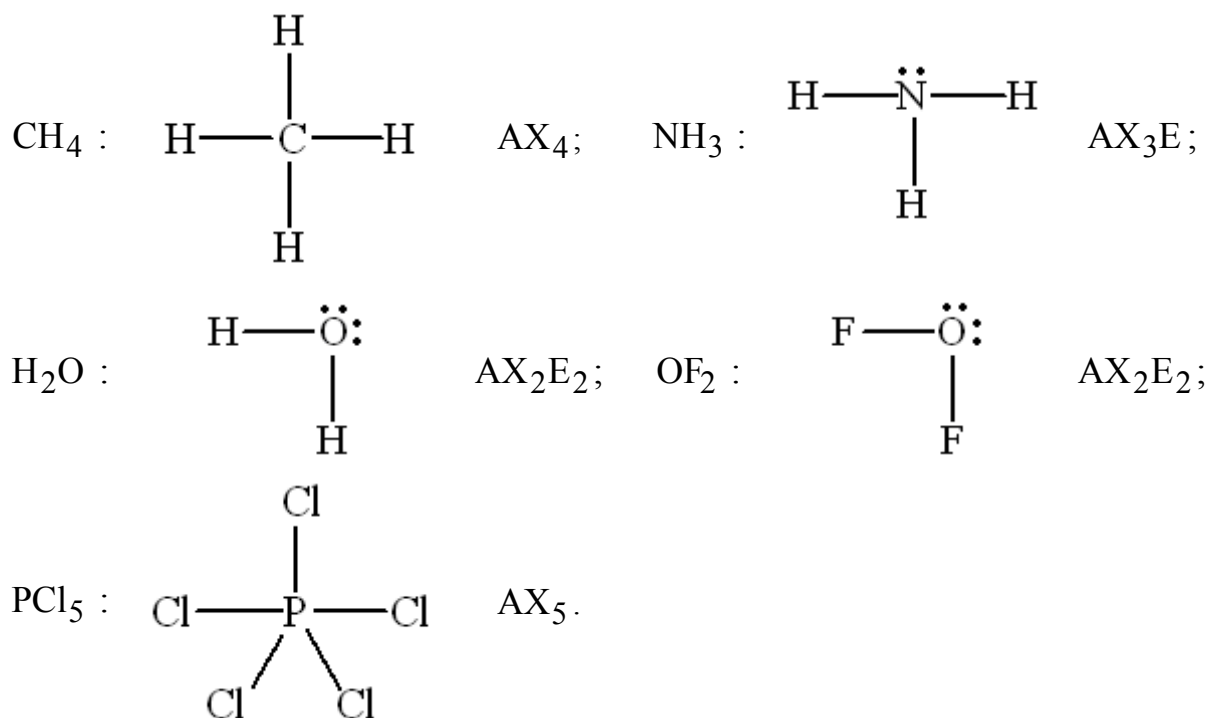
NH_3	NF_3
$107,3^\circ$	$102,1^\circ$

Отсутствие у атома азота d-оболочки не приводит к образованию кратной связи в молекуле NF_3 . Следовательно, изменение валентных углов в молекулах NH_3 и NF_3 может быть объяснено стереохимическим

обобщением 2, в то время как для молекулы PH_3 и PF_3 обобщение 2 неприемлемо.

Пример 1. Изобразить структурные формулы Льюиса и классифицировать по методу ОЭПВО следующие молекулы: CH_4 , NH_3 , H_2O , OF_2 , PCl_5 .

Решение.



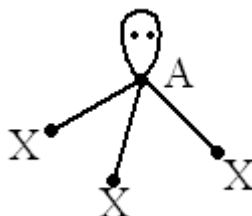
Пример 2. Какова геометрическая форма молекул и ионов: COS , BCl_3 , BF_4^- , IF_5 , SOCl_2 ?

Решение.

COS	:	$\text{AX}'\text{X}''$	–	линейная
BCl_3	:	AX_3	–	плоская
BF_4^-	:	AX_4	–	тетраэдр
IF_5	:	AX_5E	–	квадратная пирамида
SOCl_2	:	$\text{AX}'\text{X}''\text{E}$	–	тригональная пирамида

Пример 3. Как изменяется валентный угол в ряду следующих молекул: NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ? Ответ обосновать.

Решение. Данные молекулы имеют тип структуры AX_3E (тригональная пирамида):



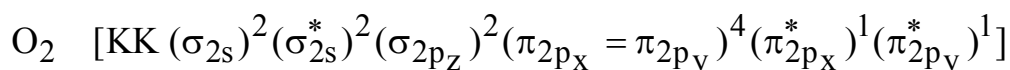
Учитывая, что в ряду N, P, As, Sb электроотрицательность уменьшается, эффективный заряд на этих атомах (а соответственно и на атомах водорода в соединениях этих элементов) уменьшается, и отталкивание атомов водорода ослабевает. Необходимо принять во внимание, что объём, занимаемый неподелённой электронной парой, в этом ряду увеличивается. Следовательно, валентный угол должен уменьшаться при переходе от NH_3 к SbH_3 .

Пример 4. Распределить электроны в молекуле O_2 по молекулярным орбиталям. Каков порядок связи в молекуле кислорода, каковы её магнитные свойства?

Решение. Согласно метода МОЛКАО, энергия молекулярных орбиталей возрастает в следующем порядке:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_{x,y}} < \pi_{2p_{x,y}}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

В молекулах O_2 и F_2 энергия орбитали σ_{2p_z} меньше энергии орбиталей $\pi_{2p_{x,y}}$. Распределение электронов по МО в молекуле O_2 имеет следующий вид:

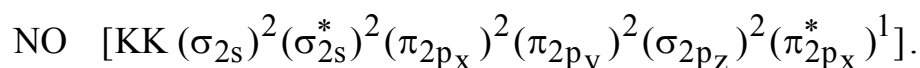
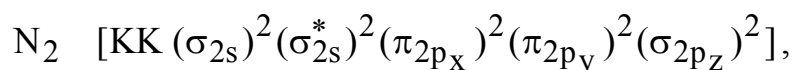


Таким образом, молекула O_2 является парамагнитной, так как на разрыхляющих $\pi_{2p_x}^*$ - и $\pi_{2p_y}^*$ -орбиталях содержится по одному неспаренному электрону.

Порядок связи равен полуразности числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях, т.е. $\frac{10-6}{2} = 2$.

Пример 5. Как изменяется энергия связи в ряду N_2 , NO , O_2 ?

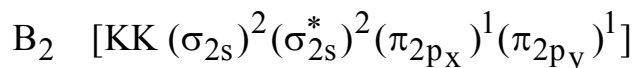
Решение. Распределение электронов по молекулярным орбиталям в указанных молекулах следующее (молекула O_2 рассмотрена в предыдущем примере):



Следовательно, порядок связи в молекуле N_2 равен 3; в NO – 2,5; в O_2 – 2. В ряду N_2 , NO , O_2 энергия связи уменьшается, так как уменьшается порядок связи.

Пример 6. Определить порядок связи в молекуле B_2 .

Решение. В соответствии с электронной конфигурацией данной парамагнитной молекулы



два неспаренных электрона заселяют две вырожденных π_{2p_x} - и π_{2p_y} -МО.

Общее число электронов на связывающих орбиталях в молекуле равно 6, а на разрыхляющих орбиталях – 4. Следовательно, порядок связи равен

$$\frac{6-4}{2} = 1.$$

Вариант 1

1. Изобразить структурные схемы Льюиса и классифицировать по методу ОЭПВО следующие молекулы: CCl_4 , PH_3 , H_2S , XeF_2 , PCl_3 .

2. Какова геометрическая форма следующих молекул и ионов: CO_2 , AlH_4^- , XeF_4 , H_3O^+ , COCl_2 ?

3. Как изменяется валентный угол в ряду молекул: NCl_3 , PCl_3 , AsCl_3 ? Ответ обосновать.

4. Распределить электроны по молекулярным орбиталям в ионе NO^+ . Какие свойства (диамагнитные или парамагнитные) проявляет этот ион?

5. Как изменяется энергия связи в ряду: C_2 , N_2^+ , NO^+ ? Ответ обосновать.

6. Определить порядок связи в молекуле F_2 .

Вариант 2

1. Изобразить структурные схемы Льюиса и классифицировать по методу ОЭПВО следующие молекулы: SiCl_4 , AsH_3 , H_2Se , SO_2 , POCl_3 .

2. Какова геометрическая форма следующих молекул и ионов: SO_3 , CBr_4 , SiF_6^{2-} , NH_3 , HCHO ?

3. Как изменяется валентный угол в ряду следующих молекул: H_2O , H_2Se , H_2Te ? Ответ обосновать.

4. Распределить электроны по молекулярным орбиталям в молекуле CO . Каков порядок связи в этой молекуле? Диамагнитные или парамагнитные свойства имеет эта молекула?

5. В какой из частиц CO^+ , CO , NO энергия связи наибольшая?
Ответ обосновать.
6. Определить порядок связи в молекуле F_2 .

Вариант 3

1. Изобразить структурные схемы Льюиса и классифицировать по методу ОЭПВО следующие молекулы: BeCl_2 , NO_2 , ClF_3 , SnCl_2 , SF_6 .
2. Какова геометрическая форма следующих молекул и ионов: CF_4 , SO_4^{2-} , O_3 , ICl_2^- , SO_2Cl_2 ?
3. Как изменяется валентный угол в ряду молекул: NF_3 , NCl_3 , NBr_3 ? Ответ обосновать.
4. Распределить электроны по молекулярным орбиталям в ионе O_2^{2-} . Каков порядок связи в этом ионе? Каковы магнитные свойства иона O_2^{2-} ?
5. Как изменяется длина связи и энергия связи в ряду O_2 , O_2^- , O_2^{2-} ?
Ответ обосновать.
6. Определить порядок связи в молекуле C_2 .

Вариант 4

1. Изобразить структурные схемы Льюиса и классифицировать по методу ОЭПВО следующие молекулы: CO_2 , H_2O , NCl_3 , XeF_6 , BeF_2 .
2. Какова геометрическая форма следующих молекул и ионов: CH_4 , SiCl_4 , HgI_4^{2-} , HCN , NO_3^- ?
3. Как изменяется валентный угол в ряду молекул: PF_3 , PCl_3 , PBr_3 ?
Ответ обосновать.

4. Распределить электроны по молекулярным орбиталям в ионе CN^- . Каков порядок связи в этом ионе? Каковы его магнитные свойства?
5. Как изменяется длина связи и энергия связи в ряду CN^+ , CN , CN^- ? Ответ обосновать.
6. Определить порядок связи в молекуле N_2 .

Вариант 5

1. Изобразить структурные схемы Льюиса и классифицировать по методу ОЭПВО следующие молекулы: BCl_3 , SF_6 , BeCl_2 , SbH_3 , XeF_4 .
2. Какова геометрическая форма следующих молекул и ионов: IF_7 , NH_4^+ , SbH_3 , XeO_6^{4-} , POCl_3 ?
3. Как изменяется валентный угол в ряду следующих молекул: AsF_3 , AsCl_3 , AsBr_3 ? Ответ обосновать.
4. Распределить электроны по молекулярным орбиталям в молекуле F_2 . Каков порядок связи в этой молекуле? Каковы магнитные свойства молекулы фтора?
5. Как изменяется длина связи и энергия связи в ряду молекул N_2 , O_2 , F_2 ? Ответ обосновать.
6. Определить порядок связи в молекуле OF .

9. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В НИХ

Пример 1. Для комплексных соединений $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ указать центральный ион (комплексообразователь),

внутреннюю и внешнюю сферы, лиганды и координационное число, а также дать названия соединениям.

Ответ.

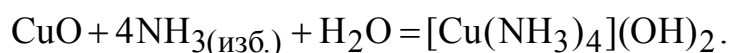
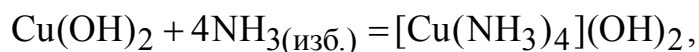
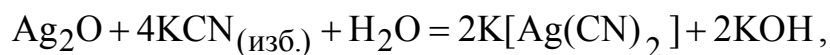
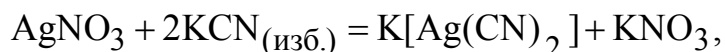
$K[Ag(CN)_2]$. Центральный ион – Ag^+ ; лиганды – анионы CN^- ; центральный ион имеет координационное число (к.ч.) 2; $[Ag(CN)_2]^-$ – внутренняя сфера комплекса, а ион K^+ образует внешнюю сферу. Название – дицианоаргенат(I) калия.

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Центральный ион – Cu^{2+} ; лиганды – молекулы аммиака; к.ч. центрального иона – 4; $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ – внутренняя сфера, а анионы OH^- образуют внешнюю сферу комплекса. Название – гидроксид тетраамминмеди(II).

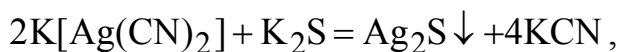
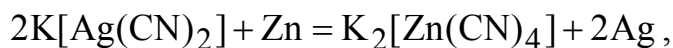
Первый комплекс содержит комплексный анион, второй – комплексный катион.

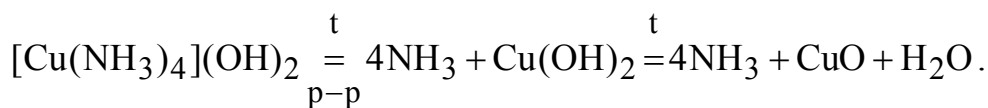
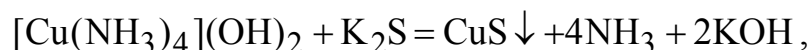
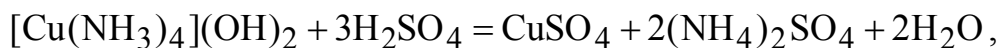
Пример 2. Написать уравнения реакций образования и разрушения комплексных соединений, указанных в примере 1.

Ответ. Возможные химические реакции образования комплексных соединений:



Возможные химические реакции разрушения комплексных соединений:



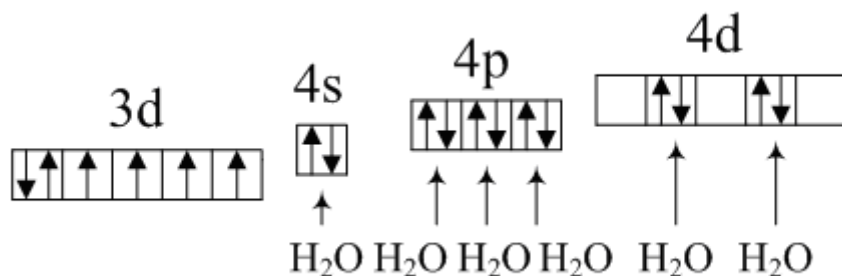


Пример 3. Описать химическую связь в комплексных ионах $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с позиции метода валентных связей (ВС) и указать: тип гибридизации орбиталей иона-комплексобразователя; геометрию комплексного иона; его магнитные свойства.

Ответ. В обоих комплексных ионах комплексобразователем является ион Fe^{2+} , имеющий следующее строение внешнего электронного слоя:

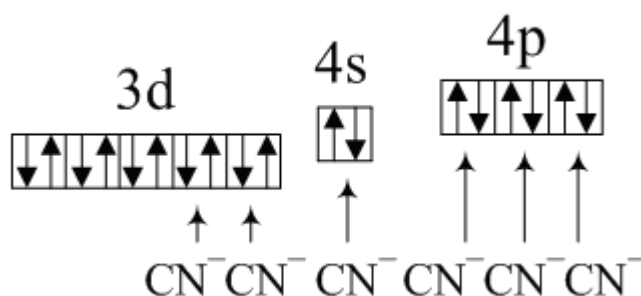


Орбитали 4-го слоя (4s, 4p, 4d и 4f) пусты. Вода является лигандом слабого поля (работа на образование пары электронов меньше выигрыша в энергии при образовании химической связи), и поэтому электронная конфигурация свободного иона сохранится неизменной в комплексе. Молекулы воды по донорно-акцепторному механизму поставляют электронные пары (каждая молекула по одной) на пустые орбитали иона-комплексобразователя:



Эти шесть орбиталей объединяются в гибридную комбинацию sp^3d^2 . Ей соответствует октаэдрическая форма расположения лигандов вокруг центрального иона. Поскольку в гибридную комбинацию вовлечены d-орбитали внешнего слоя, то к маркировке типа гибридизации добавляется слово «внешняя». Наличие неспаренных электронов обуславливает парамагнитность комплекса.

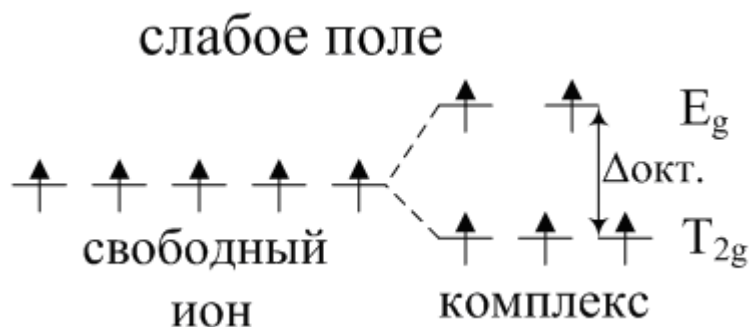
Анион CN^- является лигандом сильного поля (выигрыш в энергии при образовании химической связи превышает работу на образование пары электронов), и поэтому электроны 3d-орбитали будут объединены в пары и две из них окажутся свободными. Они и последующие 4s- и 4p-орбитали и будут заполняться по донорно-акцепторному механизму электронными парами ионов CN^- (по одной от каждого аниона):



Эти шесть орбиталей объединяются в гибридную комбинацию $d^2sp^3(sp^3d^2)$. Комплексный анион имеет форму октаэдра и характеризуется диамагнитными свойствами в силу отсутствия неспаренных электронов.

Пример 4. На основе представлений теории кристаллического поля (ТКП) распределить по T_{2g} и E_g орбиталям в сильном и слабом октаэдрических полях лигандов электроны центрального иона с конфигурацией nd^5 . Привести примеры таких комплексов.

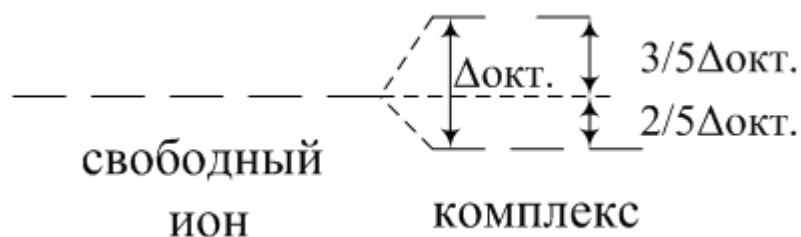
Ответ.



Электронную конфигурацию nd^5 имеют, например, ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} ($3d^5$). Примерами комплексов слабого поля являются гексааква-ионы, а комплексами сильного поля – гексациано-ионы.

Пример 5. Рассчитать энергию стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) для комплексов, указанных в примере 4. Будут ли окрашены эти комплексные ионы?

Ответ. ЭСКП отражает выигрыш в энергии при образовании химических связей, обусловленный расщеплением пятикратно вырожденного уровня энергии d-орбиталей в свободном ионе на две группы различных по энергии орбиталей. В частности в октаэдрическом поле лигандов



Если на T_{2g} -орбиталях находится n электронов, а на E_g – m электронов, то абсолютная величина ЭСКП равна:

$$\text{ЭСКП} = \left(\frac{2}{5}n - \frac{3}{5}m \right) \Delta_{\text{окт.}}$$

Для приведённых в примере 4 комплексов в слабом поле

$$\text{ЭСКП} = \left(\frac{2}{5} \cdot 3 - \frac{3}{5} \cdot 2 \right) \Delta_{\text{окт.}} = 0,$$

а в сильном поле

$$\text{ЭСКП} = \left(\frac{2}{5} \cdot 5 - \frac{3}{5} \cdot 0 \right) \Delta_{\text{окт.}} = 2\Delta_{\text{окт.}}$$

Как видно, в рамках ТКП комплексы ионов с электронной конфигурацией nd^5 с лигандами слабого поля должны быть непрочными, что и подтверждается примерами ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} .

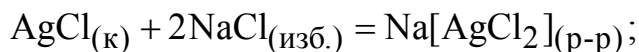
ТКП даёт простую трактовку вопроса о наличии или отсутствии окраски у комплексного соединения (иона). Бесцветны должны быть комплексы с электронной конфигурацией nd^0 или nd^{10} , а все остальные – окрашены. Таким образом, в рамках этих представлений комплексные ионы с электронной конфигурацией центрального иона nd^5 должны быть окрашены, в частности комплексы ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} .

Пример 6. Написать не менее 3-х уравнений реакций, позволяющих перевести малорастворимый в воде $AgCl$ в раствор за счёт

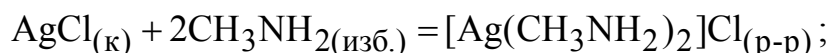
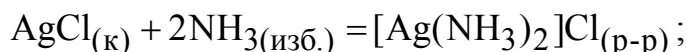
комплексообразования. Как качественно сравнить прочность этих комплексных ионов?

Ответ. Малорастворимый в воде хлорид серебра легко переходит в растворимое состояние за счёт комплексообразования

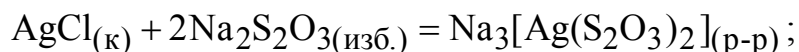
а) в избытке хлоридного раствора:



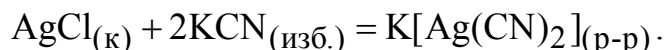
б) в избытке водного раствора аммиака и аминов:



в) в избытке раствора тиосульфата натрия:



г) в избытке раствора цианида калия:

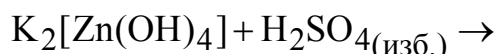


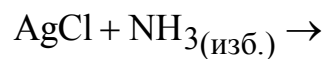
Сопоставление прочности комплексных ионов, образованных одним и тем же центральным ионом, можно произвести на основе положения лигандов в спектрохимическом ряду – ряду по силе поля лигандов. Из чего следует, что самым непрочным из четырёх комплексных ионов будет $[\text{AgCl}_2]^-$, а самым прочным – $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Аммиачный и тиосульфатный комплексы будут характеризоваться промежуточной прочностью.

Вариант 1

1. Дать названия следующим комплексным соединениям и указать внутреннюю и внешнюю сферы: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

2. Написать уравнения реакций:





3. Описать химическую связь в комплексных ионах $[\text{NiF}_4]^{2-}$ и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ с позиции метода ВС и указать геометрию комплексного иона и его магнитные свойства.

4. На основе представлений ТКП распределить по T_{2g} - и E_g -орбиталям в сильном и слабом октаэдрических полях лигандов электроны центрального иона с конфигурацией nd^6 . Привести примеры таких комплексов.

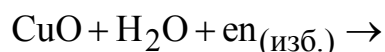
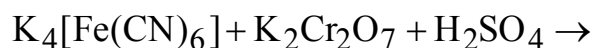
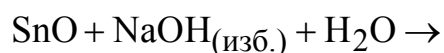
5. Рассчитать ЭСКП для комплексов, указанных в задании 4. Будут ли окрашены эти комплексные ионы?

6. Написать уравнения реакций приготовления реактива, используемого для проведения «реакции серебряного зеркала», из нитрата серебра. Написать уравнения реакций окисления этим реактивом формальдегида и глюкозы.

Вариант 2

1. Дать названия комплексным соединениям $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Указать ион-комплексообразователь и его к.ч.

2. Написать уравнения реакций:



3. Описать химическую связь в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и молекуле $\text{Ni}(\text{CO})_4$ с позиции метода ВС и указать тип гибридизации орбиталей иона-комплексообразователя и геометрическую форму частиц.

4. На основе представлений ТКП распределить по T_{2g} - и E_g -орбиталям в сильном и слабом октаэдрических полях лигандов электроны центрального иона с конфигурацией nd^4 . Привести примеры таких комплексов.

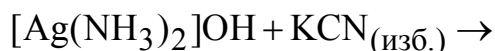
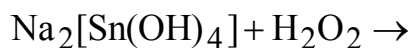
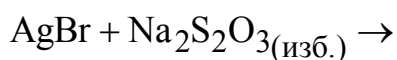
5. Рассчитать ЭСКП для комплексов, указанных в задании 4. Будут ли окрашены эти комплексные ионы?

6. Написать не менее 3-х уравнений реакций, позволяющих перевести малорастворимый в воде CuI в раствор за счёт комплексообразования. Имеют ли окраску полученные соединения?

Вариант 3

1. Какие к.ч. наблюдаются для комплексов с центральным ионом, имеющим заряд +1, +2, +3? Привести примеры и дать названия комплексным соединениям.

2. Написать уравнения реакций:



3. Описать химическую связь в комплексных ионах $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ с позиции метода ВС и указать тип гибридизации орбиталей центрального иона и магнитные свойства комплексов.

4. Привести схему расщепления энергии d-орбиталей в тетраэдрическом поле лигандов. Как вычисляется ЭСКП в этом случае?

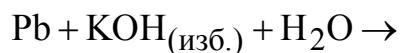
5. Среди приведённых комплексных ионов указать бесцветные: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $[\text{AlF}_6]^{3-}$; $[\text{MnF}_6]^{4-}$; $[\text{HgS}_2]^{2-}$; $[\text{AgCl}_2]^-$; $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.
Ответ аргументировать.

6. Написать уравнение качественной реакции на многоатомные спирты с щелочной взвесью $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на примере этиленгликоля. Написать не менее 2-х уравнений реакций разрушения полученного комплексного соединения.

Вариант 4

1. Дать названия следующим комплексным соединениям и указать внутреннюю и внешнюю сферы: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}]\text{SO}_4$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.

2. Написать уравнения реакций:



3. Описать химическую связь в молекулах карбонилов $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с позиции метода ВС и указать: тип гибридизации орбиталей центрального иона, геометрическую форму молекул и их магнитные свойства.

4. На основе представлений ТКП распределить по T_{2g} - и E_g -орбиталям в сильном и слабом октаэдрических полях лигандов

электроны центрального иона с конфигурацией nd^7 . Привести примеры таких комплексов.

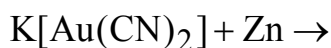
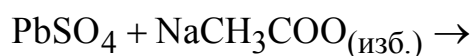
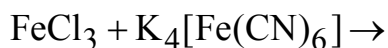
5. Рассчитать ЭСКП для комплексов, указанных в задании 4. Будут ли окрашены эти комплексные ионы?

6. Написать не менее 3-х уравнений реакций, позволяющих перевести малорастворимый в воде $Ni(OH)_2$ в раствор за счёт комплексообразования. Имеют ли окраску полученные соединения?

Вариант 5

1. Дать названия следующим комплексным соединениям и указать ион-комплексообразователь и его к.ч.: $K_3[Fe(CN)_6]$; $[Pt(NH_3)_2Br_2]$.

2. Написать уравнения реакций:



3. Описать химическую связь в комплексных ионах $[CuCl_2]^-$ и $[HgI_4]^{2-}$ с позиции метода ВС и указать тип гибридизации орбиталей центрального иона и геометрическую форму комплексов.

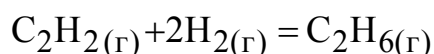
4. Какие к.ч. наблюдаются для комплексов с центральным ионом, имеющим степень окисления +4, +5, +6? Привести примеры и дать названия комплексным соединениям.

5. На основе представлений ТКП распределить по T_{2g} - и E_g -орбиталям в сильном и слабом тетраэдрических полях лигандов электроны центрального иона с конфигурацией nd^4 . Привести примеры таких комплексов.

6. Концентрированный водный раствор хлорида меди(II) имеет жёлто-зелёную окраску, а разбавленный раствор этой соли голубую окраску. Приливание к этому раствору водного раствора аммиака или этилендиамина приводит к очередным изменениям окраски раствора. Дать объяснение этим фактам с позиции представлений о комплексообразовании. Написать соответствующие уравнения.

10. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Пример 1. Вычислить стандартную энтальпию реакции



по следующим данным:

$$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) = -1299,5 \text{ кДж/моль};$$

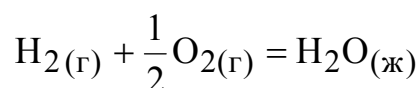
$$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) = -1559,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. Согласно закону Гесса энтальпия процесса может быть вычислена через энтальпии образования (1-е следствие) или энтальпии сгорания участников реакции (2-е следствие). Воспользуемся вторым следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ} = \Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 2\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} \text{H}_2(\text{г}) - \Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_6(\text{г}).$$

При этом обратим внимание, что в соответствии с уравнением

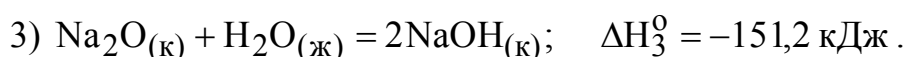
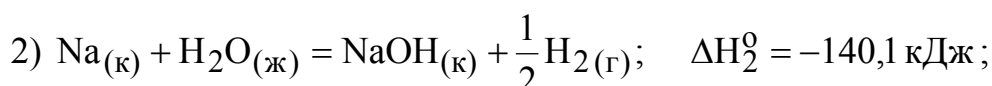
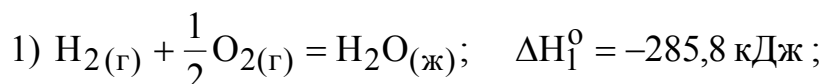


стандартная энтальпия сгорания $\text{H}_2(\text{г})$ равна стандартной энтальпии образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Таким образом:

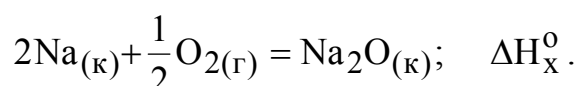
$$\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ} = \Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 2\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - \Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) =$$

$$= -1299,5 + 2 \cdot (-285,8) - (-1559,7) = -311,4 \text{ кДж}$$

Пример 2. Вычислить стандартную энтальпию образования $\text{Na}_2\text{O}_{(к)}$ на основе следующих термохимических данных:



Решение. Стандартной энтальпии образования $\text{Na}_2\text{O}_{(к)}$ соответствует следующее термохимическое уравнение:

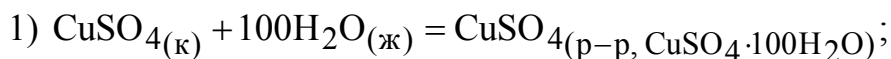


Термохимические уравнения позволяют производить над собой алгебраические операции: сложение, вычитание, умножение и деление на постоянное число. Искомое уравнение получается сложением первого уравнения с удвоенным вторым уравнением и вычитанием из полученной суммы третьего уравнения:

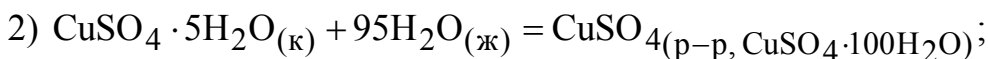
$$\Delta H_x^0 = \Delta H_1^0 + 2\Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 = -285,8 + 2 \cdot (-140,1) - (-151,2) = -414,8 \text{ кДж}.$$

Пример 3. Стандартные энтальпии образования $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ и $\text{CuSO}_4_{(к)}$ равны соответственно $-285,8$ и $-770,9$ кДж/моль. Энтальпии растворения $\text{CuSO}_4_{(к)}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(к)}$ в воде с образованием раствора состава $\text{CuSO}_4 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ равны $-67,0$ и $12,5$ кДж/моль. На основе этих термохимических данных вычислить стандартную энтальпию образования $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(к)}$.

Решение. Запишем данные по энтальпиям растворения в виде термохимических уравнений:

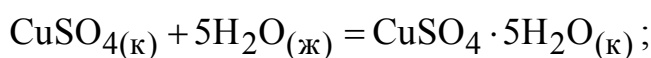


$$\Delta H_1 = -67,0 \text{ кДж}.$$



$$\Delta H_2 = 12,5 \text{ кДж}.$$

Обратим внимание, что энтальпии этих процессов, строго говоря, не являются стандартными величинами! Как видно, вычитание второго уравнения из первого ведёт к следующему термохимическому уравнению:



$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -67,0 - 12,5 = -79,5 \text{ кДж}.$$

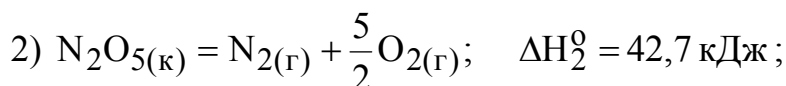
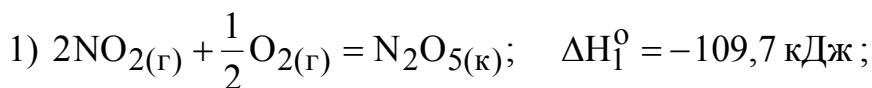
Значение же энтальпии реакции образования кристаллогидрата из безводной соли и воды позволяет, пользуясь первым следствием из закона Гесса, определить искомую величину:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} - 5\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{CuSO}_{4(\text{к})}.$$

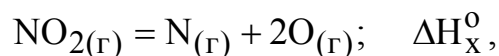
Отсюда:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} &= \Delta H^{\circ} + 5\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{CuSO}_{4(\text{к})} = \\ &= -79,5 + 5 \cdot (-285,8) - 770,9 = -2279,4 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Пример 4. Вычислите стандартную среднюю энтальпию связи азот-кислород в молекуле диоксида азота по следующим данным:



Решение. Для нахождения искомой величины необходимо знать энтальпию реакции



половинное значение которой и есть стандартная средняя энтальпия связи азот–кислород в диоксиде азота. Энтальпию написанного термохимического уравнения (и само уравнение) можно получить, комбинируя приведённые уравнения или пользуясь следствием из закона Гесса, что по существу одно и то же. Продемонстрируем это.

Искомое термохимическое уравнение можно получить, складывая половину первого уравнения с половиной второго и вычитая из этой суммы половину третьего уравнения и четвёртое уравнение:

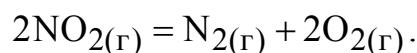
$$\Delta H_{\text{x}}^{\circ} = \frac{1}{2}\Delta H_1^{\circ} + \frac{1}{2}\Delta H_2^{\circ} - \frac{1}{2}\Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ}.$$

С другой стороны, энтальпии процессов 3) и 4) есть удвоенные (с обратным знаком) энтальпии образования атомарного азота и кислорода. Иными словами,

$$\Delta H_{\text{обр. N}_{(\text{г})}}^{\circ} = -\frac{1}{2}\Delta H_3^{\circ};$$

$$\Delta H_{\text{обр. O}_{(\text{г})}}^{\circ} = -\frac{1}{2}\Delta H_4^{\circ}.$$

А сумма реакций 1) и 2) даёт термохимическое уравнение



Энтальпия этого процесса есть ни что иное, как удвоенная (с обратным знаком) стандартная энтальпия образования $\text{NO}_{2(\text{г})}$, т. е

$$\Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} = -2\Delta H_{\text{обр. NO}_{2(\text{г})}}^{\circ}$$

или

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{NO}_{2(\text{г})} = -\frac{1}{2}(\Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ}).$$

По первому следствию из закона Гесса энтальпия искомой реакции равна:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{N}_{(\text{г})} + 2\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{O}_{(\text{г})} - \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{NO}_{2(\text{г})} = \\ &= -\frac{1}{2}\Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ} - \left[-\frac{1}{2}(\Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ}) \right]. \end{aligned}$$

В результате получили то же выражение, что написано выше.

Таким образом,

$$2\Delta H_{\text{ср.}}^{\circ} \text{N}\cdots\text{O} = \frac{1}{2}(-109,7) + \frac{1}{2}(42,7) - \frac{1}{2}(-945,4) - (-498,4) = 937,6 \text{ кДж},$$

$$\Delta H_{\text{ср.}}^{\circ} \text{N}\cdots\text{O} = \frac{937,6}{2} = 468,8 \text{ кДж / моль связи}.$$

Пример 5. Вычислить стандартную энтальпию растворения в воде безводного хлорида алюминия на основе следующих термодимических данных:

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{Al}^{3+} (\text{р-р, ст.с.}) = -529,7 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{Cl}^{-} (\text{р-р, ст.с.}) = -167,1 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} = -2691,6 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285,8 \text{ кДж / моль};$$

$$\text{AlCl}_{3(\text{к})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}; \Delta H^{\circ} = -272,6 \text{ кДж};$$

Решение. Искомую величину можно определить, зная стандартные энтальпии образования $\text{AlCl}_{3(\text{к})}$ и этого же соединения в растворе.

Стандартную энтальпию образования $\text{AlCl}_3(\text{к})$ находим, используя приведённое термохимическое уравнение образования кристаллогидрата из безводной соли и воды, а также следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к}) - \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3(\text{к}) - 6\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}(\text{ж});$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3(\text{к}) &= \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к}) - 6\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) - \Delta H^{\circ} = \\ &= -2691,6 - 6(-285,8) - (-272,6) = -704,2 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартная энтальпия образования хлорида алюминия в растворе аддитивно складывается из стандартных энтальпий образования ионов:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3(\text{р-р, ст. с.}) &= \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{Al}^{3+}(\text{р-р, ст. с.}) + 3\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{Cl}^{-}(\text{р-р, ст. с.}) = \\ &= -529,7 + 3 \cdot (-167,1) = -1031 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

С другой стороны, эта величина равна сумме стандартных энтальпий образования $\text{AlCl}_3(\text{к})$ и растворения этой соли в воде с образованием бесконечно разбавленного раствора (стандартное состояние):

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3(\text{р-р, ст. с.}) = \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3(\text{к}) + \Delta H_{\text{раств.}}^{\circ} \text{AlCl}_3(\text{к}).$$

Из двух последних уравнений находим искомую величину стандартной энтальпии растворения в воде безводного кристаллического хлорида алюминия:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{раств.}}^{\circ} \text{AlCl}_3(\text{к}) &= \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3(\text{р-р, ст. с.}) - \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3(\text{к}) = \\ &= \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{Al}^{3+}(\text{р-р, ст. с.}) + 3\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{Cl}^{-}(\text{р-р, ст. с.}) - \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{AlCl}_3(\text{к}) = \\ &= -1031 - (-704,2) = -326,8 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Пример 6. Вычислить энтальпию растворения $\text{KCl}(\text{к})$ в воде с образованием полуторомоляльного раствора по следующим данным:

$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}$ раствора состава $\text{KCl} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ равна $-420,46$ кДж/моль (KCl);

$[\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{KCl}_{(\text{p-p}, \text{KCl} \cdot 20\text{H}_2\text{O})}]$;

$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}$ раствора состава $\text{KCl} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ равна $-419,50$ кДж/моль;

$[\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{KCl}_{(\text{p-p}, \text{KCl} \cdot 50\text{H}_2\text{O})}]$;

$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{KCl}_{(\text{к})} = -436,56$ кДж/моль.

Решение. Энтальпия образования данного соединения в растворе определённой концентрации (или энтальпия образования раствора этой концентрации) равна стандартной энтальпии образования этого соединения (жидкого, газообразного или кристаллического) плюс энтальпия растворения соединения в растворителе с образованием раствора названной концентрации. Величины относят к 1 моль растворяемого вещества.

Определим моляльности растворов состава $\text{KCl} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCl} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$:

$$\text{KCl} \cdot 20\text{H}_2\text{O}; m_{\text{p-ра}} = \frac{1}{18 \cdot 20 / 1000} = 2,78;$$

$$\text{KCl} \cdot 50\text{H}_2\text{O}; m_{\text{p-ра}} = \frac{1}{18 \cdot 50 / 1000} = 1,11.$$

Интерполяцией между величинами энтальпий образования растворов моляльности 1,11 и 2,78 находим энтальпию образования полумоляльного раствора KCl :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{раствора моляльности } 1,5 &= \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{раствора моляльности } 1,11 + \\ &+ \frac{-420,46 + 419,50}{2,78 - 1,11} (1,50 - 1,11) = -419,50 - 0,22 = -419,72 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

или

$$\Delta H_{\text{обр. раствора моляльности 1,5}} = \Delta H_{\text{обр. раствора моляльности 2,78}} + \frac{-420,46 + 419,50}{2,78 - 1,11} (2,78 - 1,50) = -420,46 + 0,74 = -419,72 \text{ кДж/моль.}$$

Находим искомую величину:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{раств. KCl}_{(к)}} \text{ с образованием раствора моляльности 1,50} &= \\ &= \Delta H_{\text{обр. раствора моляльности 1,5}} - \Delta H_{\text{обр. KCl}_{(к)}}^{\circ} = \\ &= -419,72 - (-436,56) = 16,84 \text{ кДж / моль.} \end{aligned}$$

Вариант 1

1. Вычислить стандартную энтальпию образования $\text{CH}_4(\text{г})$ по следующим данным:

$$\Delta H_{\text{сгор.}}^{\circ} \text{CH}_4(\text{г}) = -890,3 \text{ кДж / моль ;}$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{CO}_2(\text{г}) = -393,5 \text{ кДж / моль ;}$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285,8 \text{ кДж / моль .}$$

(-74,8 кДж/моль)

2. Определить стандартную энтальпию реакции



используя следующие термохимические данные:

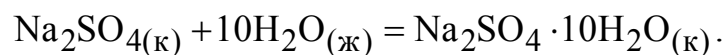
$$1) \text{KClO}_3(\text{к}) = \text{KCl}_{(\text{к})} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{г}); \Delta H_1^{\circ} = -47,5 \text{ кДж ;}$$

$$2) \text{KClO}_4(\text{к}) = \text{KCl}_{(\text{к})} + 2\text{O}_2(\text{г}); \Delta H_2^{\circ} = -9,4 \text{ кДж .}$$

(-161,8 кДж)

3. Энтальпии растворения $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к})$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ в воде с образованием раствора состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ равны соответственно

-4,4 и 77,7 кДж/моль. На основе этих данных рассчитать энтальпию реакции:



(-82,1 кДж)

4. Вычислить стандартную энтальпию связи углерод-кислород в молекуле оксида углерода(II) по следующим данным:

1) $\text{C}_{(\text{к, графит})} = \text{C}_{(\text{г})}$; $\Delta\text{H}_1^0 = 715,0 \text{ кДж}$;

2) $\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{O}_{(\text{г})}$; $\Delta\text{H}_2^0 = 498,4 \text{ кДж}$;

$$\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0 \text{CO}_{(\text{г})} = -110,5 \text{ кДж/моль} .$$

(1074,7 кДж/моль связи)

5. Зная величины

$$\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0 \text{K}^+ (\text{р-р, ст.с.}) = -252,3 \text{ кДж/моль} ;$$

$$\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0 \text{Cl}^- (\text{р-р, ст.с.}) = -167,1 \text{ кДж/моль} ;$$

$$\Delta\text{H}_{\text{раств.}}^0 \text{KCl}_{(\text{к})} = 17,2 \text{ кДж/моль} ,$$

определить стандартную энтальпию образования $\text{KCl}_{(\text{к})}$.

(-436,6 кДж/моль)

6. Вычислить энтальпию растворения $\text{ZnCl}_{2(\text{к})}$ в воде с образованием одномоляльного раствора по следующим данным:

$$\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0 \text{ZnCl}_{2(\text{к})} = -415,1 \text{ кДж/моль} ;$$

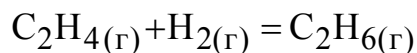
$$\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0 \text{ZnCl}_{2(\text{р-р, ZnCl}_2 \cdot 50\text{H}_2\text{O})} = -471,2 \text{ кДж/моль} ;$$

$$\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0 \text{ZnCl}_{2(\text{р-р, ZnCl}_2 \cdot 100\text{H}_2\text{O})} = -477,6 \text{ кДж/моль} .$$

(-57,4 кДж/моль)

Вариант 2

1. Вычислить стандартную энтальпию реакции



по следующим данным:

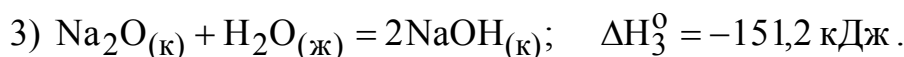
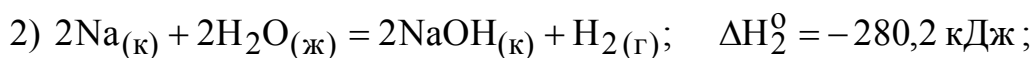
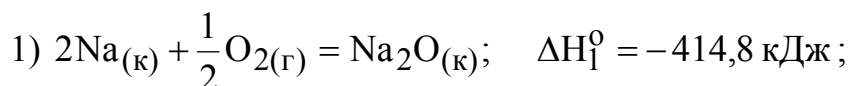
$$\Delta H_{\text{сгор.}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} = -1411,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{сгор.}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} = -1559,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

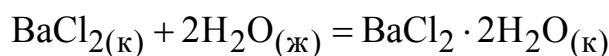
(-137,2 кДж)

2. Определить стандартную энтальпию образования жидкой воды, используя следующие термохимические данные:



(-285,8 кДж/моль)

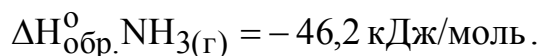
3. Энтальпии растворения $\text{BaCl}_{2(\text{к})}$ в воде с образованием раствора состава $\text{BaCl} \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ равна $-11,8$ кДж/моль, а энтальпия реакции



составляет $-30,8$ кДж. Рассчитать энтальпию растворения в воде кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ с образованием раствора состава $\text{BaCl} \cdot 100\text{H}_2\text{O}$. (19,0 кДж/моль)

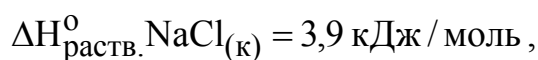
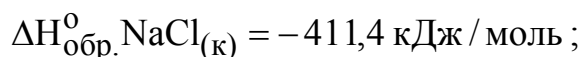
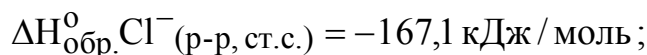
4. Вычислить стандартное значение средней энтальпии связи азот-водород в молекуле аммиака по следующим данным:





(391,0 кДж/моль связи)

5. Зная величины

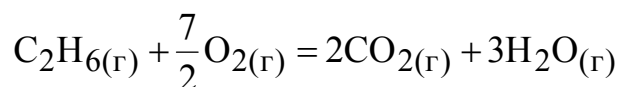


определить стандартную энтальпию образования иона Na^+ в водном растворе. (-240,4 кДж/моль)

6. Вычислить энтальпию образования водного раствора серной кислоты состава $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 75\text{H}_2\text{O}$, если энтальпии образования водных растворов H_2SO_4 моляльности 1,11 и 0,556 равны соответственно -887,2 и -887,8 кДж/моль. (-887,5 кДж/моль)

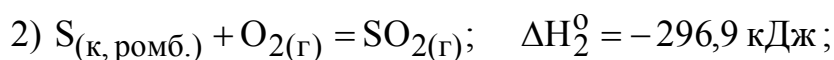
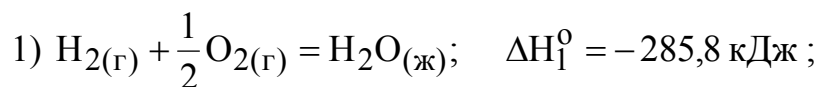
Вариант 3

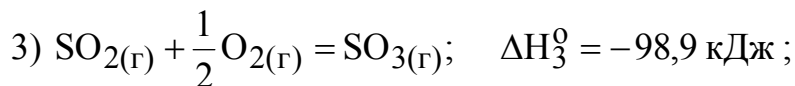
1. Стандартное значение внутренней энергии реакции



составляет -1560,9 кДж. Вычислить стандартную энтальпию указанной реакции при 298,15 К. (-1559,7 кДж)

2. Определить стандартную энтальпию образования $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$, используя следующие термохимические данные:

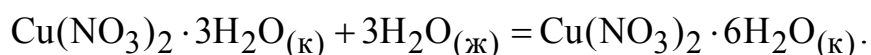




(-814,2 кДж/моль)

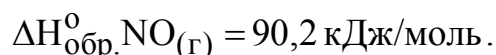
3. Энтальпии растворения в воде кристаллогидратов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ с образованием раствора состава $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 320\text{H}_2\text{O}$ равны соответственно 10,8 и 45,0 кДж/моль.

Рассчитать энтальпию реакции:



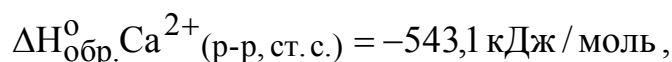
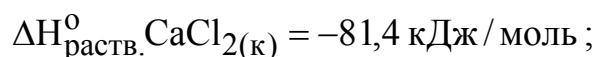
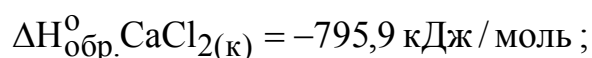
(-34,2 кДж)

4. Вычислить стандартное значение энтальпии связи азот–кислород в молекуле NO по следующим данным:



(631,7 кДж/моль связи)

5. Зная величины



определить стандартную энтальпию образования иона Cl^- в водном растворе. (-167,1 кДж/моль)

6. Вычислить энтальпию разбавления водного раствора нитрата свинца моляльности 0,556 до моляльности 0,111 по следующим данным:

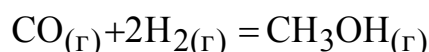
$$\Delta H_{\text{обр.}} \text{Pb(NO}_3)_2[\text{p-p, Pb(NO}_3)_2 \cdot 100\text{H}_2\text{O}] = -425,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}} \text{Pb(NO}_3)_2[\text{p-p, Pb(NO}_3)_2 \cdot 1000\text{H}_2\text{O}] = -417,6 \text{ кДж/моль.}$$

(3,4 кДж/моль)

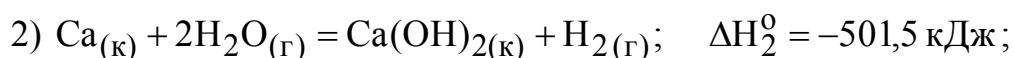
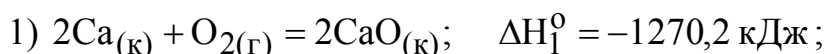
Вариант 4

1. Вычислить стандартную энтальпию реакции



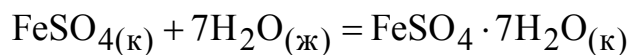
по справочным данным. Рассчитать стандартное значение внутренней энергии для этого процесса. (– 91,5 кДж; – 86,5 кДж)

2. Определить стандартную энтальпию образования газообразной воды, используя следующие термодимические данные:



(– 241,8 кДж/моль)

3. Энтальпии растворения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ в воде с образованием раствора состава $\text{FeSO}_4 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$ равна 20,7 кДж/моль, а энтальпия реакции



составляет –87,6 кДж. Рассчитать энтальпию реакции растворения в воде безводного сульфата железа(II) с образованием раствора состава $\text{FeSO}_4 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$. (– 66,9 кДж/моль)

4. Вычислить стандартное значение средней энтальпии связи фосфор–водород в молекуле фосфина по следующим данным:

$$1) P_{(к, \text{белый})} = P_{(г)}; \quad \Delta H_1^0 = 316,5 \text{ кДж/моль};$$

$$2) H_2(г) = 2H(г); \quad \Delta H_2^0 = 436,0 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0. PH_3(г) = 5,4 \text{ кДж/моль}.$$

(321,7 кДж/моль связи)

5. Зная величины

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0. Cl^- (\text{p-p, ст.с.}) = -167,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0. KCl (\text{p-p, ст.с.}) = -419,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0. Br^- (\text{p-p, ст.с.}) = -121,4 \text{ кДж/моль};$$

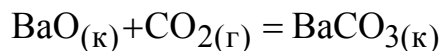
$$\Delta H_{\text{раств.}}^0. KBr_{(к)} = 19,8 \text{ кДж/моль},$$

определить стандартную энтальпию образования $KBr_{(к)}$. (-393,5 кДж/моль)

6. Стандартная энтальпия образования $CaCl_{2(к)}$ равна -795,9 кДж/моль, а энтальпия растворения этого соединения в воде с образованием растворов молярной концентрации 2,78 и 1,11 равны соответственно -74,4 и -77,3 кДж/моль. Вычислить энтальпию образования раствора состава $CaCl_2 \cdot 40H_2O$. (-872,2 кДж/моль)

Вариант 5

1. Вычислить стандартную энтальпию реакции



по следующим данным:

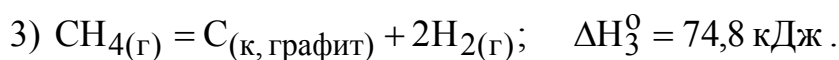
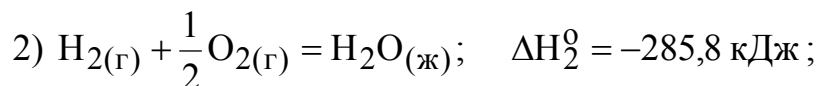
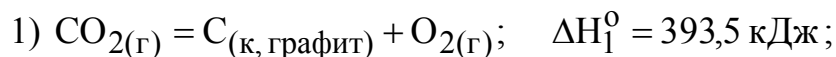
$$\Delta H_{\text{обр.}}^0. BaO_{(к)} = -548,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0. BaCO_{3(к)} = -1211,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{сгор.}}^{\circ} \text{C}_{(\text{к, графит})} = -393,5 \text{ кДж / моль} .$$

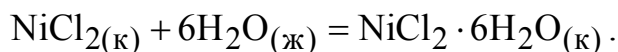
(-269,5 кДж)

2. Какое количество теплоты выделится при сгорании 24 г метана, если известны следующие термохимические данные:



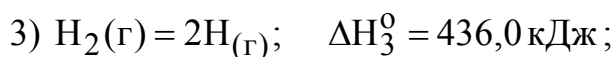
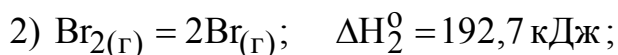
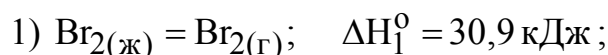
(1335,5 кДж)

3. Энтальпии растворения $\text{NiCl}_{2(\text{к})}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ в воде с образованием раствора состава $\text{NiCl}_2 \cdot 300\text{H}_2\text{O}$ равны соответственно -80,1 и 7,9 кДж/моль. На основе этих данных рассчитать энтальпию реакции:



(-88,0 кДж)

4. Вычислить стандартное значение энтальпии связи водород-бром в молекуле бромоводорода по следующим данным:



$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{HBr}_{(\text{г})} = -36,3 \text{ кДж/моль} .$$

(366,1 кДж/моль связи)

5. Зная величины

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{KCl}_{(\text{р-р, ст.с.})} = -419,4 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{KBr}_{(\text{p-p, ст.с.})} = -373,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{NaCl}_{(\text{p-p, ст.с.})} = -407,5 \text{ кДж/моль},$$

определить стандартную энтальпию образования в растворе бромида натрия. (– 361,8 кДж/моль)

6. Вычислить энтальпию растворения газообразного HBr в воде с образованием двумоляльного раствора по следующим данным:

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{HBr}_{(\text{p-p, HBr} \cdot 20\text{H}_2\text{O})} = -118,7 \text{ кДж/моль};$$

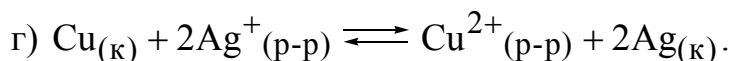
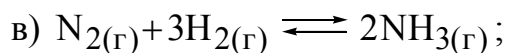
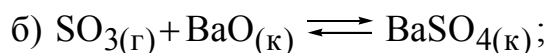
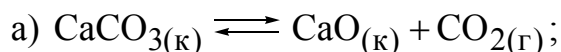
$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{HBr}_{(\text{p-p, HBr} \cdot 50\text{H}_2\text{O})} = -119,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{HBr}_{(\text{г})} = -36,3 \text{ кДж/моль}.$$

(–83,0 кДж/моль)

11. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Пример 1. Привести уравнения для вычисления констант равновесия K_p и K_c следующих процессов:



Для гомогенной реакции, протекающей в газовой фазе, установить отношение между K_p и K_c .

Решение. Для гетерогенных процессов концентрации веществ, находящихся в конденсированной (жидкой или твёрдой) фазе, не входят в

выражение для константы равновесия. В связи с этим выражения для констант равновесия процессов а)–г) имеют вид:

$$\text{а) } K_c = C_{\text{CO}_2}; K_p = P_{\text{CO}_2};$$

$$\text{б) } K_c = \frac{1}{C_{\text{SO}_3}}; K_p = \frac{1}{P_{\text{SO}_3}};$$

$$\text{в) } K_c = \frac{(C_{\text{NH}_3})^2}{C_{\text{N}_2} \cdot (C_{\text{H}_2})^3}; K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3};$$

$$\text{г) } K_c = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{(C_{\text{Ag}^+})^2}.$$

Из уравнения Менделеева–Клапейрона $PV = nRT$ следует, что

$$P = \frac{n}{V} RT = CRT,$$

где C – концентрация реагента в моль/л.

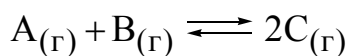
Тогда для процесса в) имеем:

$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(C_{\text{NH}_3})^2 \cdot (RT)^2}{C_{\text{N}_2} \cdot (RT) \cdot (C_{\text{H}_2})^3 \cdot (RT)^3} = K_c \cdot (RT)^{-2}$$

где показатель степени (-2) представляет собой разность между суммарным количеством газообразных веществ продуктов реакции и исходных веществ:

$$-2 = \sum n_{\text{прод.}}^{\text{газ}} - \sum n_{\text{исх. в-в}}^{\text{газ}}.$$

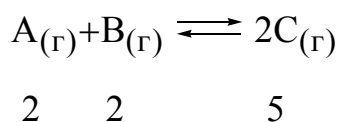
Пример 2. В замкнутый сосуд ввели газообразные вещества А, В и С, их исходные концентрации составили по 3 моль/л. После установления в системе химического равновесия



при некоторой температуре равновесная концентрация вещества С составила 5 моль/л. Вычислите равновесный выход продукта реакции С в тех же условиях, если исходные концентрации веществ А и В составляли по 8 моль/л.

Решение. Концентрация вещества С, полученного в результате взаимодействия веществ А и В, возросла на $(5-3)=2$ моль/л. Следовательно, в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции исходные концентрации веществ А и В уменьшились на 1 моль/л.

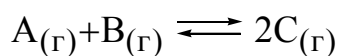
Тогда равновесные концентрации реагентов составят, моль/л:



Вычисляем константу равновесия процесса

$$K_c = \frac{(C_C)^2}{C_A \cdot C_B} = \frac{5^2}{2 \cdot 2} = 6,25.$$

Обозначим равновесную концентрацию вещества С, полученную при взаимодействии 8 моль/л А и 8 моль/л В, через x моль/л (в исходном состоянии в системе согласно условию задачи вещества С не было). Следовательно, исходные концентрации реагентов А и В уменьшились на $0,5x$ моль. Новые равновесные концентрации веществ составят



равновесные
концентрации, моль / л $(8-0,5x) \quad (8-0,5x) \quad x$

Константа равновесия реакции не зависит от концентраций исходных веществ при данных T и P , т.е.

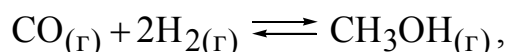
$$K_c = \frac{x^2}{(8-0,5x)^2} = 6,25,$$

откуда $x = 8,89$.

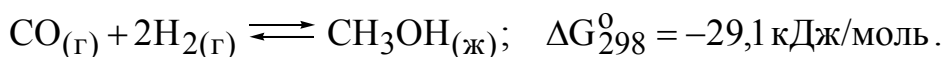
Если бы вещества А и В прореагировали полностью, то при 100 %-м выходе концентрация продукта С составила бы 16 моль/л. Следовательно, равновесный выход продукта реакции равен

$$\eta = \frac{8,89}{16} \cdot 100 \% = 55,6 \%$$

Пример 3. Вычислить константу равновесия K_p при 298 К для процесса



используя следующие данные:



Давление насыщенного пара метанола при 298 К равно 16200 Н/м^2 .

Решение. Применяя законы идеального газового состояния для $\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$ при давлении 1 атм (101,325 кПа), можно вычислить величину ΔG_{298}^0 для процесса $\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$:

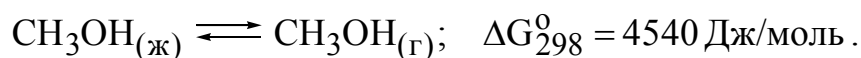
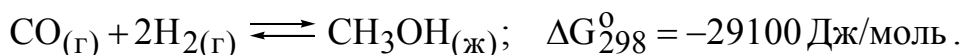
$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p,$$

где $K_p = P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (для гетерогенной реакции константа равновесия равна давлению паров метанола). Следовательно,

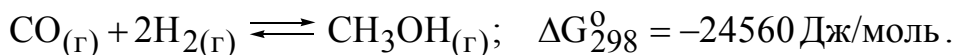
$$\Delta G_{298}^0 = -2,303 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \lg \frac{16200}{101325} = 4540 \text{ Дж/моль}$$

(под знаком логарифма должна быть безразмерная величина).

Таким образом, имеем:



Суммируя эти два уравнения, получаем:



Константа равновесия данного процесса определяется из уравнения:

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln(K_p)_{298},$$

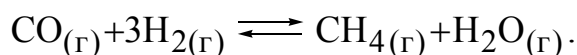
т.е.

$$-24560 = -2,303 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \lg(K_p)_{298},$$

откуда

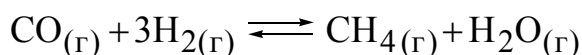
$$(K_p)_{298} = 2 \cdot 10^4.$$

Пример 4. В сосуде объёмом 4 л при некоторой температуре установилось равновесие



Начальные количества веществ CO и H₂ составляли соответственно 4 и 8 моль. Вычислить равновесные концентрации реагентов и константу равновесия процесса K_c, если к моменту установления равновесия процесса образовалось 2 моль CH₄.

Решение.



исходные количества

4 8 0 0

веществ, моль

равновесные количества

2 2 2 2

веществ, моль

Равновесные количества реагентов рассчитываются по уравнению реакции, учитывая стехиометрические соотношения между ними. В связи с тем, что продукты реакции (CH₄ и H₂O) получаются в молярном соотношении 1:1, то равновесные их количества вещества одинаковы и составляют по 2 моль. Следовательно, для получения 2 моль метана (или паров воды), расходуется в 3 раза большее количество вещества водорода,

т.е. 6 моль. Тогда равновесное количество вещества H_2 составляет $(8-6) = 2$ моль. Количество вещества CO , которое вступило в реакцию, составляет 2 моль, так как количество прореагировавшего вещества CO равно количеству образовавшихся веществ CH_4 и H_2O . Следовательно, равновесное количество вещества CO равно $(4-2) = 2$ моль.

Вычисляем равновесные концентрации реагентов:

$$C_{\text{CO}} = C_{\text{H}_2} = C_{\text{CH}_4} = C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 \text{ моль}}{4 \text{ л}} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Константа равновесия реакции равна:

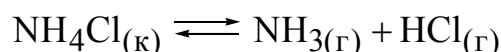
$$K_c = \frac{C_{\text{CH}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}} \cdot (C_{\text{H}_2})^3} = \frac{0,5 \cdot 0,5}{0,5 \cdot 0,5^3} = 4.$$

Пример 5. Вычислить температуру, при которой давление газообразных веществ вследствие термической диссоциации хлорида аммония будет равно атмосферному (101,325 кПа), используя следующие данные:

	$\Delta H_{f,298}^{\circ}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{f,298}^{\circ}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(к)}$	-314,2	-203,2
$\text{HCl}_{(г)}$	-92,3	-95,3
$\text{NH}_3_{(г)}$	-46,2	-16,71

При вычислении принять, что величины ΔH° и ΔS° термического разложения хлорида аммония не зависят от температуры.

Решение. Для рассматриваемого гетерогенного химического равновесия



пусть T является температурой, при которой хлорид аммония подвергается термическому разложению. Предполагая, что аммиак и хлороводород при этой температуре подчиняются законам идеального газового состояния,

можно считать, что парциальные давление этих газов в смеси одинаковы и составляют по 0,5 атм (суммарное давление образовавшейся газовой смеси равно 1 атм (101,325 кПа), т.е. атмосферному давлению).

$$\text{Таким образом, } P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ атм}$$

$$\text{(или } P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = \frac{101,325}{2} \text{ кПа} = 50,6625 \text{ кПа).}$$

Константа равновесия реакции при температуре T равна

$$(K_p)_T = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} = \frac{0,5 \text{ атм}}{1 \text{ атм}} \cdot \frac{0,5 \text{ атм}}{1 \text{ атм}} = 0,25,$$

а $\lg(K_p)_T = -0,602$ (под знаком логарифма должна стоять безразмерная величина).

Если давления компонентов выражены в кПа, величина $\lg(K_p)_T$ не изменится:

$$\lg(K_p)_T = \lg(P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}) = \lg\left(\frac{50,6625 \text{ кПа}}{101,325 \text{ кПа}} \cdot \frac{50,6625 \text{ кПа}}{101,325 \text{ кПа}}\right) = -0,602.$$

Используя справочные данные о стандартных энергиях Гиббса образования веществ, вычисляем величину ΔG_{298}^0 для рассматриваемой химической реакции

$$\begin{aligned} (\Delta G_{298}^0)_{\text{х.р.}} &= (\Delta G_{\text{f},298}^0)_{\text{NH}_3(\text{г})} + (\Delta G_{\text{f},298}^0)_{\text{HCl}(\text{г})} - (\Delta G_{\text{f},298}^0)_{\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})} = \\ &= -16,71 - 95,3 + 203,2 = 91,19 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Используя соотношение $\Delta G_{298}^0 = -R \cdot 298 \cdot \ln(K_p)_{298}$, можно вычислить логарифм константы химического равновесия при 298 К:

$$91190 = -8,31 \cdot 298 \cdot 2,303 \cdot \frac{\lg(K_p)_{298}}{1^2},$$

откуда

$$\lg(K_p)_{298} = -\frac{91190}{8,31 \cdot 298 \cdot 2,303} = -15,990.$$

Находим величину ΔH_{298}^0 реакции термического разложения хлорида аммония:

$$\begin{aligned} (\Delta H_{298}^0)_{\text{х.р.}} &= (\Delta H_{\text{f},298}^0)_{\text{NH}_3(\text{г})} + (\Delta H_{\text{f},298}^0)_{\text{HCl}(\text{г})} - (\Delta H_{\text{f},298}^0)_{\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})} = \\ &= -46,2 - 92,3 + 314,2 = 175,7 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Решая систему двух уравнений

$$\begin{cases} \Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta S_{298}^0 = -R \cdot 298 \cdot 2,303 \lg(K_p)_{298} \\ \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -RT \cdot 2,303 \lg(K_p)_T \end{cases}$$

считая при этом, что величины $\Delta H_{\text{х.р.}}^0$ и $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$ не зависят от T , т.е.

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{х.р.}} = (\Delta H_T^0)_{\text{х.р.}} \cong \Delta \bar{H}^0;$$

$$(\Delta S_{298}^0)_{\text{х.р.}} = (\Delta S_T^0)_{\text{х.р.}} \cong \Delta \bar{S}^0,$$

получаем, что

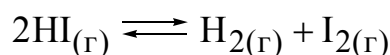
$$\lg \frac{(K_p)_T}{(K_p)_{298}} = -\frac{\Delta \bar{H}^0}{2,303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right),$$

т.е.

$$-0,602 + 15,990 = -\frac{175700}{2,303 \cdot 8,31} \left(\frac{T - 298}{T \cdot 298} \right),$$

откуда $T = 595 \text{ К}$.

Пример 6. При некоторой температуре и давлении 101,325 кПа степень термической диссоциации иодоводорода по уравнению



составляет 30 %. Вычислить константы равновесия данного процесса K_c и K_p , если начальное количество вещества иодоводорода составляло 1 моль.

Решение. Пусть α – количество вещества иодоводорода, подвергшегося термическому разложению. Вычислим равновесные количества и равновесные концентрации веществ:

	$2\text{HI}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$		
исходные			
количества, моль	1	0	0
равновесные			
количества, моль	$(1 - \alpha)$	$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$
равновесные			
концентрации, моль / л	$\frac{(1 - \alpha)}{V}$	$\frac{\alpha}{2V}$	$\frac{\alpha}{2V}$

где V – объём сосуда, в котором проходит реакция.

Данная реакция идёт без изменения объёма, поэтому величины K_c и K_p равны друг другу:

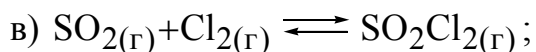
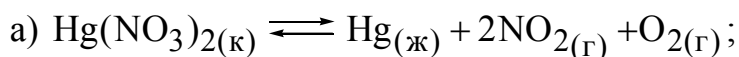
$$K_c = K_p = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\frac{\alpha}{2V} \cdot \frac{\alpha}{2V}}{\left(\frac{(1 - \alpha)}{V}\right)^2} = \frac{\alpha^2}{4 \cdot (1 - \alpha)^2}.$$

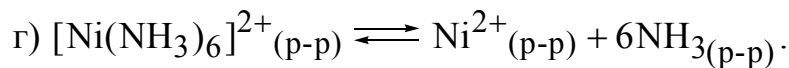
Подставляя в последнее выражение величину $\alpha = 0,3$, имеем:

$$K_c = K_p = \frac{0,3^2}{4 \cdot (1 - 0,3)^2} = 0,046.$$

Вариант 1

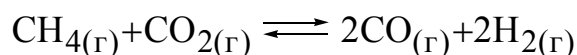
1. Привести уравнения для вычисления констант равновесия K_p и K_c следующих процессов:





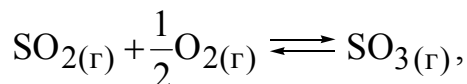
Для реакций, протекающих в газовой фазе, установить соответствие между K_p и K_c .

2. Исходные концентрации метана и оксида углерода(IV) в системе

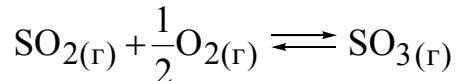


составляли соответственно 0,4 моль/л и 0,6 моль/л. Вычислить константу равновесия данного процесса, если к моменту наступления равновесия прореагировало 25 мол.% метана. ($K_c = 0,011$)

3. Вычислить при 298 К константу равновесия процесса



используя справочные данные о стандартных энтальпиях образования и стандартных энтропиях веществ:

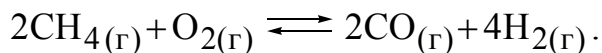


$$\Delta H_{f,298}^{\circ}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad -296,9 \quad 0 \quad -395,8$$

$$S_{298}^{\circ}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad 248,07 \quad 205,04 \quad 256,7$$

$$(K_p = 1,86 \cdot 10^{12})$$

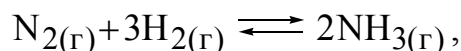
4. В реакторе при некоторой температуре установилось равновесие



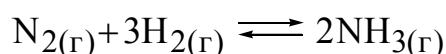
Равновесные концентрации веществ CH_4 , O_2 , CO составили, соответственно, 0,06 моль/л, 0,04 моль/л, 0,05 моль/л. Вычислить начальные концентрации исходных веществ CH_4 и O_2 , если начальные

концентрации продуктов CO и H₂ были равны 0 моль/л.
 ([CH₄]_{нач.} = 0,11 моль/л; [O₂]_{нач.} = 0,065 моль/л)

5. Вычислить при 298 К и давлении 101,325 кПа константу равновесия процесса



используя справочные данные о стандартных энтальпиях образования и стандартных энтропиях веществ:

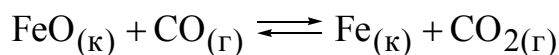


$\Delta H_{f,298}^{\circ}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	0	0	-46,2
--	---	---	-------

$S_{298}^{\circ}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	191,5	130,52	192,6
---	-------	--------	-------

$$((K_p)_{298} = 10^{5,86})$$

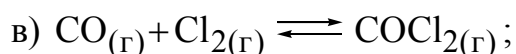
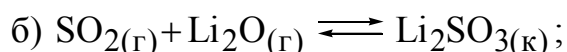
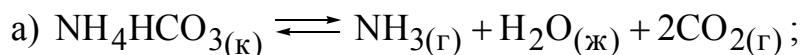
6. Вычислить константу равновесия K_p процесса

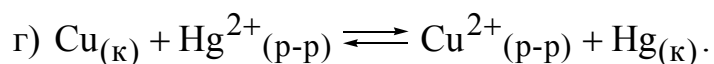


при 750 °С и 101,325 кПа, если молярная доля CO₂ в равновесной газовой смеси равна 0,40. (K_p = 0,67)

Вариант 2

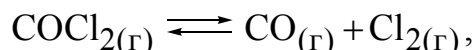
1. Привести уравнения для вычисления констант равновесия K_p и K_c следующих процессов:





Для реакций, протекающих в газовой фазе, установить отношение между K_p и K_c .

2. В сосуде объёмом 15 л содержалось 3,15 моль COCl_2 . При некоторой температуре в системе установилось равновесие



при этом количество вещества COCl_2 уменьшилось в 3 раза. Вычислить равновесные концентрации всех реагентов.

($[\text{COCl}_2] = 0,14$ моль/л ; $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,07$ моль/л)

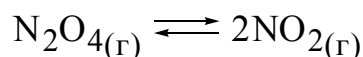
3. Используя справочные термодинамические данные, вычислить температуру, при которой давление кислорода, образующегося при термическом разложении оксида ртути(II), достигнет 101,325 кПа. (938 К)

4. При каком давлении в замкнутом сосуде установилось равновесие в системе



если парциальное давление PCl_5 в состоянии равновесия стало равным 1 атм? Величина константы равновесия процесса при данной температуре $K_p = 1,78$. ($P_{\text{общ.}} = 3,668$ атм)

5. При 300 К и давлении 101,325 кПа степень диссоциации N_2O_4 по уравнению

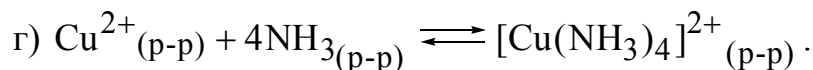
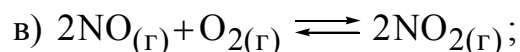
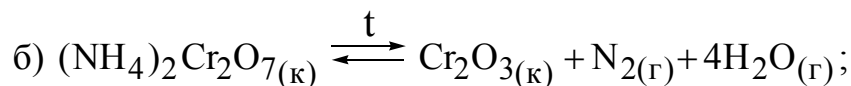
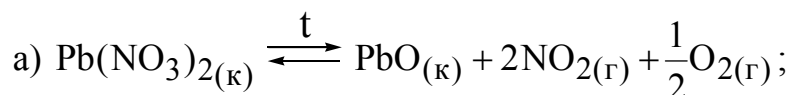


составляет 20 %. Вычислить величину константы равновесия (K_p)₃₀₀ и величину ΔG_{300}^0 для указанного процесса. Считать, что начальное количество вещества N_2O_4 составляло 1 моль. ($\Delta G_{300}^0 = 4467$ Дж / моль)

6. В сосуде объёмом 20 л вместе с катализатором содержится 126 г азота и 30 г водорода при 127 °С. К моменту наступления химического равновесия 60 мол.% водорода прореагировало с образованием аммиака. Вычислить давление в сосуде в момент установления химического равновесия. (2243,7 кПа)

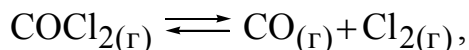
Вариант 3

1. Привести уравнения для вычисления констант равновесия K_p и K_c следующих процессов:



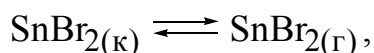
Для реакций, протекающих в газовой фазе, установить соответствие между K_p и K_c .

2. При некоторой температуре константа равновесия процесса



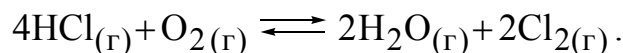
равна 0,072. Вычислить равновесные концентрации оксида углерода(II) и хлора, если исходная концентрация фосгена составляла 0,32 моль/л, а исходные концентрации CO и Cl₂ были равны 0 моль/л. ([CO] = [Cl₂] = 0,12 моль/л)

3. Вычислить средние значения величин $\Delta \bar{H}^0$ и $\Delta \bar{S}^0$ для процесса



если давление насыщенного пара бромида олова(II) при 789 К и 909 К составляет соответственно 13,332 и 101,325 кПа. ($\Delta \bar{H}^0 = 100,73$ кДж/моль ; $\Delta \bar{S}^0 = 110,8$ Дж/(моль · К))

4. При постоянном объёме и некоторой температуре в системе установилось равновесие



Исходная смесь хлороводорода и кислорода имела относительную плотность по водороду, равную 16,9. Чему равно объёмное соотношение между реагентами в состоянии равновесия, если после его достижения выход хлора составляет 50 % от теоретического?

$$(V(\text{HCl})_{\text{равн.}} : V(\text{O}_2)_{\text{равн.}} : V(\text{H}_2\text{O})_{(г)\text{равн.}} : V(\text{Cl}_2)_{\text{равн.}} = 4 : 11 : 2 : 2)$$

5. При 500 К константа равновесия реакции K_c



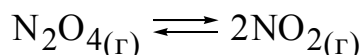
равна 0,04. В сосуд ёмкостью 5 л было введено 0,2 моль PCl_5 и 0,1 моль PCl_3 . Вычислить:

- равновесный состав смеси;
- общее давление в сосуде в состоянии равновесия;
- равновесные парциальные давления компонентов в смеси.

$$(n(\text{Cl}_2)_{\text{равн.}} = 0,1 \text{ моль} ; n(\text{PCl}_3)_{\text{равн.}} = 0,2 \text{ моль} ; n(\text{PCl}_5)_{\text{равн.}} = 0,1 \text{ моль} ;$$

$$(P_{\text{общ.}})_{\text{равн.}} = 332,4 \text{ кПа} ; P_{\text{PCl}_3} = 166,2 \text{ кПа} ; P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{PCl}_5} = 83,1 \text{ кПа}.$$

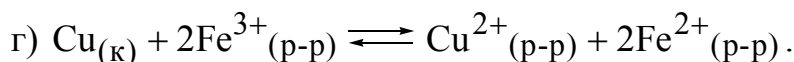
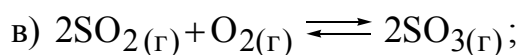
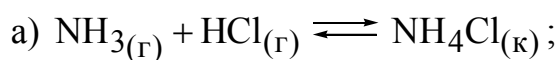
6. При 333 К и давлении 35,46 кПа степень диссоциации N_2O_4 по уравнению



составляет 60 %. Вычислить величину константы равновесия K_p данного процесса, если начальное количество вещества N_2O_4 составляло 1 моль. ($K_p = 79,79$)

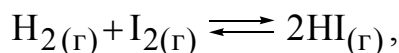
Вариант 4

1. Привести уравнения для вычисления констант равновесия K_p и K_c следующих процессов:



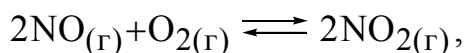
Для реакций, протекающих в газовой фазе, установить соответствие между K_p и K_c .

2. В замкнутой системе при некоторой температуре установилось равновесие



при этом количество вещества иода уменьшилось в 4 раза, а объёмная доля иодоводорода составила 60 %. Вычислить объёмные доли водорода и иода в исходной смеси. ($\varphi(H_2) = 60\%$; $\varphi(I_2) = 40\%$)

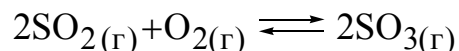
3. Вычислить при 298 К константу равновесия процесса



используя справочные данные о стандартных энтальпиях образования и стандартных энтропиях веществ. Предполагая, что величины ΔH^0 и ΔS^0

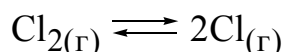
процесса не зависят от температуры, вычислить константу равновесия реакции при 373 К. ($(K_p)_{298} = 1,93 \cdot 10^{12}$; $(K_p)_{373} = 1,85 \cdot 10^8$).

4. При некоторой температуре исходные концентрации SO_2 , O_2 и SO_3 составили соответственно 0,1; 0,06 и 0,02 моль/л. После установления химического равновесия в системе



80 мол.% SO_2 прореагировало. Вычислить равновесные концентрации реагентов и константу равновесия рассматриваемого процесса. ($[\text{SO}_2]_{\text{равн.}} = [\text{O}_2]_{\text{равн.}} = 0,02$ моль/л; $[\text{SO}_3]_{\text{равн.}} = 0,1$ моль/л; $K = 1250$)

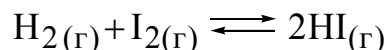
5. Вычислить константу равновесия процесса



при 1200 К и давлении 101,325 кПа, используя справочные данные о стандартных энтальпиях образования и стандартных энтропиях веществ. Вычислить также степень диссоциации α молекулярного хлора на атомы при этих условиях, а также определить температуру, при которой константа равновесия процесса равна единице. В вычислениях пренебречь температурной зависимостью величин $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$ и $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$.

($(K_p)_{1200} = 1,11 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,449$; $T = 2264$ К).

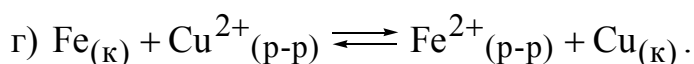
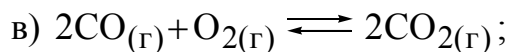
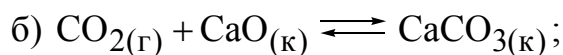
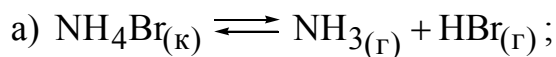
6. Константа равновесия процесса



при некоторой температуре равна 60. Какое количество вещества иода необходимо взять на 1,5 моль водорода, чтобы 80 мол.% последнего превратить в HI? Считать, что процесс проходил в сосуде объёмом 1 л. (1,52 моль)

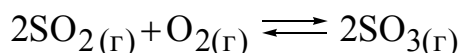
Вариант 5

1. Привести уравнения для вычисления констант равновесия K_p и K_c следующих процессов:



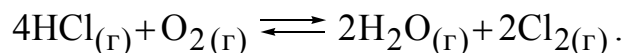
Для реакций, протекающих в газовой фазе, установить соответствие между K_p и K_c .

2. При некоторой температуре равновесная концентрация SO_3 в системе



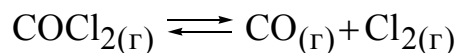
оказалась равной 0,04 моль/л, при этом 40 мол.% SO_2 превратилось в SO_3 . Вычислить константу равновесия процесса и исходную концентрацию SO_2 , если исходная концентрация O_2 составила 0,2 моль/л. ($K = 2,47$; $[\text{SO}_2]_{\text{исх.}} = 0,1$ моль/л).

3. Газовая смесь, содержащая 49 об.% HCl и 51 об.% O_2 , была нагрета при постоянном давлении 96,39 кПа до 750 К. При достижении химического равновесия 76 об.% HCl вступило в реакцию согласно уравнению



Вычислить величину K_p для данного процесса при 750 К. ($(K_p)_{750} = 0,14$)

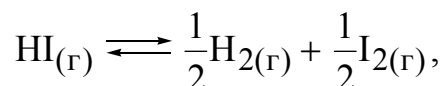
4. При каком начальном давлении фосгена степень его разложения α по уравнению



составляет 50 %, если при давлении 101,325 кПа величина $K_p = 7 \cdot 10^{-9}$?

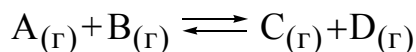
($P_{\text{COCl}_2} = 1,4 \cdot 10^{-8}$ кПа)

5. Вычислить равновесный выход продуктов реакции



при 400 К и 101,325 кПа. Считать, что величины ΔH^0 и ΔS^0 процесса не зависят от температуры. В расчётах использовать справочные данные о стандартных энтальпиях образования и энтропиях веществ. Принять, что начальное количество вещества HI составляло 1 моль. ($\eta = 23,4\%$)

6. Химическое равновесие процесса



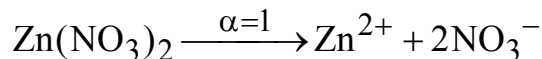
установилось при следующих концентрациях компонентов: $[\text{A}] = 4$ моль/л; $[\text{B}] = 6$ моль/л; $[\text{C}] = 8$ моль/л; $[\text{D}] = 3$ моль/л. В полученную равновесную систему добавили вещество В, увеличив его концентрацию на 4 моль/л. Вычислить новые равновесные концентрации веществ (считать, что температура и объём реакционной смеси не изменились).

($[\text{A}] = 3,36$ моль/л; $[\text{B}] = 9,36$ моль/л; $[\text{C}] = 8,64$ моль/л; $[\text{D}] = 3,64$ моль/л)

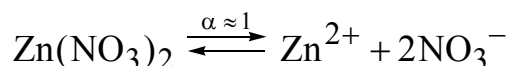
12. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Пример 1. Напишите уравнения диссоциации солей $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AlOHSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, NaH_2PO_4 и образующихся частиц AlOH^{2+} , H_2PO_4^- .

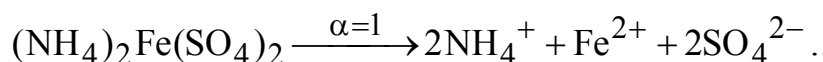
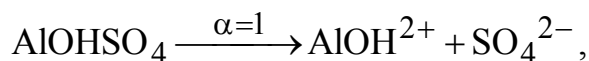
Решение. Соли (за небольшим исключением, рассматриваемом во втором семестре) относят к сильным электролитам. В разбавленных растворах они диссоциированы нацело на катион и анион.



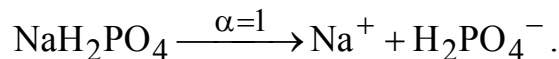
или



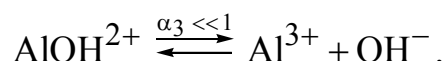
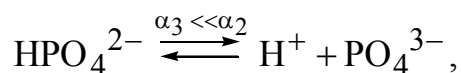
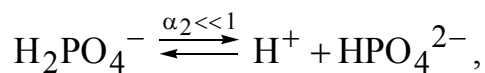
Обе записи правильны и встречаются в учебной и научной литературе (в дальнейшем будем придерживаться первого варианта записи).



Сульфат железа и аммония – это двойная соль, диссоциирует также как и две составляющие её соли по отдельности.



При диссоциации кислой соли (NaH_2PO_4) и основной соли (AlOHSO_4) образуются ионы (H_2PO_4^- и AlOH^{2+}), которые могут также диссоциировать. Однако их степень диссоциации α будет незначительна.

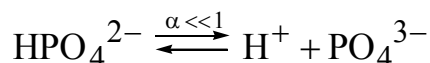


Представленные реакции являются, соответственно, второй и третьей ступенями диссоциации фосфорной кислоты H_3PO_4 и третьей ступенью диссоциации гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Оба эти соединения относятся к слабым электролитам, они диссоциируют

ступенчато, причём каждая следующая ступень диссоциации происходит в значительно меньшей степени.

Пример 2. Определите константу диссоциации частицы HPO_4^{2-} при 298 К, используя справочные термодинамические данные.

Решение. Константа равновесия процесса диссоциации электролита



называется константой диссоциации:

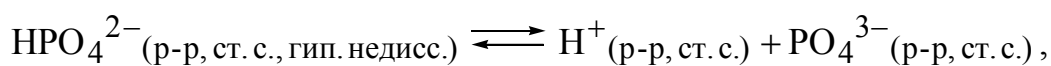
$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Константа диссоциации электролита может быть найдена на основе соотношения, связывающего стандартную энергию Гиббса процесса диссоциации электролита и константу диссоциации:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{дисс.}} = -RT \ln K_{\text{дисс.}}$$

Стандартная энергия Гиббса диссоциации находится как разность стандартных энергий Гиббса ионов и недиссоциированного электролита. Обратите внимание, что стандартное состояние недиссоциированного электролита (в нашем случае HPO_4^{2-}) должно сопровождаться записью «р-р, ст. с., гип. недисс.». Это означает, что электролит находится в растворе со свойствами бесконечно разбавленного, но при этом на ионы не диссоциирует.

Таким образом, термодинамическое уравнение диссоциации имеет вид:



$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{\text{дисс.}} &= \Delta G^{\circ}_{\text{обр.}} \text{H}^+ (\text{р-р, ст. с.}) + \Delta G^{\circ}_{\text{обр.}} \text{PO}_4^{3-} (\text{р-р, ст. с.}) - \\ &\quad - \Delta G^{\circ}_{\text{обр.}} \text{HPO}_4^{2-} (\text{р-р, ст. с., гип. недисс.}) = \end{aligned}$$

$$= 0 + (-1012,6) - (-1083,2) = 70,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 70600 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Найдём константу диссоциации

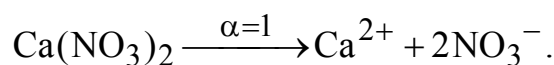
$$K_{\text{дисс.}} = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}_{\text{дисс.}}}{RT}} = e^{-\frac{70,6 \cdot 1000}{8,31 \cdot 298}} = 4,15 \cdot 10^{-13}.$$

При решении задачи необходимо согласовать размерности $\Delta G^{\circ}_{\text{дисс.}}$ и R .

$$\text{Напомним, } R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Пример 3. Определите концентрации ионов в 0,01 М растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. Диссоциация сильного электролита $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в разбавленном растворе протекает полностью. Степень диссоциации равна 1.



$$[\text{ион}] = \alpha \cdot C_{\text{М}} \cdot k,$$

где k – коэффициент перед ионом в уравнении диссоциации;

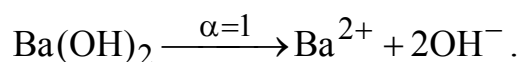
$C_{\text{М}}$ – молярная концентрация электролита.

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1 \cdot 0,01 = 0,01 \text{ моль/л},$$

$$[\text{NO}_3^{-}] = 1 \cdot 0,01 \cdot 2 = 0,02 \text{ моль/л}.$$

Пример 4. Определите pH 0,1 мас.% раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Плотность раствора примите равной 1 г/см³.

Решение. Гидроксид бария в разбавленном растворе диссоциирует нацело:



Раствор имеет щелочную среду, $\text{pH} > 7$. Водородный показатель pH определяется как отрицательный десятичный логарифм концентрации иона водорода:

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

Аналогично,

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

При 298 К

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Концентрации ионов H^+ и OH^- должны быть выражены в моль/л.

Найдём молярность раствора гидроксида бария. Пусть объём раствора равен 1000 мл (объём раствора можно принять равным любому числу, ответы не изменяться).

$$V_{\text{раствора}} = 1000 \text{ мл},$$

$$m_{\text{раствора}} = V_{\text{раствора}} \cdot \rho_{\text{раствора}} = 1000 \text{ г},$$

$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{\omega \cdot m_{\text{раствора}}}{100} = \frac{0,1 \cdot 1000}{100} = 1 \text{ г},$$

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{m}{M} = \frac{1}{171} = 5,85 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Поскольку объём раствора принят 1 л, то

$$C_M = \frac{5,85 \cdot 10^{-3}}{1} = 5,85 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

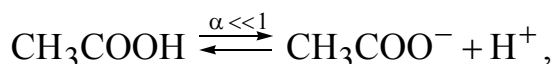
$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_M \cdot k = 1 \cdot 5,85 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$\text{pOH} = -\lg(1,17 \cdot 10^{-2}) = 1,93,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,93 = 12,07.$$

Пример 5. Определите степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М водном растворе кислоты и рН этого раствора. $K_{\text{дисс.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Уксусная кислота – слабый электролит, степень её диссоциации значительно меньше 1.



$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Степень диссоциации α равна отношению распавшихся молекул электролита (а значит, образовавшихся ионов CH_3COO^- или H^+) к исходному числу молекул электролита.

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C}.$$

Равновесная концентрация уксусной кислоты равна исходной концентрации минус концентрация продиссоциированных молекул (а последняя, очевидно, равна концентрации образовавшихся ионов H^+ или CH_3COO^-):

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - [\text{H}^+] = C - \alpha \cdot C = C(1 - \alpha).$$

Подставим полученные выражения в формулу для константы диссоциации:

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

Полученное выражение носит название закона разбавления Оствальда и представляет собой зависимость степени диссоциации от

концентрации электролита: чем меньше концентрация, тем больше степень диссоциации электролита.

Поскольку часто $\alpha \ll 1$, то выражение упрощается $K_{\text{дисс.}} \approx \alpha^2 \cdot C$.

Найдём степень диссоциации

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,0134.$$

Степень диссоциации 0,0134 или 1,34 % величина небольшая, поэтому наш приближённый расчёт справедлив.

Найдём pH раствора:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C = 0,0134 \cdot 0,1 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,34 \cdot 10^{-3}) = 2,87.$$

Возможен и второй способ решения задачи: сначала найти концентрацию иона водорода, а затем степень диссоциации. Поскольку при диссоциации уксусной кислоты $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, запишем:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C}.$$

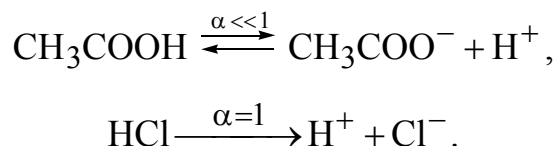
Тогда:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{дисс.}} \cdot C} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C} = 1,34 \cdot 10^{-2}.$$

Пример 6. Какой объём 0,1 М раствора соляной кислоты надо добавить к 100 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты ($K_{\text{дисс.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$), чтобы степень диссоциации уксусной кислоты уменьшилась в 10 раз? При решении примите, что объём полученного раствора равен сумме объёмов исходных растворов.

Решение. При добавлении к раствору слабого электролита (уксусная кислота) раствора сильного электролита (соляная кислота) диссоциация слабого электролита уменьшается в соответствии с принципом Ле Шателье.



Степень диссоциации CH_3COOH должна уменьшиться в 10 раз. Используя решение предыдущего примера:

$$\alpha = \frac{1,34 \cdot 10^{-2}}{10} = 1,34 \cdot 10^{-3}.$$

Пусть объём раствора HCl равен V . Тогда раствор, полученный после смешивания двух растворов (соляной кислоты и уксусной кислоты) будет иметь объём $100 + V$. Найдём концентрации кислот после смешивания растворов.

Запишем уравнение материального баланса:

$$C_{\text{после}} \cdot V_{\text{после}} = C_{\text{до}} \cdot V_{\text{до}},$$

$C_{\text{до}}$ и $V_{\text{до}}$ – концентрация и объём каждого раствора, соответственно, до смешивания растворов;

$C_{\text{после}}$ и $V_{\text{после}}$ – концентрация веществ и объём полученного раствора, соответственно, после смешивания.

Для CH_3COOH :

$$C_{\text{после}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{до}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_{\text{до}}}{V_{\text{после}}} = \frac{0,1 \cdot 100}{100 + V} = \frac{10}{100 + V}.$$

Для HCl :

$$C_{\text{после}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{до}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{до}}}{V_{\text{после}}} = \frac{0,1 \cdot V}{100 + V}.$$

Запишем выражение для константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Концентрация иона водорода в полученном растворе равна:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{из CH}_3\text{COOH}} + [\text{H}^+]_{\text{из HCl}} \approx [\text{H}^+]_{\text{из HCl}}.$$

Уксусная кислота в присутствии сильного электролита диссоциирует незначительно, поэтому концентрация иона водорода в полученном растворе определится лишь концентрацией HCl:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{после}}(\text{HCl}).$$

Концентрация ацетат-иона связана с концентрацией уксусной кислоты через степень диссоциации:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha \cdot C_{\text{после}}(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Поскольку уксусная кислота в присутствии сильного электролита диссоциирует незначительно, то

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{после}}(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Подставим $[\text{H}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ в формулу для константы диссоциации:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{C_{\text{после}}(\text{HCl}) \cdot \alpha \cdot C_{\text{после}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{C_{\text{после}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \alpha \cdot C_{\text{после}}(\text{HCl}).$$

Подставим значения α и $K_{\text{дисс.}}$ в выражение для $C_{\text{после}}(\text{HCl})$

$$K_{\text{дисс.}} = 1,34 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,1 \cdot V}{100 + V},$$

$$\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{1,34 \cdot 10^{-4}} = \frac{V}{100 + V},$$

$$0,134 = \frac{V}{100 + V},$$

$$13,4 + 0,134 \cdot V = V.$$

Отсюда $V = 15,5$ мл.

При добавлении 15,5 мл 0,1 М раствора HCl к 100 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты степень диссоциации уксусной кислоты уменьшится в 10 раз.

Вариант 1

1. Напишите уравнения диссоциации солей KHSO_4 , AlOHCl_2 , CH_3COONa , FeCl_2 и образующихся частиц HSO_4^- , AlOH^{2+} .
2. Определите константу диссоциации частицы HSO_4^- при 298 К, используя справочные термодинамические данные. (0,0104)
3. Определите концентрации ионов в 0,02 М растворе BaCl_2 .
4. Определите pH 0,05 мас.% раствора азотной кислоты. Плотность раствора примите равной 1 г/см^3 . (2,10)
5. 1 М раствор слабой одноосновной кислоты имеет pH = 4. Найдите pH 0,1 М раствора этой кислоты. Какова степень диссоциации кислоты в 0,1 М растворе? (4,5; $3,16 \cdot 10^{-4}$)
6. Какой объём 0,05 мас.% раствора азотной кислоты (плотность раствора равна 1 г/см^3) необходимо добавить к 100 мл 0,1 М раствора слабой одноосновной кислоты (см. условие задачи 5), чтобы степень диссоциации этой кислоты уменьшилась в 2 раза? При решении задачи примите, что объём полученного раствора равен сумме объёмов исходных растворов кислот. (8,66 мл)

Вариант 2

1. Напишите уравнения диссоциации солей $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$, CuOHCl , K_2SO_4 и образующихся частиц H_2PO_4^- , CuOH^+ .

2. Определите константу диссоциации частицы H_2PO_4^- по первой ступени при 298 К, используя справочные термодинамические данные. ($6,2 \cdot 10^{-8}$)

3. Определите концентрации ионов в 0,03 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ (гидролиз соли не учитывать).

4. Определите pH раствора гидроксида натрия, титр которого равен 0,01 г/мл. (12,6)

5. Вычислите pH раствора циановодородной кислоты и концентрацию раствора, если степень диссоциации HCN в растворе равна 0,1 %, а константа диссоциации HCN равна $6 \cdot 10^{-10}$. (4,61; $2,45 \cdot 10^{-2}$)

6. В каком соотношении необходимо смешать 0,01 М раствор HCl и раствор HCN (см. условие задачи 5), чтобы степень диссоциации HCN уменьшилась в 10 раз? При решении задачи примите, что объём полученного раствора равен сумме объёмов исходных растворов кислот. (1:1666)

Вариант 3

1. Напишите уравнения диссоциации солей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{Fe}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4$, NaHCO_3 , CaCl_2 и образующихся частиц $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, HCO_3^- .

2. Определите константу диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 по первой ступени при 298 К, используя справочные термодинамические данные. ($3,7 \cdot 10^{-7}$)

3. Определите концентрации ионов в 0,05 М растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

4. Определите рН раствора соляной кислоты, титр которого равен $1 \cdot 10^{-3}$ г/мл. (1,56)

5. Вычислите рН раствора уксусной кислоты, полученного смешением 100 мл 0,1 М раствора CH_3COOH и 900 мл 0,01 М раствора CH_3COOH . Какова степень диссоциации уксусной кислоты в полученном растворе? $K_{\text{дисс.}} \text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Примите, что объём полученного раствора равен 1000 мл. (3,23; 3,07 %)

6. В 100 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты ($K_{\text{дисс.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) растворили 0,01 М хлороводорода. Как изменится при этом степень диссоциации уксусной кислоты? При решении задачи примите, что объём полученного раствора равен 100 мл. (Уменьшится в 74,5 раз)

Вариант 4

1. Напишите уравнения диссоциации солей Na_2CrO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, NH_4HS , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и образующихся частиц $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, HS^- .

2. Определите константу диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени при 298 К, используя справочные термодинамические данные. ($7,3 \cdot 10^{-3}$)

3. Определите концентрации ионов в 0,04 М растворе K_2CrO_4 .

4. Вычислите рН раствора HI , 250 мл которого содержат 1,28 г HI . (1,40)

5. Вычислите pH раствора уксусной кислоты и концентрацию кислоты в растворе, если степень диссоциации CH_3COOH в растворе равна 1 %, а константа диссоциации CH_3COOH равна $1,8 \cdot 10^{-5}$.
(2,74; 0,18 М)

6. Как изменится степень диссоциации уксусной кислоты, если слить равные объёмы раствора HI (см. условие задачи 4) и раствора CH_3COOH (см. условие задачи 5)? При решении задачи примите, что объём полученного раствора равен сумме объёмов исходных растворов кислот. (Уменьшится в 11,1 раз)

Вариант 5

1. Напишите уравнения диссоциации солей Na_2S , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, NaHSO_3 и образующихся частиц HCO_3^- , HSO_3^- .

2. Определите константу диссоциации частицы HCO_3^- при 298 К, используя справочные термодинамические данные. ($4,5 \cdot 10^{-11}$)

3. Определите концентрации ионов в 0,01 М растворе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (гидролиз соли не учитывать).

4. Вычислите pH раствора, полученного смешением равных объёмов 0,04 М раствора HCl и 0,03 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. (12)

5. Определите степень диссоциации циановодородной кислоты в 0,2 М водном растворе кислоты и pH этого раствора. $K_{\text{дисс. HCN}} = 6 \cdot 10^{-10}$.
($5,48 \cdot 10^{-3}$ %; 4,96)

6. Как изменится степень диссоциации циановодородной кислоты, если в 1 л раствора (см. условие задачи 5) добавить 1 г цианида натрия? Примите, что объём раствора не изменился. (Уменьшится в 1864 раза)

13. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Пример 1. Определить:

а) равновесную молярную концентрацию катионов в насыщенном растворе фосфата аммония-магния, если величина

$$PP_{MgNH_4PO_4} = 2,5 \cdot 10^{-13};$$

б) равновесную молярную концентрацию аниона в насыщенном растворе ортоарсената меди(II), если величина $PP_{Cu_3(AsO_4)_2} = 7,6 \cdot 10^{-36}$;

в) растворимость (концентрацию насыщенного раствора в моль/л) хлорида свинца, если величина $PP_{PbCl_2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$;

г) рН насыщенного раствора гидроксида меди(II), если величина $PP_{Cu(OH)_2} = 5,6 \cdot 10^{-20}$;

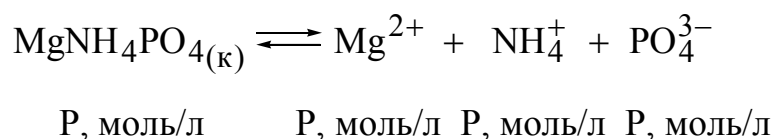
д) объём воды (в л), который необходим для растворения 2,00 г оксалата серебра, если величина $PP_{Ag_2C_2O_4} = 1,1 \cdot 10^{-11}$ (объём воды принять равным объёму насыщенного раствора);

е) выпадает ли осадок карбоната кальция при смешении 100 мл насыщенного раствора сульфита кальция с 300 мл раствора карбоната натрия ($C = 0,2$ моль/л), если $PP_{CaSO_3} = 3,2 \cdot 10^{-7}$, а $PP_{CaCO_3} = 4,4 \cdot 10^{-9}$.

Все величины PP приведены при 298 К.

Решение.

а) Пусть растворимость $MgNH_4PO_4$ в воде равна P , моль/л. Тогда равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе соли составят:



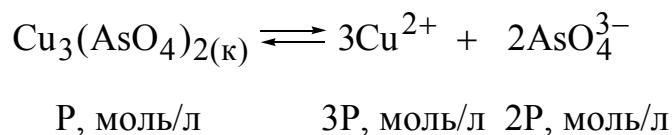
$$IP_{MgNH_4PO_4} = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] = P \cdot P \cdot P = P^3 = 2,5 \cdot 10^{-13}.$$

$$\text{Следовательно, } P = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, равновесные молярные концентрации катионов Mg^{2+} и NH_4^+ составляют:

$$[Mg^{2+}] = [NH_4^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

б) Пусть растворимость $Cu_3(AsO_4)_2$ в воде равна P , моль/л. Тогда равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе соли составят:



$$IP_{Cu_3(AsO_4)_2} = [Cu^{2+}]^3 \cdot [AsO_4^{3-}]^2 = (3P)^3 \cdot (2P)^2 = 27P^3 \cdot 4P^2 = 108P^5 = 7,6 \cdot 10^{-36}$$

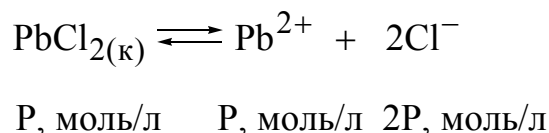
Следовательно, растворимость соли (молярная концентрация её насыщенного раствора)

$$P = \sqrt[5]{\frac{7,6 \cdot 10^{-36}}{108}} = 3,71 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация ортоарсенат-иона в насыщенном растворе составляет:

$$[AsO_4^{3-}] = 2P = 2 \cdot 3,71 \cdot 10^{-8} = 7,42 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

в) Пусть растворимость хлорида свинца в воде равна P , моль/л. Тогда равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе соли составят:

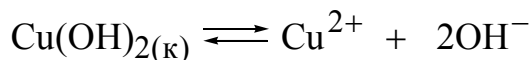


$$IP_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [2Cl^-]^2 = P \cdot (2P)^2 = 4P^3 = 1,7 \cdot 10^{-5}.$$

Следовательно, растворимость соли

$$P = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

г) Вычислим вначале растворимость гидроксида меди(II), P , моль/л, а также концентрацию ионов OH^- в его насыщенном растворе:



P , моль/л P , моль/л $2P$, моль/л

$$\text{ПР}_{\text{Cu(OH)}_2} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = P \cdot (2P)^2 = 4P^3 = 5,6 \cdot 10^{-20}.$$

Следовательно, растворимость Cu(OH)_2 :

$$P = \sqrt[3]{\frac{5,6 \cdot 10^{-20}}{4}} = 2,41 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

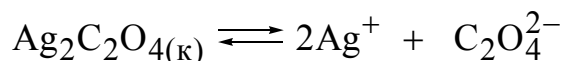
Тогда, концентрация ионов OH^- равна:

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 2,41 \cdot 10^{-7} = 4,82 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Величина pH насыщенного раствора Cu(OH)_2 составит:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(4,82 \cdot 10^{-7}) = 14 - 6,32 = 7,68.$$

д) Вычислим растворимость оксалата серебра P , моль/л:



P , моль/л $2P$, моль/л P , моль/л

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (2P)^2 \cdot P = 4P^3 = 1,1 \cdot 10^{-11}.$$

Величина P составит:

$$P = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,40 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

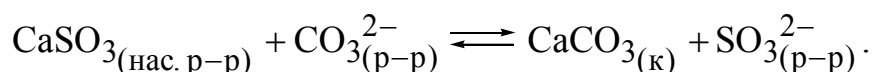
$M(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 304 \text{ г/моль}$, следовательно, количество вещества соли, содержащейся в 2,00 г оксалата серебра, составляет

$$n(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{2,00 \text{ г}}{304 \text{ г/моль}} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объём воды, который необходим для растворения 2,00 г оксалата серебра, равен:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{6,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}} = 47,0 \text{ л}.$$

е) При смешении растворов протекает следующий процесс:



Осадок карбоната кальция будет выпадать, если выполняется следующее условие: $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$.

Концентрация карбонат-ионов известна из условия задачи, она равна молярной концентрации Na_2CO_3 . Ионы кальция, которые при взаимодействии с ионами CO_3^{2-} могут образовывать осадок CaCO_3 , дают насыщенный раствор сульфита кальция. Концентрацию свободных ионов Ca^{2+} можно вычислить из величины $\text{ПР}_{\text{CaSO}_3}$:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaSO}_3}}.$$

Вычисляем концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в конечном растворе с учётом разбавления

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{кон. р-р}} = \frac{\sqrt{\text{ПР}_{\text{CaSO}_3}} \cdot 0,1}{0,4} = \frac{\sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} \cdot 0,1}{0,4} = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{кон. р-р}} = \frac{0,2 \cdot 0,3}{0,4} = 0,15 \text{ моль/л},$$

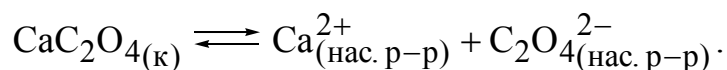
и находим произведение концентраций ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-}

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 1,41 \cdot 10^{-4} \cdot 0,15 = 2,1 \cdot 10^{-5},$$

которое больше, чем величина PP_{CaCO_3} . Это означает, что осадок образуется.

Пример 2. В насыщенный раствор оксалата кальция добавили оксалат натрия до концентрации 0,1 моль/л. Вычислить массу оксалата кальция, которая содержится в 3 л такого насыщенного раствора, если $PP_{CaC_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

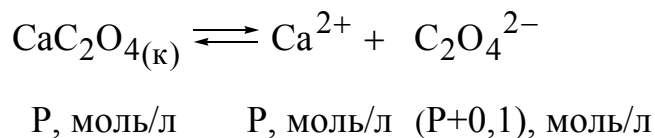
Решение. В насыщенном растворе оксалата кальция существует равновесие



При добавлении в насыщенный раствор оксалата кальция сильного электролита, содержащего одноимённый ион $C_2O_4^{2-}$, концентрация оксалат-иона возрастает по сравнению с равновесной концентрацией, характерной для насыщенного раствора.

В силу этого равновесие в системе сместится влево, оно будет направлено в сторону образования кристаллической фазы оксалата кальция, в результате чего установятся новые равновесные концентрации.

Обозначим растворимость CaC_2O_4 в присутствии $Na_2C_2O_4$ через P , моль/л. Тогда новые равновесные концентрации составят:



Величина PP не зависит от концентраций, поэтому

$$PP_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = P \cdot (P + 0,1) = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

Величина $P \ll 0,1$, поэтому для расчёта равновесной концентрации, характерной для нового состояния системы, слагаемым P в скобках можно пренебречь:

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} \cong P \cdot 0,1 = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Следовательно,

$$P = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

(P – молярная концентрация насыщенного раствора).

Вычисляем массу оксалата кальция, которая содержится в 3 л насыщенного раствора

$$\begin{aligned} m(\text{CaC}_2\text{O}_4) &= M(\text{CaC}_2\text{O}_4) \cdot P \cdot V(\text{р-ра}) = \\ &= 128 \text{ г/моль} \cdot 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} \cdot 3 \text{ л} = 8,83 \cdot 10^{-6} \text{ г}. \end{aligned}$$

Пример 3. При 298 К растворимость AgCN равна $8,37 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а растворимость AgI равна $1,52 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Вычислить концентрации ионов Ag^+ , CN^- и I^- в растворе, насыщенном обеими солями.

Решение. Вначале вычислим величины произведений растворимости для обеих солей:

$$\text{ПР}_{\text{AgCN}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-] = (8,37 \cdot 10^{-8})^2 = 7,0 \cdot 10^{-15},$$

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = (1,52 \cdot 10^{-8})^2 = 2,3 \cdot 10^{-16}.$$

В растворе, насыщенном обеими солями, концентрация ионов Ag^+ равна сумме концентраций ионов CN^- и I^- (условие электронейтральности раствора), т.е.

$$[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{I}^-], \text{ откуда}$$

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] - [\text{CN}^-].$$

Составив систему уравнений для величин ПР_{AgCN} и ПР_{AgI} и, сложив их,

$$\begin{aligned}
& [\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-] = 7,0 \cdot 10^{-15} \\
& + \\
& \frac{[\text{Ag}^+] \cdot ([\text{Ag}^+] - [\text{CN}^-]) = 2,3 \cdot 10^{-16}}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-] + [\text{Ag}^+]^2 - [\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-] = 7,0 \cdot 10^{-15} + 2,3 \cdot 10^{-16}},
\end{aligned}$$

решаем полученное уравнение относительно $[\text{Ag}^+]$:

$$\begin{aligned}
[\text{Ag}^+]^2 &= 7,0 \cdot 10^{-15} + 2,3 \cdot 10^{-16} = 72,3 \cdot 10^{-16}, \\
[\text{Ag}^+] &= \sqrt{72,3 \cdot 10^{-16}} = 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}
\end{aligned}$$

Тогда концентрации ионов CN^- и I^- могут быть вычислены из величин PP_{AgCN} и PP_{AgI} :

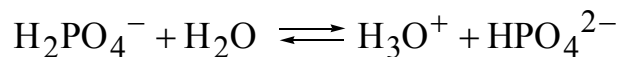
$$\begin{aligned}
[\text{CN}^-] &= \frac{\text{PP}_{\text{AgCN}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{7,0 \cdot 10^{-15}}{8,5 \cdot 10^{-8}} = 8,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л,} \\
[\text{I}^-] &= \frac{\text{PP}_{\text{AgI}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2,3 \cdot 10^{-16}}{8,5 \cdot 10^{-8}} = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}
\end{aligned}$$

Пример 4. Какие объёмы растворов дигидрофосфата натрия ($C = 0,4$ моль/л) и гидрофосфата натрия ($C = 0,2$ моль/л) необходимо взять для получения 1 л буферного раствора, рН которого равен 7? Считать, что при смешении растворов объём не изменяется. Величина константы диссоциации иона H_2PO_4^- по первой ступени равна $K_{a1}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,17 \cdot 10^{-8}$, а величина $K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 4,57 \cdot 10^{-13}$.

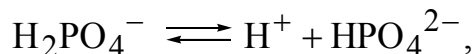
Решение. Будем считать, что диссоциация иона HPO_4^{2-} в присутствии дигидрофосфат-иона подавлена, так как

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \gg K_a(\text{HPO}_4^{2-}).$$

В связи с этим величина рН раствора будет определяться следующим уравнением:



или



константа равновесия которого равна

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

Откуда

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]},$$

а величина

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

Пусть объём раствора гидрофосфата натрия равен x л, тогда

$$V(\text{р - ра NaH}_2\text{PO}_4) = (1 - x) \text{ л}.$$

Количества вещества солей в данных объёмах растворов составят соответственно:

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,2 \cdot x \text{ моль и } n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,4 \cdot (1 - x) \text{ моль}.$$

Эти вещества содержатся в одном и том же объёме буферного раствора, в связи с чем отношение концентраций ионов $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$ будет

равно отношению их количеств $\frac{n(\text{HPO}_4^{2-})}{n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$:

$$7,00 = 7,21 + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = -0,21.$$

В последнем уравнении величина

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = -\lg(K_{a1}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)) = -\lg(6,17 \cdot 10^{-8}) = 7,21.$$

Таким образом, отношение концентраций солей Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , а, следовательно, и ионов HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- , составит:

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{0,2x}{0,4 \cdot (1-x)} = 0,617,$$

откуда $x = 0,5524$, т.е.

$$V(\text{p - ра } \text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,5524 \text{ л (552,4 мл)};$$

$$V(\text{p - ра } \text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,4476 \text{ л (447,6 мл)}.$$

Пример 5. Вычислить массу хлорида аммония, которую необходимо добавить к 3 л водного раствора аммиака ($C = 0,15$ моль/л), чтобы pH полученного буферного раствора стал равным 10,55. Величина $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Значение pH 10,55 соответствует концентрация ионов водорода $C_{\text{H}^+} = 2,8 \cdot 10^{-11}$ моль/л. Тогда концентрация ионов OH^- составит

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{2,8 \cdot 10^{-11}} = 3,57 \cdot 10^{-4}.$$

Для буферного раствора, образованного слабым основанием и его солью справедливо уравнение:

$$3,57 \cdot 10^{-4} = C_{\text{OH}^-} = K_b \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,15}{C_{\text{соли}}}.$$

Из него можно вычислить концентрацию соли в растворе:

$$\frac{3,57 \cdot 10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,15}{C_{\text{соли}}},$$

откуда

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,0076 \text{ моль/л.}$$

Тогда масса хлорида аммония, которую следует добавить к 3 л раствора аммиака, составит

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot C(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V(\text{р - ра}) = 53,5 \cdot 0,0076 \cdot 3 = 1,22 \text{ г.}$$

Пример 6. Вычислить рН буферного раствора, приготовленного смешением 150 мл 0,1 н раствора CH_3COOH и 15 мл 1,0 н раствора CH_3COONa . Величина $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ (считать, что при смешении растворов объём не изменяется).

Решение. Концентрация ионов H^+ ацетатного буферного раствора вычисляется по уравнению

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

При этом отношение концентраций кислоты и соли будет равно отношению количеств этих веществ, т.е.

$$[\text{H}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 \cdot 0,15}{1,0 \cdot 0,015} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Следовательно, рН буферного раствора составит

$$\text{рН} = -\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,76.$$

Примечание. Приведённые вычисления являются оценочными, так как они не учитывают различные побочные процессы (комплексобразование, протолитиз ионов, их гидролиз и другие реакции).

Вариант 1

1. Вычислить величину рН, при которой начинается осаждение гидроксида магния из 0,01 М раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, если

$$PP_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6,8 \cdot 10^{-12}. \quad (10,4)$$

2. Вычислить величину PP_{PbCl_2} , если растворимость соли в воде составляет $1,62 \cdot 10^{-2}$ моль/л. ($1,7 \cdot 10^{-5}$)

3. Вычислить массу ортофосфата лития, которая содержится в 3 л его насыщенного раствора. $PP_{Li_3PO_4} = 3,2 \cdot 10^{-9}$. (1,15 г)

4. Вычислить pH раствора ацетатного буфера, полученного смешением 200 мл 0,2 н раствора уксусной кислоты и 15 мл 1 н раствора ацетата натрия. Величина $K_a(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Считать, что при смешении растворов объём не изменяется. (4,33)

5. К 200 мл раствора уксусной кислоты, в котором степень её диссоциации равна 1,5 %, добавили ацетат натрия. При этом pH полученного буферного раствора стал равным 5,0. Вычислить массу ацетата натрия, которая была добавлена к раствору уксусной кислоты, если $K_a(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. (2,23 г)

6. В каком объёмном соотношении необходимо смешать 0,2 М растворы аммиака и хлорида аммония, чтобы полученный буферный раствор имел pH 8? Величина $K_b(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Считать, что при смешении растворов объём не изменяется. $\left(\frac{V(p - pa NH_4OH)}{V(p - pa NH_4Cl)} = \frac{1}{18} \right)$

Вариант 2

1. Вычислить величину pH, при которой начинается осаждение гидроксида алюминия из 0,01 М раствора $Al(NO_3)_3$, если $PP_{Al(OH)_3} = 1,9 \cdot 10^{-33}$. Учитывая, что осаждение любого иона считается полным, если его концентрация в растворе уменьшается до 10^{-6} моль/л, вычислить значение pH раствора, при котором достигается полное осаждение ионов Al^{3+} . (3,76; 5,09)

2. Смешали 250 мл 0,1 н раствора BaCl_2 и 450 мл 0,004 н раствора Na_2SO_4 . Принимая диссоциацию солей в растворах полной, установить, выпадает ли осадок сульфата бария, если $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. (Выпадает)

3. Произведение растворимости AgCl при 298 К равно $1,8 \cdot 10^{-10}$, а при 373 К составляет $1,4 \cdot 10^{-4}$. Во сколько раз возросла растворимость хлорида серебра? (В 882 раза)

4. Вычислить pH буферного раствора, в 1 л которого содержится 0,2 моль уксусной кислоты и 0,02 моль ацетата калия. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. (3,76)

5. В каком объёмном соотношении необходимо смешать 0,1 н растворы уксусной кислоты и ацетата натрия, чтобы полученный буферный раствор имел значение pH 5? Считать, что при смешении растворов объём не изменяется. $\left(\frac{V(\text{p - ра } \text{CH}_3\text{COOH})}{V(\text{p - ра } \text{CH}_3\text{COONa})} = \frac{1}{1,75} \right)$

6. В 50 мл едкого кали ($C = 0,5$ моль / л) растворили 8,025 г хлорида аммония. Полученный раствор разбавили дистиллированной водой до объёма 0,5 л. Вычислить pH полученного раствора, если $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Считать, что при смешении компонентов объём раствора не изменяется. (8,56)

Вариант 3

1. Выпадет ли осадок, если смешать равные объёмы 0,01 н раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 н раствора KI ? $\text{PP}_{\text{PbI}_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}$ (считать, что соли полностью диссоциированы в растворе и объём при смешении растворов не изменяется). (Выпадает)

2. Вычислить равновесную молярную концентрацию ионов PO_4^{3-} в насыщенном растворе ортофосфата магния, если

$$K_{\text{пр}} \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 = 3,9 \cdot 10^{-26} \cdot (6,5 \cdot 10^{-6})$$

3. При какой минимальной концентрации бромид-ионов будет происходить превращение хлорида серебра в бромид серебра?

$$K_{\text{пр}} \text{AgBr} = 5,0 \cdot 10^{-13}, \quad K_{\text{пр}} \text{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot (3,73 \cdot 10^{-8})$$

4. Как изменится рН раствора в результате добавления 1 мл 6 М раствора HCl к 500 мл буферного раствора, полученного растворением 3,28 г ацетата натрия в 500 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты? Величина $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. В вычислениях пренебречь изменением объёма при смешении растворов. (рН изменится на 0,12)

5. Как изменится величина рН буферного раствора, содержащего в 1 л 0,1 моль уксусной кислоты ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$) и 0,05 моль ацетата натрия, при его разбавлении в 10 раз? (Не изменится)

6. Вычислить объёмы водных растворов муравьиной кислоты ($C = 0,4$ моль/л) и формиата калия ($C = 0,5$ моль/л), необходимые для приготовления буферного раствора объёмом 0,5 л с величиной рН 5. Считать, что смешение растворов происходит без изменения объёма.

$$\text{Величина } K_a(\text{HCOOH}) = 1,78 \cdot 10^{-4}.$$

$$(V(\text{p-ра HCOOH}) = 32,8 \text{ мл}; V(\text{p-ра HCOOK}) = 467,2 \text{ мл})$$

Вариант 4

1. 0,05 г BaSO_4 были промыты: а) 300 мл воды; б) 300 мл 0,02 М раствора K_2SO_4 . Определить возможный процент потерь осадка

вследствие растворимости соли (считать, что промывные воды насыщены сульфатом бария). $PP_{BaSO_4} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. (1,87 %; $1,26 \cdot 10^{-3}$ %)

2. При 298 К $PP_{CaCO_3} = 4,4 \cdot 10^{-9}$, а $PP_{BaCO_3} = 4,0 \cdot 10^{-10}$.

Вычислить концентрации ионов Ca^{2+} , Ba^{2+} и CO_3^{2-} в растворе, насыщенном обеими солями.

$$([Ca^{2+}] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; [Ba^{2+}] = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л})$$

3. Вычислить рН насыщенного раствора гидроксида магния, если $PP_{Mg(OH)_2} = 6,8 \cdot 10^{-12}$. (10,38)

4. Какую минимальную и максимальную массу уксусной кислоты необходимо добавить к 4,00 г едкого натра, чтобы после растворения смеси в воде образовался буферный раствор? $K_a(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

При проведении расчётов учесть, что буферное действие раствора проявляется, если концентрация одного из компонентов, а, следовательно, и количество его вещества, превышает концентрацию другого не более,

чем в 10 раз, т.е. $0,1 < \frac{n(CH_3COONa)}{n(CH_3COOH)} < 10$. (6,6 г < m(CH₃COOH) < 66,0 г)

5. 3,28 г ацетата натрия было добавлено к 500 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты. Вычислить рН полученного буферного раствора, если $K_a(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. (4,66)

6. Фосфатный буферный раствор был приготовлен смешением 200 мл раствора дигидрофосфата натрия ($C = 0,2$ моль/л) и 300 мл раствора гидрофосфата натрия ($C = 0,3$ моль/л). К полученному буферному раствору было добавлено 40 мл раствора NaOH ($C = 0,1$ моль/л). Вычислить рН исходного буферного раствора и раствора, полученного после добавления к нему водного раствора щёлочи.

Величины $K_{a1}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ и $K_a(\text{HPO}_4^{2-})$ равны, соответственно, $6,17 \cdot 10^{-8}$ и $4,57 \cdot 10^{-13}$. Считать, что при смешении растворов объём не изменяется, а диссоциацией иона HPO_4^{2-} можно пренебречь, так как $K_{a1}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \gg K_a(\text{HPO}_4^{2-})$. (7,56; 7,63)

Вариант 5

1. Растворимость сульфата кальция при некоторой температуре составляет 0,0827 г соли в 100 мл раствора. Вычислить величину $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$. ($3,7 \cdot 10^{-5}$)

2. При каком соотношении концентраций ионов Sr^{2+} и Pb^{2+} будет происходить совместное осаждение сульфатов стронция и свинца из водного раствора смеси их солей при добавлении к нему раствора K_2SO_4 ?

$$\text{PP}_{\text{SrSO}_4} = 2,1 \cdot 10^{-7}; \text{PP}_{\text{PbSO}_4} = 1,7 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{C_{\text{Sr}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}}} = 12,35 \right)$$

3. Вычислить массу хромата серебра в растворе хромата калия объёмом 300 мл ($C = 0,05$ моль/л), если $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-12}$. ($2,44 \cdot 10^{-4}$ г)

4. Раствор уксусной кислоты объёмом 100 мл смешали с 25 мл раствора гидроксида натрия (молярные концентрации раствора каждого электролита равны 0,5 моль/л), поместили в мерную колбу и разбавили дистиллированной водой до 1 л. Вычислить pH полученного раствора, если $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. (4,28)

5. 3,28 г ацетата натрия было добавлено к 500 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты. К полученному раствору было добавлено 1 мл 6 М

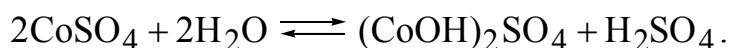
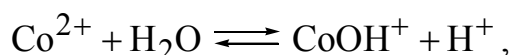
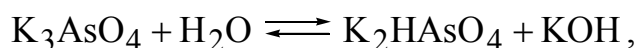
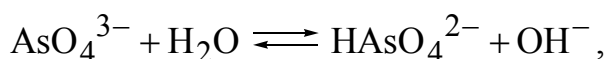
раствора HCl. Вычислить величины pH исходного буферного раствора, а также раствора, полученного в результате добавления кислоты, если $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ (считать, что при смешении растворов не происходит изменения объёма). (4,66; 4,54)

6. Какой объём 0,1 М раствора Na_2HPO_4 необходимо добавить к 50 мл М раствора NaH_2PO_4 , чтобы полученный раствор имел значение pH 7? Величина $K_{a1}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,17 \cdot 10^{-8}$. (61,7 мл)

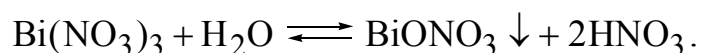
14. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Пример 1. Написать уравнения гидролиза следующих солей в ионном и молекулярном виде (основная стадия): K_3AsO_4 ; CoSO_4 ; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Ответ. Арсенаты гидролизуются по аниону, сульфат кобальта – по катиону. Первые стадии гидролиза в ионном и молекулярном виде описываются следующими уравнениями:



Соли $\text{Bi}(\text{III})$ гидролизуются особенно, с образованием малорастворимых ильных соединений:



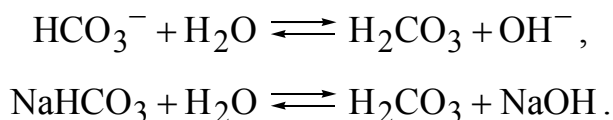
нитрат висмутила

Написание знака равновесия допустимо, хотя и выпадает осадок малорастворимого BiONO_3 , поскольку прибавление кислоты в

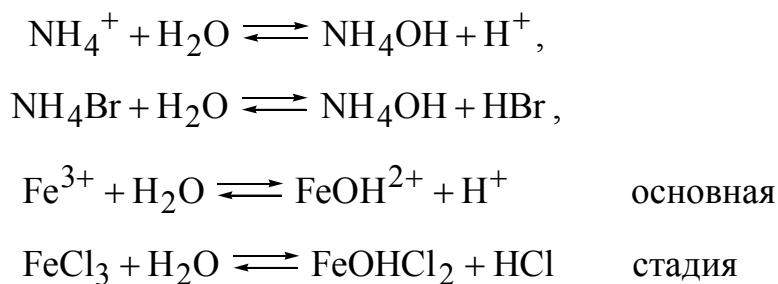
реакционную смесь ведёт к растворению осадка и смещению равновесия влево.

Пример 2. Указать pH (> 7 , < 7 , $= 7$) водных растворов следующих солей: NaHCO_3 ; FeCl_3 ; NH_4Br ; NH_4HCOO ; NaCl .

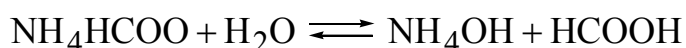
Ответ. Основной причиной отклонения pH растворов средних солей от 7 – гидролиз. В случае кислых солей, способных к диссоциации и гидролизу, pH раствора будет определяться преобладающим процессом. Например, в случае водного раствора NaHCO_3 преобладающим процессом будет гидролиз (константы гидролиза в несколько десятков тысяч раз больше константы диссоциации иона HCO_3^-), поэтому раствор имеет $\text{pH} > 7$:



Хлорид Fe(III) и бромид аммония гидролизуются по катиону, поэтому их растворы имеют $\text{pH} < 7$:



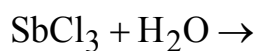
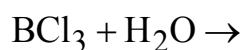
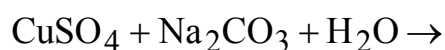
В случае солей, гидролизующихся по катиону и аниону одновременно, pH раствора будет определяться направлением преимущественного гидролиза. Так, в случае формиата аммония



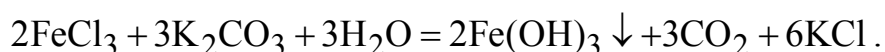
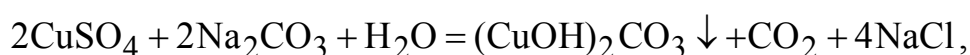
константа гидролиза по катиону имеет порядок 10^{-9} , а по аниону 10^{-10} . Таким образом, гидролиз по катиону идёт в большей степени, и водный раствор названной соли имеет $\text{pH} < 7$.

pH водного раствора NaCl близок к 7, поскольку данная соль гидролизу не подвергается.

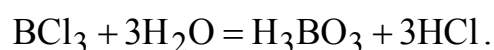
Пример 3. Написать уравнения реакций:



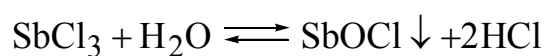
Ответ. Первые два процесса отражают взаимодействия в растворах смешиваемых солей, одна из которых гидролизована по катиону, другая – по аниону. Происходит взаимное усиление гидролиза или, иногда говорят, совместный гидролиз. При этом при смешении с растворами карбонатов растворов солей двухзарядных катионов (естественно подвергающихся гидролизу) образуются основные карбонаты, а в случае солей трёхзарядных катионов гидролиз происходит полностью (до конца):



Галогенангидриды кислот, например BCl_3 , подвергаются, как правило, глубокому гидролизу с образованием двух кислот:



Гидролиз солей сурьмы, как и солей $\text{Bi}(\text{III})$, протекает с образованием малорастворимых ильных соединений:

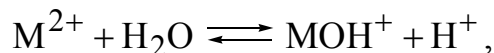


хлористый антимонил

Знак равновесия допустим, так как при добавлении соляной кислоты в гидролизованную смесь ведёт к растворению осадка.

Пример 4. Определить pH 0,10 М раствора нитрата металла(II), если константа диссоциации MOH^+ составляет $1,0 \cdot 10^{-7}$.

Ответ. Рассматриваем первую степень гидролиза:



$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{MOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{M}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс. MOH}^+}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-7}} = 1,0 \cdot 10^{-7}.$$

С другой стороны

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{MOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{M}^{2+}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C}.$$

Пренебрежение $[\text{H}^+]$ в знаменателе дроби оправдано тем, что $[\text{H}^+] \ll C$.

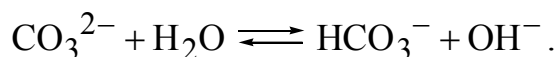
Находим концентрацию ионов водорода и pH раствора:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 0,10} = 1,0 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4.$$

Пример 5. Вычислить pH 0,10 М раствора K_2CO_3 , если константы ступенчатой диссоциации угольной кислоты равны соответственно: $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$. При вычислении ограничиться рассмотрением только первой степени гидролиза.

Ответ. Уравнение гидролиза K_2CO_3 по аниону:



Вычисление константы гидролиза:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}.$$

С другой стороны,

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}.$$

Пренебрежение $[\text{OH}^-]$ в знаменателе оправдано тем, что $[\text{OH}^-] \ll C$.

Находим концентрацию ионов $[\text{OH}^-]$ и pH раствора:

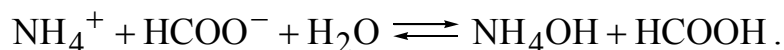
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C} = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,10} = 4,6 \cdot 10^{-3},$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 4,6 \cdot 10^{-3} = 2,3,$$

$$\text{pH} = 14,0 - \text{pOH} = 11,7.$$

Пример 6. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза соли и pH 0,10 М раствора формиата аммония, приняв константы диссоциации NH_4OH и HCOOH в водном растворе соответственно равными $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$.

Ответ. Рассматриваемая соль подвергается гидролизу по катиону и аниону одновременно:



Запишем выражение для константы гидролиза и вычислим её значение:

$$\begin{aligned} K_{\text{гидр.}} &= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCOOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс. NH}_4\text{OH}} \cdot K_{\text{дисс. HCOOH}}} = \\ &= \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}} = 3,1 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Обратим внимание, что

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]} = \sqrt{K_{\text{гидр.}}}$$

С учётом этого преобразуем выражение для константы гидролиза к виду:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HCOO}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = [\text{H}^+] \cdot \frac{\sqrt{K_{\text{гидр.}}}}{K_{\text{дисс.}} \cdot \text{HCOOH}}$$

Отсюда получаем выражение для концентрации ионов водорода, находим $[\text{H}^+]$ и pH раствора:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дисс.}} \cdot \text{HCOOH} \cdot \sqrt{K_{\text{гидр.}}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{3,1 \cdot 10^{-6}} = 3,2 \cdot 10^{-7};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(3,2 \cdot 10^{-7}) = 6.$$

Наконец, ещё раз возвращаемся к выражению для константы гидролиза, принимая степень гидролиза за h , а концентрацию соли в растворе за c моль/л. Поскольку

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HCOOH}] = h \cdot c \text{ и } [\text{NH}_4^+] = [\text{HCOO}^-] = c - h \cdot c,$$

то

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HCOO}^-]} = \frac{hc \cdot hc}{(c - h \cdot c) \cdot (c - h \cdot c)} = \frac{h^2}{(1 - h)^2}.$$

Как видно, степень гидролиза соли, подвергающейся гидролизу по катиону и аниону одновременно, не зависит от концентрации соли в растворе.

Для нашего случая

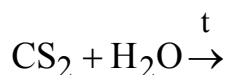
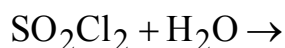
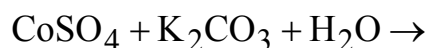
$$\frac{h^2}{(1 - h)^2} = 3,1 \cdot 10^{-6}; \quad \frac{h}{(1 - h)} = 1,76 \cdot 10^{-3}; \quad h = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ или } 0,176 \%$$

Вариант 1

1. Написать уравнения гидролиза следующих солей в ионном и молекулярном виде (основная стадия): K_2HPO_4 ; $NiCl_2$; NH_4CH_3COO ; $BiCl_3$.

2. Указать pH (> 7 , < 7 , $= 7$) водных растворов следующих солей: K_2CO_3 ; $FeSO_4$; NH_4CN ; $RbBr$.

3. Написать уравнения реакций:



4. Вычислить по справочным данным константу гидролиза иона аммония и определить pH и степень гидролиза соли в 0,10 М растворе NH_4Br . ($5,9 \cdot 10^{-10}$; 5,1; $7,7 \cdot 10^{-5}$)

5. Проанализировать вопрос о гидролизе солей K_3PO_4 , KH_2PO_4 и K_2HPO_4 в водном растворе, принимая во внимание, что константы ступенчатой диссоциации H_3PO_4 составляют: $K_1 = 7,3 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$. Найти pH 0,10 М раствора K_3PO_4 . (KH_2PO_4 не гидролизует; 12,6)

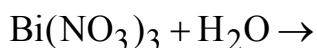
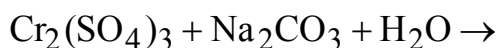
6. Вычислить pH водного раствора цианида аммония, приняв константы диссоциации NH_4OH и HCN равными $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $6,0 \cdot 10^{-10}$, соответственно. Какова степень гидролиза соли в растворах NH_4CN ? (9,24; 0,491)

Вариант 2

1. Написать уравнения гидролиза следующих солей в ионном и молекулярном виде (основная стадия): Na_3PO_4 ; ZnSO_4 ; SbBr_3 ; NH_4F .

2. Указать pH (> 7 , < 7 , $= 7$) водных растворов следующих солей: Na_2SO_3 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; NH_4HCO_3 ; K_2SO_4 .

3. Написать уравнения реакций:



4. pH раствора хлорида аммония составляет 5,0. Найти молярную концентрацию раствора соли, считая, что константа диссоциации NH_4OH равна $1,7 \cdot 10^{-5}$. (0,17 М)

5. Найти pH и степень гидролиза соли в 0,50 М растворе K_2SO_3 , принимая во внимание только первую ступень гидролиза. Необходимая в расчёте константа гидролиза вычисляется по справочным данным. (10,5; $5,7 \cdot 10^{-4}$)

6. Обычно сульфаты считаются солями, не подвергающимися гидролизу по аниону. Вычислить pH 0,10 М раствора сульфата аммония с учётом и без учёта гидролиза по аниону, приняв константы диссоциации NH_4OH и HSO_4^- равными $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $1,0 \cdot 10^{-2}$ соответственно.

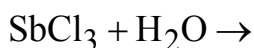
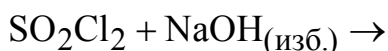
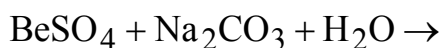
[5,13 (без учёта гидролиза иона SO_4^{2-}); 5,63 (с учётом гидролиза иона SO_4^{2-})]

Вариант 3

1. Написать уравнения гидролиза следующих солей в ионном и молекулярном виде (основная стадия): K_2S ; $MgCl_2$; $BiBr_3$; $(NH_4)_2CO_3$.

2. Указать pH (> 7 , < 7 , $= 7$) водных растворов следующих солей: KCN ; $BeCl_2$; K_2HPO_4 ; CsI .

3. Написать уравнения реакций:



4. pH 0,50 М раствора нитрата аммония составляет 4,76. Вычислить константу и степень гидролиза соли в растворе. ($6,0 \cdot 10^{-10}$; $3,4 \cdot 10^{-5}$)

5. Вычислить константу гидролиза цианидного иона в водном растворе по справочным данным. Вычислить молярную концентрацию раствора цианистого калия, имеющего pH равным 11. ($1,7 \cdot 10^{-5}$; 0,059 М)

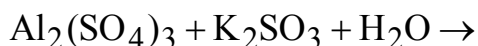
6. Вычислить pH водного раствора гидрофосфата аммония и степень гидролиза соли в растворе, приняв константу диссоциации NH_4OH равной $1,8 \cdot 10^{-5}$. Константы ступенчатой диссоциации H_3PO_4 составляют: $K_1 = 7,3 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$. (8,24; 0,0872)

Вариант 4

1. Написать уравнения гидролиза следующих солей в ионном и молекулярном виде (основная стадия): Na_2SO_3 ; $CuCl_2$; $(NH_4)_2S$; $SbCl_3$.

2. Указать pH (> 7 , < 7 , $= 7$) водных растворов следующих солей: Na_3PO_4 ; $MnSO_4$; $BaCl_2$; NaH_2PO_4 .

3. Написать уравнения реакций:



4. pH 0,10 М раствора хлорида аммония равен 5,1. Чему равен pH 1,0 М раствора этой соли? (4,6)

5. Вычислить константу гидролиза формиатного аниона в водном растворе по справочным данным. Вычислить pH 0,5 М раствора формиата калия. ($5,9 \cdot 10^{-11}$; 8,7)

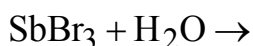
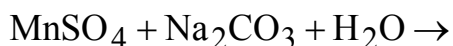
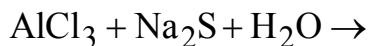
6. Вычислить pH водного раствора пропионата аммония и степень гидролиза соли в растворе, приняв константы диссоциации NH_4OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ равными $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $1,5 \cdot 10^{-5}$ соответственно. (7,04; 0,00604)

Вариант 5

1. Написать уравнения гидролиза следующих солей в ионном и молекулярном виде (основная стадия): $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; BeCl_2 ; $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; NH_4HCO_3 .

2. Указать pH (> 7 , < 7 , $= 7$) водных растворов следующих солей: Rb_2S ; AlBr_3 ; SrCl_2 ; $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

3. Написать уравнения реакций:



4. Раствор соли, гидролизованной по катиону, разбавили в 100 раз. Как и на сколько единиц изменился при этом рН раствора?

(Увеличится на 1)

5. Вычислить рН 0,5 М раствора цианида аммония, если константы диссоциации NH_4OH и HCN равны соответственно $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $7,2 \cdot 10^{-10}$. (9,3)

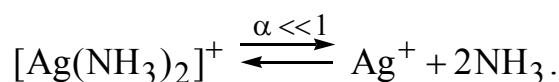
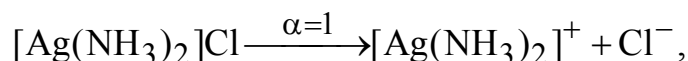
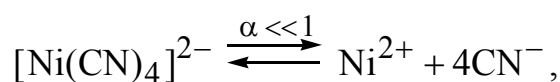
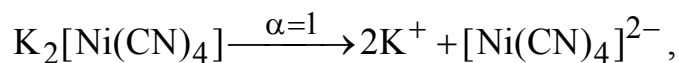
6. Вычислить рН водного раствора хлорацетата аммония и степень гидролиза соли в растворе, приняв константы диссоциации NH_4OH и ClCH_2COOH равными $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $1,4 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

(6,05; $6,3 \cdot 10^{-4}$)

15. ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Пример 1. Написать уравнения диссоциации следующих комплексных соединений по внешней и внутренней сферам: $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Ответ. По внешней сфере комплексные соединения диссоциируют в водных растворах по типу сильных (неассоциированных) электролитов, а по внутренней сфере – по типу слабых электролитов:

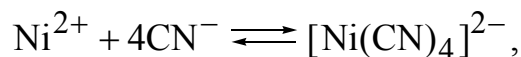


Разумеется, диссоциация внутренней сферы происходит ступенчато (4 стадии в первом случае и 2 – во втором), однако на практике наиболее

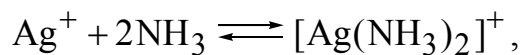
употребимы характеристики полной диссоциации внутренней сферы комплексных соединений.

Пример 2. Записать выражения для констант устойчивости комплексных ионов, упоминавшихся в примере 1.

Ответ.



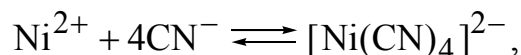
$$\beta = \frac{[[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4},$$



$$\beta = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}.$$

Пример 3. Вычислить по справочным данным константу устойчивости комплексного иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и константу нестойкости иона $[\text{AgBr}_2]^-$.

Ответ.



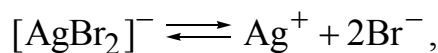
$$\Delta G_{\text{процесса}}^{\circ} = \Delta G_{\text{обр.}}^{\circ} [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} (\text{p-p, ст. с., гип. недисс.}) -$$

$$- \Delta G_{\text{обр.}}^{\circ} \text{Ni}^{2+} (\text{p-p, ст. с.}) - 4 \Delta G_{\text{обр.}}^{\circ} \text{CN}^- (\text{p-p, ст. с.}) =$$

$$= 468,4 - (-45,6) - 4 \cdot 171,6 = -172,4 \text{ кДж}.$$

$$\Delta G_{\text{процесса}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{равн.}} = -RT \ln \beta,$$

$$\beta = e^{-\frac{\Delta G_{\text{процесса}}^{\circ}}{RT}} = e^{\frac{172400}{8,31 \cdot 298,15}} = e^{69,6} = 1,69 \cdot 10^{30},$$



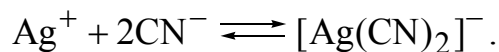
$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{процесса}}^{\circ} &= \Delta G_{\text{обр.}}^{\circ} \text{Ag}^{+} (\text{p-p, ст. с.}) + 2\Delta G_{\text{обр.}}^{\circ} \text{Br}^{-} (\text{p-p, ст. с.}) - \\ &- \Delta G_{\text{обр.}}^{\circ} [\text{AgBr}_2]^{-} (\text{p-p, ст. с., гип. недисс.}) = \\ &= 77,1 + 2 \cdot (-104,1) - (-172,9) = 41,8 \text{ кДж} . \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{процесса}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{равн.}} = -RT \ln K_{\text{нест.}},$$

$$K_{\text{нест.}} = e^{-\frac{\Delta G_{\text{процесса}}^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{41800}{8,31 \cdot 298,15}} = e^{-16,9} = 4,50 \cdot 10^{-8} .$$

Пример 4. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$ равна $6,35 \cdot 10^{20}$. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем дополнительно цианид калия в количестве 0,5 моль на каждый литр раствора.

Ответ. Равновесие образования комплексного иона:



Пусть равновесная концентрация ионов серебра равна x моль/л, тогда равновесные концентрации остальных ионов составят:

$$[\text{CN}^{-}] = (2x + 0,5) \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} ; \quad [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}] = (0,05 - x) \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} .$$

Добавление к величине концентрации цианидных ионов цифры 0,5 моль/л связано с диссоциацией в растворе сильного электролита KCN . Подставляем приведённые значения в выражение для константы устойчивости:

$$\beta = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}]}{[\text{Ag}^{+}] \cdot [\text{CN}^{-}]^2} = \frac{(0,05 - x)}{x(2x + 0,5)^2} .$$

При нахождении искомой величины, учитывая, что концентрация ионов серебра чрезвычайно мала, оправданы приближения:

$$0,05 - x \approx 0,05 ; \quad 2x + 0,5 \approx 0,5 .$$

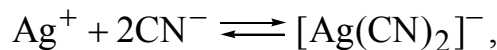
Окончательно определяем требуемую величину:

$$\beta = \frac{0,05 - x}{x(2x + 0,5)^2} \approx \frac{0,05}{x \cdot 0,5^2} = \frac{1}{5x},$$

$$x = [\text{Ag}^+] = \frac{1}{5\beta} = \frac{1}{5 \cdot 6,35 \cdot 10^{20}} = 3,15 \cdot 10^{-22} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}.$$

Пример 5. В 0,1 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащий избыток цианида калия в количестве 1 моль на литр раствора, добавили сульфид калия в количестве 1,1 г на 1 л раствора. Определить, выпадает ли осадок сульфида серебра? Константа устойчивости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна $6,35 \cdot 10^{20}$, произведение растворимости Ag_2S равно $6,88 \cdot 10^{-50}$.

Ответ. Находим равновесную концентрацию иона серебра в растворе комплексного соединения:

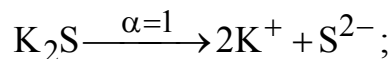


$$[\text{Ag}^+] = x \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}; \quad [(\text{CN})^-] = (2x + 1) \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}; \quad [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] = (0,1 - x) \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}},$$

$$\beta = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2} = \frac{(0,1 - x)}{x(2x + 1)^2} \approx \frac{0,1}{x \cdot 1^2} = 6,35 \cdot 10^{20},$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 1,57 \cdot 10^{-22} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}.$$

Условием выпадения осадка является соотношение $\text{ПК} > \text{ПР}$, вычисляем эту величину:



$$[\text{S}^{2-}] = [\text{K}_2\text{S}] = \frac{1,1}{110} = 0,01 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}};$$

$$\text{ПК} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (1,57 \cdot 10^{-22})^2 \cdot 0,01 = 2,46 \cdot 10^{-46}.$$

Полученная величина на четыре порядка превышает значение ПР, следовательно, произойдёт разрушение комплекса за счёт выпадения осадка Ag_2S .

Пример 6. В 1 л раствора комплексного соединения, упоминавшегося в примере 4, растворили дополнительно 32,5 г цианида калия. Считая объём полученного раствора равным 1 л, определить, как изменится концентрация иона серебра по сравнению с первоначальной.

Ответ. В примере 4 было получено соотношение для расчёта концентрации ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем дополнительно цианид калия в количестве 0,5 моль на каждый литр раствора:

$$\beta = \frac{1}{5[\text{Ag}^+]}$$

32,5 г KCN составляют 0,5 моль, следовательно, в растворе теперь содержится 1 моль дополнительного цианида калия на каждый литр. Повторяя выкладки примера 4, приходим к выражению, связывающему β с концентрацией иона серебра (x моль/л):

$$\beta = \frac{0,05}{x \cdot 1^2} = \frac{1}{20x}; \quad \frac{1}{5[\text{Ag}^+]} = \frac{1}{20x}; \quad x = 0,25[\text{Ag}^+]$$

Следовательно, концентрация ионов серебра уменьшится в 4 раза по сравнению с первоначальной.

Вариант 1

1. Написать уравнения диссоциации следующих комплексных соединений в водном растворе: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.

2. Записать выражения для констант устойчивости комплексных ионов, упоминавшихся в задании 1.

3. Вычислить по справочным данным константу устойчивости комплексного иона $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и константу нестойкости иона $[\text{AgCl}_2]^-$.
($6,67 \cdot 10^{20}$; $7,50 \cdot 10^{-6}$)

4. Вычислить концентрацию ионов ртути(II) в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, содержащем избыток йодида калия в количестве 1 моль на литр раствора. Необходимая для вычисления концентрации величина константы устойчивости (нестойкости) комплексного иона вычисляется по справочным данным. ($K_{\text{нест.}} = 2,95 \cdot 10^{-31}$; $2,95 \cdot 10^{-32} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$)

5. В 1 л раствора, упоминавшегося в задании 4, растворили 0,55 г K_2S . Считая объём полученного раствора равным 1 л, определить, произойдёт ли разрушение комплекса и выпадение осадка HgS ?
 $\text{PP}_{\text{HgS}} = 1,40 \cdot 10^{-53}$. (Выпадет)

6. 1 л раствора комплексного соединения, упоминавшегося в задании 4, разбавили водой до объёма 1,5 л. Как изменилась при этом концентрация иона ртути(II)? (Увеличилась в 3,375 раза)

Вариант 2

1. Написать уравнения диссоциации следующих комплексных соединений по внешней и внутренней сферам: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

2. Записать выражения для констант нестойкости комплексных ионов, упоминавшихся в задании 1.

3. Вычислить по справочным данным константу устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ и константу нестойкости иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. ($\beta = 6,20 \cdot 10^{14}$; $K_{\text{нест.}} = 2,34 \cdot 10^{-20}$)

4. Вычислить концентрацию ионов Cu^+ в 0,1 М растворе $\text{K}[\text{CuCl}_2]$, содержащем избыток NaCl в количестве 1 моль на литр раствора. Необходимая для вычисления концентрации величина константы устойчивости (нестойкости) комплексного иона вычисляется по справочным данным. ($\beta = 3,73 \cdot 10^5$; $2,68 \cdot 10^{-7} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$)

5. В 2 л раствора, упоминавшегося в задании 4, растворили 1,10 г K_2S . Считая объём полученного раствора равным 2 л, определить, произойдёт ли разрушение комплекса и выпадение осадка.

$\beta_{[\text{CuCl}_2]^-} = 3,73 \cdot 10^5$; $\text{PP}_{\text{Cu}_2\text{S}} = 1,41 \cdot 10^{-39}$. (Выпадет)

6. В 1 л раствора комплексного соединения, упоминавшегося в задании 4, растворили 74,5 г хлорида калия. Считая объём полученного раствора равным 1 л, определить, как изменится концентрация иона Cu^+ по сравнению с первоначальной? (Уменьшится в 4 раза)

Вариант 3

1. Написать уравнения диссоциации следующих комплексных соединений по внешней и внутренней сферам: $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$; $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

2. Записать выражения для констант устойчивости комплексных ионов, упоминавшихся в задании 1.

3. Вычислить по справочным данным константу устойчивости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ и константу нестойкости иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. ($\beta = 3,02 \cdot 10^{13}$; $K_{\text{нест.}} = 3,80 \cdot 10^{-52}$)

4. Сколько граммов серебра содержится в виде ионов в 1 л 0,01 М раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, содержащем также 15,8 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$? При

вычисления использовать значение константы устойчивости иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, найденное в задании 3. ($3,57 \cdot 10^{-14}$ г/л)

5. В 3 л раствора, упоминавшегося в задании 4, внесли 0,06 моль KI. Считая объём полученного раствора равным 3 л, определить, произойдёт ли разрушение комплекса и выпадение осадка AgI. $\text{PP}_{\text{AgI}} = 8,12 \cdot 10^{-17}$. (Не выпадет)

6. 1 л раствора комплексного соединения, упоминавшегося в задании 4, разбавили водой до объёма 3 л. Как изменилась при этом концентрация иона серебра(I)? (Увеличилась в 3 раза)

Вариант 4

1. Написать уравнения диссоциации следующих комплексных соединений по внешней и внутренней сферам: $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

2. Записать выражения для констант нестойкости комплексных ионов, упоминавшихся в задании 1.

3. Вычислить по справочным данным константу нестойкости комплексного иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ и константу устойчивости иона $[\text{CuCl}_3]^{2-}$. ($K_{\text{нест.}} = 1,17 \cdot 10^{-18}$; $\beta = 5,62 \cdot 10^5$)

4. Сколько граммов кадмия содержится в виде ионов в 2 л 0,02 М раствора $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем также 13 г KCN? При вычислении использовать значение константы нестойкости иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, найденное в задании 3. ($5,24 \cdot 10^{-14}$ г в 2 л)

5. В раствор, упоминавшийся в задании 4, внесли 0,78 г Na_2S . Считая объём полученного раствора равным 2 л, определить, произойдёт

ли разрушение комплекса и выпадение осадка CdS . $\text{PP}_{\text{CdS}} = 6,26 \cdot 10^{-29}$.
(Выпадет)

6. В растворе комплексного соединения, упоминавшемся в задании 4, дополнительно растворили 117 г KCN . Считая объём полученного раствора равным 2 л, определить, как изменится концентрация иона Cd^{2+} по сравнению с первоначальной? (Уменьшится в 100 раз)

Вариант 5

1. Написать уравнения диссоциации следующих комплексных соединений в водном растворе: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

2. Записать выражения для констант устойчивости комплексных ионов, упоминавшихся в задании 1.

3. Вычислить по справочным данным константу устойчивости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ и константу нестойкости иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. ($\beta = 9,93 \cdot 10^{21}$; $K_{\text{нест.}} = 2,26 \cdot 10^{-45}$)

4. Сколько граммов серебра содержится в виде ионов в 1,5 л 0,1 М раствора $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$, содержащем также 97,5 г KCN ? При вычислении использовать значение константы устойчивости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$, найденное в задании 3. ($1,62 \cdot 10^{-21}$ г в 1,5 л)

5. В раствор, упоминавшийся в задании 4, внесли 1,17 г Na_2S . Считая объём полученного раствора равным 1,5 л, определить, произойдёт ли разрушение комплекса и выпадение осадка Ag_2S . $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 7,24 \cdot 10^{-50}$.
(Выпадет)

6. Раствор комплексного соединения, упоминавшийся в задании 4, разбавили водой до объёма 3 л. Как изменилась при этом концентрация иона серебра(I)? (Увеличилась в 4 раза)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ.....	4
2. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ	11
3. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ	17
4. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ	31
5. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ–ВОССТАНОВЛЕНИЯ	45
6. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ АТОМОВ И ИОНОВ.....	59
7. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ. ГИБРИДИЗАЦИЯ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ. σ - и π - СВЯЗИ. МЕТОД НАЛОЖЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ СХЕМ.....	67
8. МОДЕЛЬ ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР ВАЛЕНТНОЙ ОБОЛОЧКИ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ	80
9. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В НИХ	90
10. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	101
11. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	116
12. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ	133
13. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ	146
14. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	161
15. ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	171

Учебное пособие

Власенко Константин Капитонович
Дупал Алексей Ярославович
Соловьёв Сергей Николаевич

Домашние задания по общей и неорганической химии
Часть I Тематические задания

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 00.00.15 г. Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. 8,37. Уч.-изд. л. 5,89. Тираж 1000. Заказ

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Издательский центр
Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Миусская пл., 9