

ВЫСШАЯ ШКОЛА

З. Е. Гольбрайх, Е. И. Маслов

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО ХИМИИ

Учебное пособие
для студентов

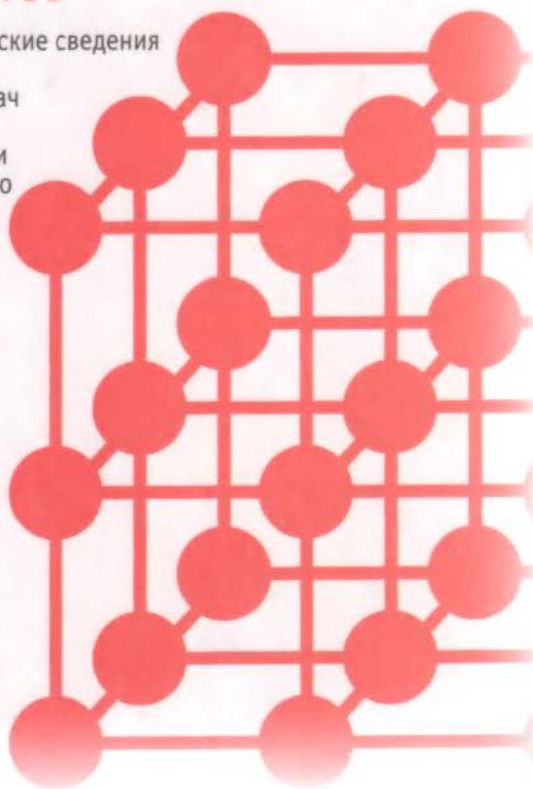
Основные теоретические сведения

Разбор решения задач

Упражнения и задачи
для самостоятельного
решения



«Астрель»



ВЫСШАЯ ШКОЛА

З. Е. Гольбрайх, Е. И. Маслов

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО ХИМИИ

**Учебное пособие
для студентов**

6-е издание


АСТ · Астрель
Москва · 2004

УДК 378:54
ББК 24я73
Г63

Серия основана в 2002 году

*Оформление обложки
дизайн-группа «Дикобраз»*

Гольбрайх З. Е.
Г63 Сборник задач и упражнений по химии: Учеб.
пособие для студентов. — 6-е изд. / З. Е. Гольбрайх,
Е. И. Маслов. — М.: ООО «Издательство АСТ»;
ООО «Издательство Астрель», 2004. — 388, [1] с. —
(Высшая школа).

ISBN 5-17-011684-5 (ООО «Издательство АСТ»)
ISBN 5-271-08027-7 (ООО «Издательство Астрель»)

Сборник включает основные разделы общей и неорганической химии, в каждом из которых приведены краткие теоретические положения, примеры с детальным разбором решения задач, а также упражнения и задачи для самостоятельного решения, которые снабжены ответами.

Во многих разделах имеются задачи повышенной трудности, а также задачи, которые решаются с помощью программируемой вычислительной техники.

Предназначено студентам химико-технологических специальностей вузов.

УДК 378:54
ББК 24я73

Подписано в печать 15.11.2003. Формат 84×108 1/32.
Усл. печ. л. 20,16. Тираж 5 000 экз. Заказ № 1773.

ISBN 5-17-011684-5 (ООО «Издательство АСТ»)
ISBN 5-271-08027-7 (ООО «Издательство Астрель»)

© З. Е. Гольбрайх, Е. И. Маслов, 2004.
© ООО «Издательство Астрель», 2004

ПРЕДИСЛОВИЕ

Содержание настоящего сборника ориентировано на студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений. Значительное внимание уделено описанию химических равновесий с применением элементов химической термодинамики и расчетам равновесных концентраций в растворах, степеней превращения в химических реакциях и анализу их зависимости от условий проведения. Изложены законы и закономерности, управляющие поведением газообразных веществ, их взаимодействием друг с другом и раствором.

Помещенные в сборник задачи и упражнения достаточно разнообразны, чтобы формировать широкий химический кругозор студентов, но в то же время в сборнике представлено некоторое число задач одинакового типа для отработки навыков проведения типичных для химика-инженера расчетов.

В сборнике представлено большое число задач, посвященных как группам элементов, так и отдельным представителям групп. Часть из них основана на материале конкретных технологических процессов производства химических веществ.

Количественные соотношения между концентрациями реагирующих веществ имеют, как правило, сложный характер. Поэтому в учебной практике до настоящего времени используются упрощенные модельные задачи, позволяющие избежать математических трудностей при их решении и сводящиеся чаще всего к расчетам количественных характеристик растворов индивидуальных веществ или стехиометрическим расчетам.

Применение современной программируемой вычислительной техники, использующей численные методы решения уравнений, дает возможность избежать трудоемких расчетов и получать количественные характеристики сложных химических систем. В настоящем сборнике описано применение программируемых отечественных микрокалькуляторов и программы Mathcad для решения химических задач, приближенных к реальным условиям.

Каждой группе задач предшествуют пояснения. Их главное назначение — показать, как положения теоретической химии используются для выполнения упражнений и задач. Введение в эти пояснения некоторых формулировок законов и понятий обусловлено практической необходимостью.

Справочные данные помещены в приложения.

Номера задач, помеченные звездочкой, следует решать с помощью программируемой вычислительной техники.

1. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Состав химических соединений выражается химическими формулами. При анализе (и составлении) химических формул удобно пользоваться понятием «*степень окисления элемента в соединении*». Сумма степеней окисления всех элементов соединения принимается равной нулю. Обычно степень окисления водорода принимается равной $+1^*$, а степень окисления кислорода — -2^{**} . Степени окисления других элементов соединений рассчитывают, исходя из этих положений.

Пример 1. Какие степени окисления имеют элементы в следующих соединениях: CO_2 , P_2O_5 , HCl , H_2S ?

Решение. В соединении CO_2 сумма степеней окисления двух атомов кислорода составляет $(-2) \cdot 2 = -4$. Сумма степеней окисления всего соединения равна нулю. Следовательно, степень окисления углерода равна $+4$.

В соединении P_2O_5 пять атомов кислорода характеризуются суммой степеней окисления, равной -10 . Следовательно, два атома фосфора имеют сумму степеней окисления, равную $+10$, а степень окисления фосфора в соединении P_2O_5 равна $+5$.

В соединении HCl степень окисления водорода $+1$; следовательно, степень окисления хлора -1 .

В соединении H_2S степени окисления водорода и серы соответственно равны $+1$ и -2 .

Пример 2. Какие степени окисления имеют элементы в соединениях FeCl_2 , FeCl_3 , Sb_2S_3 ?

Решение. Перечисленные соединения являются солями хлороводородной и сероводородной кислот. Степень окисления хлора в хлороводородной кислоте равна -1 (см. пример 1); следовательно, степень окисления железа равна $+2$ в FeCl_2 и $+3$ в FeCl_3 .

* Степень окисления часто обозначают по системе *Штока* римской цифрой. Однако в учебной литературе степень окисления чаще обозначают арабской цифрой со знаком перед ней.

** Степень окисления водорода в соединениях с активными металлами равна -1 , кислород в перексиде водорода и его производных имеет степень окисления -1 .

Степень окисления серы в H_2S равна -2 (см. пример 1). Следовательно, степень окисления сурьмы в Sb_2S_3 равна $+3$.

Для соединений, состоящих из трех элементов и более, расчет степеней окисления усложняется. Существенную помощь при определении степеней окисления элементов сложных соединений, а также при составлении эмпирических формул оказывает тот факт, что элементы главных и некоторых побочных подгрупп имеют характерные для них степени окисления, зависящие от номера группы.

Так, элементы главных подгрупп I—III группы таблицы Д. И. Менделеева имеют единственные характерные степени окисления — положительные и численно равные номеру группы*.

Пример 3. Какие степени окисления в соединениях имеют стронций и галлий?

Решение. Элемент стронций находится в главной подгруппе II группы; следовательно, в соединениях он имеет одну степень окисления $+2$. Галлий находится в главной подгруппе III группы; следовательно, в соединениях он имеет степень окисления $+3$.

Элементы главных подгрупп IV—VI группы (кроме кислорода) имеют следующие степени окисления: положительные, численно равные номеру группы, промежуточные — на две единицы меньше, и отрицательные, равные номеру группы минус число 8.

Элементы главной подгруппы седьмой группы (за исключением фтора, у которого есть только одна степень окисления -1) имеют характерные нечетные степени окисления от $+7$ до -1 , т. е. $+7, +5, +3, +1, -1$.

Пример 4. Какие степени окисления имеют в соединениях элементы германий, селен и бром?

Решение. Германий находится в главной подгруппе IV группы; следовательно, в соединениях он имеет степени окисления $+4, +2, -4$.

Селен — элемент главной подгруппы VI группы, его степени окисления в соединениях $+6, +4, -2$.

Бром — элемент главной подгруппы VII группы, в соединениях он может иметь степени окисления $+7, +5, +3, +1, -1$.

* Исключением является элемент III группы таллий, который может иметь степени окисления $+3$ и $+1$.

Если известно, какие степени окисления может иметь элемент, то можно написать эмпирические формулы его соединений с кислородом и водородом.

Пример 5. Напишите эмпирические формулы соединений с кислородом и водородом элементов: а) мышьяка; б) индия.

Решение. а) Мышьяк — элемент главной подгруппы V группы. Следовательно, он имеет степени окисления $+5, +3, -3$. Эмпирические формулы его оксидов As_2O_5 и As_2O_3 . Эмпирическая формула соединения с водородом AsH_3 .

б) Индий — элемент главной подгруппы III группы. В соединениях индий имеет единственную степень окисления $+3$. Индий имеет один оксид In_2O_3 .

Для элементов побочных подгрупп (*d*- и *f*-элементов) не существует такой определенной взаимосвязи между степенями окисления и номером группы, какая наблюдается для элементов главных подгрупп. Можно отметить, что *d*-элементы II—VII групп имеют высшие степени окисления, соответствующие номеру группы, и в обычных соединениях элементы побочных подгрупп не проявляют отрицательных степеней окисления.

Степени окисления тех элементов побочных подгрупп, соединения которых наиболее часто применяются в химической практике, следует запомнить. К таким элементам относятся хром (степени окисления $+6$ и $+3$), марганец ($+7, +6, +4, +2$), железо ($+3, +2$), кобальт, никель ($+2$, гораздо реже $+3$), медь ($+2, +1$), цинк ($+2$), серебро ($+1$), кадмий ($+2$), золото ($+3, +1$) и ртуть ($+2, +1$).

Пример 6. Определите степени окисления элементов в соединениях: а) $FeAsO_3$; б) $AgPO_3$.

Решение. а) В соли $FeAsO_3$ сумма степеней окисления кислорода -6 . Железо может иметь степени окисления $+2$ и $+3$, а мышьяк — степени $+5$ и $+3$. Сумма степеней окисления в эмпирической формуле $FeAsO_3$ равна нулю, если степень окисления железа будет $+3$ и степень окисления мышьяка $+3$. б) В соединении $AgPO_3$ степени окисления серебра ($+1$) и кислорода (-2) определяют степень окисления фосфора ($+5$).

Упражнения

1. Какие степени окисления имеют элементы в следующих оксидах: а) Li_2O ; б) BeO ; в) B_2O_3 ; г) CO ; д) CO_2 ; е) N_2O_5 ; ж) NO_2 ; з) N_2O_3 ; и) NO ; к) N_2O ; л) Na_2O ; м) MgO ;

н) Al_2O_3 ; о) TiO_2 ; п) V_2O_5 ; р) CrO_3 ; с) Cr_2O_3 ; т) Mn_2O_7 ;
у) Fe_3O_4 ; ф) FeO ; х) CuO ; ц) Cu_2O ; ч) Ag_2O ; ш) Hg_2O ?

2. Какие степени окисления имеют центральные атомы следующих соединений: а) $LiOH$; б) $Be(OH)_2$; в) H_3BO_3 ; г) H_2CO_3 ; д) $HCOOH$; е) HNO_3 ; ж) HNO_2 ; з) HF ; и) $NaOH$; к) $Mg(OH)_2$; л) $Al(OH)_3$; м) H_4SiO_4 ; н) H_3PO_4 ; о) H_2PHO_3 ; п) HPH_2O_2 ; р) H_2SO_4 ; с) H_2SO_3 ; т) $HClO_4$; у) $HClO_3$; ф) $HClO_2$; х) $HClO$; ц) $H_2Cr_2O_7$; ч) $HMnO_4$; ш) H_2MnO_4 ; щ) $Fe(OH)_3$?

3. В каких степенях окисления образуют наиболее устойчивые соединения следующие элементы: а) натрий; б) магний; в) алюминий; г) углерод; д) фосфор; е) сера; ж) хлор; з) калий; и) кальций; к) хром; л) марганец; м) железо; н) кобальт; о) медь; п) цинк; р) галлий; с) германий; т) золото?

4. Напишите эмпирические формулы оксидов следующих элементов: а) лития; б) бериллия; в) бора; г) кремния; д) азота; е) мышьяка; ж) селена; з) рубидия; и) стронция; к) серебра; л) кадмия; м) индия; н) олова; о) сурьмы; п) теллура; р) цезия; с) бария; т) золота; у) ртути; ф) таллия; х) свинца.

5. Определите степени окисления всех элементов следующих соединений: а) Li_2S ; б) $BeCO_3$; в) $Na_2B_4O_7$; г) $Mn(NO_3)_2$; д) AlF_3 ; е) Na_2HPO_3 ; ж) $Ca_3(PO_4)_2$; з) Mg_2SiO_4 ; и) $FeSO_3$; к) $Zn(ClO_4)_2$; л) K_2CrO_4 ; м) $CaMnO_4$; н) $Cr_2(SO_4)_3$; о) $KMnO_4$; п) $Fe(NO_3)_3$; р) $CoSO_4$; с) $Ni(IO_3)_2$; т) $Cu_2P_2O_7$; у) $Zn_3(AsO_4)_2$; ф) $SnSO_4$; х) $KSbO_2$.

1.2. ОКСИДЫ И СОЕДИНЕНИЯ С ВОДОРОДОМ

Оксиды — это соединения элементов с кислородом, в которых кислород имеет степень окисления -2 .

Современные систематические названия оксидов образуются двумя способами. Обычно в названии оксида степень окисления отмечается римской цифрой.

Пример 1. Назовите следующие оксиды: а) SnO_2 ; б) N_2O_5 .

Решение. а) SnO_2 — оксид олова (IV), б) N_2O_5 — оксид азота (V).

Если элемент имеет единственную степень окисления, то в названии оксида она может не указываться, например Al_2O_3 — оксид алюминия.

Возможен и другой способ, когда называется состав соединения.

Пример 2. Назовите следующие оксиды: а) Cr_2O_3 ; б) Fe_2O_4 ; в) Pb_3O_4 .

Решение. а) Cr_2O_3 — триоксид дихрома; б) Fe_2O_4 — тетраоксид трижелеза; в) Pb_3O_4 — тетраоксид трисвинца.

В двух последних случаях предпочтение иногда отдают следующим названиям: Fe_3O_4 — тетраоксид дижелеза (III) железа (II); Pb_3O_4 — тетраоксид свинца (IV) дисвинца (II).

По химическим свойствам оксиды делят на **основные, кислотные и амфотерные**.

Основные оксиды образуют соли в реакциях с кислотами, например:



Кислотные оксиды образуют соли в реакциях с основаниями, например:



Амфотерные оксиды образуют соли в реакциях и с кислотами, и с основаниями, например:



Характер оксидов элементов главных подгрупп можно определить по положению элемента в таблице Д. И. Менделеева. Линия $Be-Al-Ge-Sn-Pb$ соединяет элементы, все оксиды которых амфотерны. Левее этой линии амфотерные оксиды имеют галлий и индий. Амфотерным оксидом элемента, расположенного правее этой линии, является Sb_2O_3 . Левее элементов с амфотерными оксидами в главных подгруппах расположены элементы, имеющие основные оксиды, а правее — элементы, имеющие кислотные оксиды*.

* За исключением висмута, оксид которого Bi_2O_3 — основной.

Пример 3. Характеризуйте уравнениями реакций солеобразования оксиды селена.

Решение. Селен — элемент главной подгруппы VI группы — имеет положительные степени окисления +6 и +4. Следовательно, он образует два оксида: SeO_2 и SeO_3 . Оба оксида определяем как кислотные, так как селен расположен правее элементов с амфотерными оксидами. Эти оксиды образуют соли с основаниями:

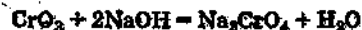
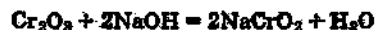


Если оксиды элемента побочной подгруппы расположить в ряд по мере возрастания степени окисления центрального атома, то амфотерный оксид разделит все оксиды на две группы. Оксиды, содержащие центральный атом в более низкой степени окисления, чем в амфотерном оксиде, будут основными, а в более высокой — кислотными. Амфотерные оксиды элементов побочных подгрупп — Cr_2O_3 , MnO_2 , CuO , ZnO — следует запомнить.

Пример 4. Охарактеризуйте уравнениями реакций солеобразования оксиды хрома.

Решение. Хром в соединениях имеет степени окисления +6, +3*. Его оксиды — CrO_3 и Cr_2O_3 . Cr_2O_3 — амфотерный оксид. Следовательно, CrO_3 — кислотный оксид.

Характеризующие их уравнения реакций имеют следующий вид:



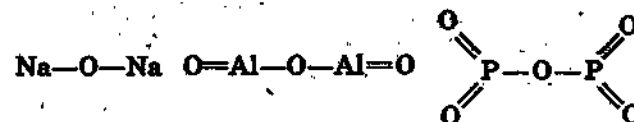
Молекулы оксидов могут быть охарактеризованы с помощью графических формул. И хотя большая часть оксидов в обычных условиях существует не в форме молекул, однако к настоящему времени молекулы многих «немолекулярных» оксидов описаны, например: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O и т. п., поэтому в учебных целях графические формулы молекул оксидов включены в содержание химических дисциплин.

* Хром имеет также степень окисления +2, соответствующий оксид CrO является основным.

В графических формулах атомы соединений соединяются черточками — *валентными штрихами*, которые являются условными изображениями *связывающих электронных пар* (см. с. 85). В обычных (не комплексных) соединениях численная величина степени окисления соответствует числу электронных пар, связывающих данный атом с другими. Поэтому построение графической формулы оксида будет основываться на численных величинах степеней окисления, и число валентных штрихов, соединяющих данный атом с другими, будет соответствовать численной величине степени окисления, например, для кремния (IV), магния (II) и азота (III)

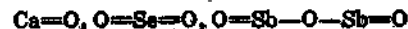


Если в молекуле оксида содержится два центральных атома*, то они соединяются друг с другом через кислород; остальные атомы кислорода, если они есть, распределяются поровну между двумя центральными атомами**, например:



Пример 5. Напишите графические формулы молекул следующих оксидов: CaO , SeO_2 , Sb_2O_3 .

Решение. Графические формулы молекул оксидов CaO , SeO_2 , Sb_2O_3 составляются с учетом вышеизложенного:



Из соединений элементов с водородом достаточно широкое применение в химической практике имеют следующие: NH_3 — аммиак, H_2O — вода, H_2S — сероводород (моносulfан), H_2Se — селеноводород (селан),

* Центральными атомами называют такие атомы соединения, которые выделяют данное конкретное соединение из класса соединений, например атом алюминия в оксиде алюминия или атом фосфора в оксиде фосфора.

** Существуют оксиды, для построения графических формул которых высказанных положений недостаточно, их строение будет обсуждаться в соответствующих темах пособия.

H_2Te — теллуридоводород (теллан), HF — фтороводород (фторид водорода), HCl — хлороводород (хлорид водорода), HBr — бромоводород (бромид водорода), HI — иодоводород (иодид водорода)*.

Водный раствор аммиака NH_4OH (его рекомендуют называть гидратом аммиака и записывать $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) проявляет основные свойства. Водные растворы остальных вышеперечисленных соединений (кроме воды) представляют собой кислоты и называются соответственно сероводородной, селеноводородной, теллуридоводородной, фтороводородной, хлороводородной, бромоводородной и иодоводородной кислотами.

Упражнения

6. Характеризуйте уравнениями реакций солеобразования оксиды следующих элементов: а) лития; б) бериллия; в) бора; г) углерода; д) азота; е) натрия; ж) магния; з) алюминия; и) фосфора; к) серы; л) калия; м) кальция; н) хрома; о) марганца; п) железа; р) кобальта; с) меди; т) цинка; у) мышьяка; ф) селена; х) стронция; ц) серебра; ч) олова; ш) сурьмы; щ) ртути.

7. Напишите эмпирические и графические формулы оксидов: а) рубидия; б) цезия; в) галлия; г) ртути (II); д) таллия (I); е) таллия (III); ж) углерода (II); з) мышьяка (III); и) мышьяка (V); к) сурьмы (V); л) висмута (III); м) сурьмы (III); н) серы (IV); о) серы (VI); п) селена (IV); р) селена (VI); с) теллура (IV); т) теллура (VI); у) хлора (I); ф) хлора (VII); х) хрома (III); ц) хрома (VI); ч) марганца (II); ш) марганца (IV); щ) марганца (VI); э) марганца (VII); ю) железа (II); я) железа (III).

8. Назовите следующие оксиды: а) K_2O ; б) Rb_2O ; в) BeO ; г) MgO ; д) SrO ; е) CdO ; ж) B_2O_3 ; з) Ga_2O_3 ; и) Ti_2O_3 ; к) Ti_2O_5 ; л) CO ; м) CO_2 ; н) SiO_2 ; о) GeO ; п) GeO_2 ; р) SnO ; с) SnO_2 ; т) PbO ; у) PbO_2 ; ф) N_2O ; х) NO ; ц) N_2O_3 ; ч) NO_2 ; ш) N_2O_5 ; щ) P_2O_3 ; э) P_2O_5 ; ю) ClO_2 .

* В скобках приведены систематические названия соединений по современной номенклатуре.

9. Напишите уравнения реакций солеобразования со следующими соединениями: а) аммиаком; б) сероводородом; в) селеноводородом; г) теллуридоводородом; д) фтороводородом; е) хлороводородом; ж) бромоводородом; з) иодоводородом.

1.3. ОСНОВАНИЯ И КИСЛОТЫ

В этом разделе собраны упражнения по материалу кислородсодержащих оснований и кислот.

Получающиеся прямым или косвенным путем гидроксиды можно разделить на три класса: кислоты, основания и амфотерные гидроксиды, причем кислоты получают из кислотных оксидов, основания — из основных, а амфотерные гидроксиды — из амфотерных оксидов. Каждый из этих классов имеет свои особенности химического поведения и построения номенклатуры.

Основаниями являются гидроксиды, которые обычно сообщают раствору щелочную реакцию среды; они образуют соли с кислотами и кислотными оксидами. Кислородсодержащие основания имеют в своем составе гидроксид-ионы. В простейших случаях число групп OH в эмпирической формуле основания соответствует степени окисления атома металла в нем, например $\text{Fe}(\text{OH})_3$. И хотя реальный состав малорастворимых оснований часто не соответствует этой простейшей формуле, так как образование осадка сопровождается обычно частичным обезвоживанием, такими формулами пользуются, поскольку они в большинстве случаев не приводят к ошибочным выводам. Тем не менее наряду с обычными формулами гидроксидов, например $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, применяют и такие, как AlOOH , BiOOH , $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

Названия оснований образуются с помощью слова «гидроксид», к которому добавляется название металла в родительном падеже. Для гидроксидов металлов с переменной степенью окисления следует либо указывать степень окисления металла, либо число гидроксид-ионов в эмпирической формуле.

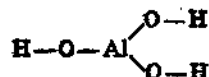
Пример 1. Назовите $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Решение. $\text{Al}(\text{OH})_3$ — гидроксид алюминия; AlOOH — гидроксид-оксид или метагидроксид алюминия; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа (II) или дигидроксид железа.

В виде молекул гидроксиды существуют в газообразном состоянии (при высокой температуре) и в растворах*. Графические формулы молекул гидроксидов составляют присоединением гидроксо-групп и атомов кислорода к иону металла.

Пример 2. Изобразите графические формулы молекул: а) гидроксида алюминия; б) метагидроксида хрома (III).

Решение. а) Гидроксид алюминия имеет эмпирическую формулу $Al(OH)_3$; молекулам гидроксида алюминия соответствует графическая формула



б) Эмпирическая формула метагидроксида хрома (III) имеет вид $CrO(OH)$. Молекуле метагидроксида хрома (III) соответствует графическая формула $\text{H}-\text{O}-\text{Cr}=\text{O}$.

Кислотами являются гидроксиды, которые обычно сообщают водному раствору кислую реакцию среды; они образуют соли с основными оксидами и основаниями.

В эмпирических формулах кислот углерода, азота и элементов VI и VII групп содержится один или два атома водорода**.

Пример 3. Напишите эмпирическую формулу кислоты, соответствующей оксиду азота (III).

Решение. Можно написать множество гидратных форм оксида азота (III): $N_2O_3 \cdot H_2O = 2HNO_2$; $N_2O_3 \cdot 2H_2O = H_4N_2O_5$; $N_2O_3 \cdot 3H_2O = 2H_2NO_2$ и т. д. Эмпирическая формула кислоты азота (III) — HNO_2 . В ней содержится один атом водорода.

Кислоты элементов III—V групп (кроме углерода и азота) соответствуют гидратам оксидов различного состава. Например, фосфорные кислоты имеют следующие эмпирические формулы: H_3PO_4 , HPO_3 , $H_4P_2O_7$. Алюминий образует соли $NaAlO_2$, Na_3AlO_3 , соответствующие кислотам $NaAlO_2$ и H_3AlO_3 . Такие кислоты различаются по названиям.

* Например, концентрация молекул $Fe(OH)_3$ над осадком гидроксида железа (III) составляет $1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, а молекула $Zn(OH)_2$ над осадком гидроксида цинка — $1,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

** Кроме кислот теллура (H_6TeO_6) и иода (H_5IO_6).

Современные систематические названия отражают состав кислот и степень окисления центрального атома. Так, HNO_3 называют триоксонитрат (V) водорода, HNO_2 — диоксонитрат (III) водорода, H_5IO_6 — гексаоксоидат (VII) водорода. Однако систематические названия рационально применять для неизвестных, малораспространенных или сложных по составу кислот. Широко известные кислоты имеют традиционные названия. Правила составления таких названий следующие.

Если в составе кислоты содержится центральный атом, имеющий единственную или высшую для него степень окисления (обычно в таких случаях степень окисления равна номеру группы)*, то название кислоты в форме прилагательного образуется от русского названия центрального атома с помощью суффиксов -н, -ов, -ев**.

Пример 4. Как называются кислоты бора?

Решение. Кислоты бора называют борными кислотами. Элементы главной подгруппы IV—VI групп образуют кислоты и в промежуточной положительной степени окисления. Эта промежуточная, более низкая степень окисления и название кислоты обозначается суффиксом -ист.

Пример 5. Назовите кислоту H_2SO_3 .

Решение. В кислоте H_2SO_3 сера находится в промежуточной (+4) степени окисления. Следовательно, H_2SO_3 называют сернистой кислотой.

У элементов VII группы галогенов, кроме фтора, существуют кислоты, в которых атомы галогенов могут находиться во всех нечетных положительных степенях окисления. Степень окисления +5 обозначается с помощью суффикса -оват, +3 — суффикса -ист, +1 — суффикса -оватист.

Пример 6. Назовите кислоты $HBrO_3$ и $HClO$.

Решение. В кислоте $HBrO_3$ степень окисления брома +5; следовательно, $HBrO_3$ называют бромноватой кислотой.

В кислоте $HClO$ степень окисления хлора +1; следовательно, $HClO$ называют хлорноватистой кислотой.

* Исключение составляют кислоты железа и золота.

** H_2CO_2 называется угольной кислотой.

Различное содержание воды в гидрате кислотного оксида также отражается в названии кислоты. Обычно кислоту, имеющую состав H_nEO_n , называют ортокислотой, например: H_2AsO_3 — ортомышьяковистая кислота, H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота. Но иногда ортокислотой называют и такую, которая содержит максимальное число атомов водорода, например: H_3PO_4 — ортофосфорная, H_2AsO_4 — ортомышьяковая, H_5IO_6 — ортоиодная.

Кислоты, содержащие минимально возможное число атомов водорода (1 или 2), называют метакислотами, например: $HAsO_2$ — метаммышьяковистая кислота, H_2SiO_3 — метакремниевая, HPO_3 — метафосфорная.

В названиях кислот типа $H_4P_2O_7$, $H_2S_2O_5$ наличие двух центральных атомов отмечается приставкой ди-. Так, кислоты $H_4P_2O_7$, $H_2S_2O_5$, $H_2Cr_2O_7$ называют соответственно дифосфорной, дисернистой, дихромовой.

Пример 7. Назовите кислоты H_4GeO_4 , HPO_2 , $H_2S_2O_7$.

Решение. H_4GeO_4 содержит центральный атом в высшей степени окисления, в ней число атомов водорода равно числу атомов кислорода и равно степени окисления. Следовательно, H_4GeO_4 называют ортогерманиевой кислотой.

В HPO_2 фосфор находится в промежуточной степени окисления (+3), число атомов кислорода и особенно водорода меньше степени окисления фосфора. Следовательно, HPO_2 называют метафосфористой кислотой.

В $H_2S_2O_7$ оба центральных атома имеют высшие степени окисления +6; следовательно, $H_2S_2O_7$ — дисерная кислота.

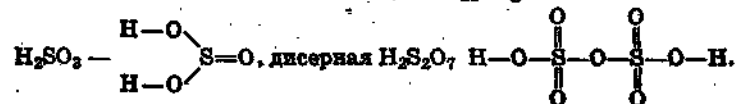
Кислоты хрома и марганца называют: H_2CrO_4 — хромовая, $H_2Cr_2O_7$ — дихромовая, H_2CrO_3 — ортохромистая, $HCrO_2$ — метахромистая, $HMnO_4$ — марганцовая, H_2MnO_4 — марганцовистая.

Графические формулы молекул кислот строят следующим образом. Если в эмпирической формуле кислоты содержится два центральных атома, то они соединяются через кислород: $P-O-P$, $S-O-S$. Атомы водорода присоединяются к центральному атому через

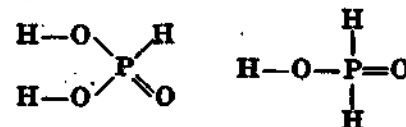
кислород, и остающиеся атомы кислорода присоединяются к центральному атому двумя валентными штрихами. Если центральных атомов два, то атомы водорода и кислорода делятся поровну.

Пример 8. Напишите графические формулы ортофосфорной, сернистой и дисерной кислот.

Решение. Ортофосфорная кислота H_3PO_4 описывается следующей графической формулой: $\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O} \end{array}$, сернистая



Существует небольшое число неорганических кислот, в которых атомы водорода непосредственно связываются с центральным атомом:



В таких кислотах атомы водорода, присоединенные к центральному атому, не замещаются при реакциях с основаниями. Кислотам H_3PO_3 и H_3PO_2 (традиционные названия фосфористая и фосфорноватистая, соответственно) рекомендуется давать систематические названия: H_2PNO_3 — триоксогидрофосфат (III) водорода; HPH_2O_2 — диоксидгидрофосфат (I) водорода.

Амфотерные гидроксиды создают близкую к нейтральной реакцию среды раствора, они образуют соли при взаимодействии и с кислотами, и со щелочами*.

Эмпирические формулы амфотерных гидроксидов выводятся так же, как эмпирические формулы оснований и кислот. Для удобства им можно придать форму либо кислоты, либо основания, например $Zn(OH)_2$ и H_2ZnO_2 , $AlOOH$ и $HAIO_2$. Графические формулы амфотерных гидроксидов подобны графическим формулам оснований и кислот.

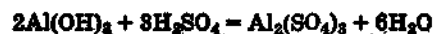
* Щелочами называют хорошо растворимые основания, преимущественно щелочных металлов.

Традиционно амфотерные гидроксиды называют и как кислоты, и как основания. Так, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ называют дигидроксидом олова (гидроксидом олова (II)) или оловянистой кислотой, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — гидроксидом оксоалюминия или метаалюминиевой кислотой, H_2AlO_3 — тригидроксидом алюминия или ортоалюминиевой кислотой.

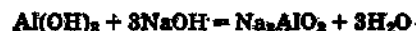
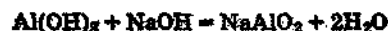
Амфотерные гидроксиды могут быть охарактеризованы реакциями солеобразования. Иногда такие реакции происходят только в особых случаях, в частности, получение алюминатов, цинкатов, плумбатов и других основано на реакциях сплавления гидроксидов со щелочами. Однако в этом разделе условия проведения реакций обсуждаться не будут. Рассмотрим только реакции солеобразования амфотерных гидроксидов с кислотами и щелочами.

Пример 9. Характеризовать уравнениями реакций солеобразования гидроксид алюминия.

Решение. Гидроксид алюминия реагирует с кислотой как основание:



Со щелочью гидроксид алюминия может дать мета- и ортоалюминаты:



Для характеристики кислотных свойств гидроксида алюминия можно ограничиться любым из вышеприведенных уравнений реакций.

Упражнения

10. Напишите эмпирические и графические формулы следующих гидроксидов: а) гидроксида лития; б) гидроксида натрия; в) гидроксида калия; г) гидроксида рубидия; д) гидроксида меди (I); е) гидроксида меди(II); ж) гидроксида серебра(I); з) гидроксида бериллия; и) гидроксида магния; к) гидроксида кальция; л) гидроксида цинка; м) гидроксида стронция; н) гидроксида кадмия; о) гидроксида бария; п) гидроксида ртути(II); р) гидроксида ртути(I); с) ортогидроксида алюминия;

т) метагидроксида алюминия; у) ортогидроксида галлия; ф) ортогидроксида индия; х) ортогидроксида таллия(III); ц) гидроксида таллия(I); ч) дигидроксида олова; ш) дигидроксида свинца; щ) тригидроксида висмута; э) тригидроксида железа; ю) дигидроксида железа.

11. Напишите эмпирические формулы кислот: а) хлора; б) брома; в) иода; г) марганца; д) серы; е) селена; ж) теллура; з) хрома; и) азота; к) фосфора; л) мышьяка; м) углерода; н) кремния; о) германия; п) олова; р) бора; с) алюминия; т) галлия.

12. Назовите по традиционной и систематической номенклатуре: а) HClO_4 ; б) HClO_3 ; в) HClO_2 ; г) HClO ; д) HBrO_4 ; е) HBrO_3 ; ж) HBrO_2 ; з) HBrO ; и) H_5IO_6 ; к) HIO_3 ; л) HIO_2 ; м) HIO ; н) H_2SO_4 ; о) H_2SO_3 ; п) H_2SeO_4 ; р) H_2SeO_3 ; с) H_6TeO_6 ; т) H_2TeO_3 ; у) HMnO_4 ; ф) H_2MnO_4 ; х) H_2CrO_4 ; ц) HNO_3 ; ч) HNO_2 ; ш) H_3PO_4 ; щ) H_3AsO_4 ; э) H_3AsO_3 .

13. Напишите графические формулы молекул следующих кислот: а) хлорной; б) бромноватой; в) хлорноватистой; г) марганцовой; д) марганцевистой; е) серной; ж) сернистой; з) дисерной; и) хромовой; к) дихромовой; л) ортотеллуровой; м) ортоиодной; н) ортомышьяковой; о) метамышьяковой; п) метамышьяковистой; р) азотной; с) угольной; т) ортоборной.

14. Характеризуйте уравнениями реакций солеобразования: а) гидроксид лития; б) гидроксид бериллия; в) угольную кислоту; г) азотистую кислоту; д) гидроксид натрия; е) гидроксид магния; ж) гидроксид алюминия; з) ортофосфорную кислоту; и) серную кислоту; к) сернистую кислоту; л) хлорную кислоту; м) хлористую кислоту; н) гидроксид калия; о) гидроксид кальция; п) тригидроксид хрома; р) хромовую кислоту; с) гидроксид железа(III); т) селеновую кислоту; у) бромноватую кислоту; ф) иодноватую кислоту; х) дифосфорную кислоту.

1.4. СОЛИ

Солями называют соединения, которые можно представить как продукты взаимодействия кислот и оснований.

Эмпирические формулы солей составляют из кислотных и основных остатков. Из гидроксида бария могут образоваться основные остатки Ba^{2+} и BaOH^+ , а из ортофосфорной кислоты — кислотные PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- .

Из кислотных и основных остатков можно составить различные эмпирические формулы солей таким образом, чтобы суммарный заряд соединения был равен нулю.

Пример 1. Составьте эмпирические формулы солей ортофосфорной кислоты и гидроксида бария.

Решение. Из перечисленных выше основных и кислотных остатков можно составить эмпирические формулы солей $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaHPO_4 , $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $(\text{BaOH})_2\text{PO}_4$.

Из этих солей $(\text{BaOH})_2\text{PO}_4$ не существует. Однако обсуждение ее эмпирической и графической формул и названия представляется полезным наряду с существующими.

Соли, не содержащие ни способных замещаться ионов водорода, ни гидроксид-ионов, называют средними, например $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

Соли распространенных кислот обычно называют по традиционной номенклатуре, основные правила которой следующие. Высшая степень окисления центрального атома кислоты, являющегося элементом главных подгрупп II—VI групп, обозначается в названии соли суффиксом -ат, добавляемым к корню латинского названия центрального атома. Низшая положительная степень окисления центрального атома для этих же групп обозначается суффиксом -ит. Анион называют в именительном падеже, катион — в родительном, например NaNO_3 — нитрат натрия, NaNO_2 — нитрит натрия. В названиях солей кислот элементов VII группы для обозначения степени окисления центрального атома кислотного остатка применяют префиксы и суффиксы. Для обозначения степени окисления +7 применяют префикс пер- и суффикс -ат, для степени окисления +5 — суффикс -ат, для степени окисления +3 — суффикс -ит, для степени окисления +1 — префикс гипо- и суффикс -ит.

Пример 2. Назовите следующие соли: Na_2SeO_4 и $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$.

Решение. В кислотном остатке соли Na_2SeO_4 селен — элемент VI группы — находится в высшей степени окисления; следовательно, Na_2SeO_4 называют селенатом натрия. В кислотном остатке соли $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ хлор имеет степень окисления +3. Хлор — элемент VII группы. Следовательно, $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ называют хлоритом бария.

Солям, образованным кислотами элементов побочных подгрупп, рекомендуется давать систематические названия. Однако в химической практике соли элементов побочных подгрупп называют традиционно: K_2CrO_4 — хромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — дихромат калия, KMnO_4 — перманганат калия, K_2MnO_4 — манганат калия.

Пример 3. Приведите систематические и традиционные названия солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и BaMnO_4 .

Решение. Систематические названия солей: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ — триоксонитрат(V) железа(II), BaMnO_4 — тетраоксоманганат(VI) бария. Традиционные названия: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ — нитрат железа(II); BaMnO_4 — манганат бария.

Названия солей бескислородных кислот, как и всех бинарных, т. е. состоящих из двух элементов соединений, образуются из корня латинского названия металла, к которому добавляется суффикс -ид, и русского названия металла.

Пример 4. Назовите соли CaS , SnCl_2 .

Решение. CaS называют сульфидом кальция, SnCl_2 — хлоридом олова(II) или дихлоридом олова.

В названии кислой соли указывают число атомов водорода в составе кислотного остатка, а в названии основной соли — число гидроксид-ионов в составе основного остатка.

Пример 5. Назовите соли $\text{Ba}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ и $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$.

Решение. Соль $\text{Ba}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ называют дигидроарсенатом бария, а $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ — сульфатом дигидроксоалюминия.

Установлено, что некоторые молекулы солей довольно сложного состава, например LiBO_2 , Na_2SO_4 , MgMoO_4 , существуют в парообразном состоянии. Их графические

формулы отражают реально существующие объекты. Для таких солей, как $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, графическая формула будет условной. Тем не менее упражнения в составлении графических формул солей следует считать полезными. При выполнении таких упражнений вырабатывается навык построения молекулярных и кристаллических структур из кислотных и основных остатков, а не из произвольно связанных атомов соединения.

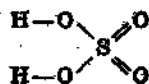
Таким образом, в графических формулах солей должны сохраняться графические формулы кислотных и основных остатков. Если кислотный остаток получен от кислородсодержащей кислоты, то атомы металла присоединяются к кислотному остатку через кислород.

Пример 6. Напишите графические формулы молекул LiBO_2 , Na_2SO_4 и AlCl_3 .

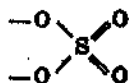
Решение. Основной остаток от $\text{Li}-\text{O}-\text{H}$ имеет формулу $\text{Li}-$, а кислотный остаток от $\text{H}-\text{O}-\text{B}=\text{O}$ формулу $- \text{O}-\text{B}=\text{O}$. Следовательно, графическая формула LiBO_2 имеет вид



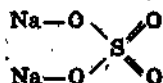
Кислотный остаток серной кислоты



можно изобразить так:



Отсюда графическая формула Na_2SO_4



Графическая формула AlCl_3



Упражнения

15. Составьте эмпирические формулы солей, которые можно получить из: а) гидроксида магния и азотной кислоты; б) гидроксида натрия и угольной кислоты; в) гидроксида алюминия и иодоводородной кислоты; г) гидроксида калия и борной кислоты; д) гидроксида

кальция и фосфорной кислоты; е) тригидроксида железа и азотной кислоты; ж) гидроксида стронция и угольной кислоты; з) гидроксида марганца(II) и мышьяковой кислоты; и) гидроксида натрия и гидроксида алюминия; к) гидроксида лития и серной кислоты.

16. Приведите по традиционной и систематической номенклатуре названия следующих солей: а) LiClO_4 ; б) $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$; в) NaBO_2 ; г) Na_2CO_3 ; д) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; е) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; ж) Na_2SiO_3 ; з) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; и) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; к) KClO_3 ; л) NaClO ; м) KBrO_3 ; н) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; о) K_2CrO_4 ; п) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; р) KMnO_4 ; с) FeSO_4 ; т) FeAsO_4 ; у) LiCl ; ф) FeCl_3 ; х) CuCl_2 ; ц) Bi_2S_3 ; ч) CaF_2 ; ш) $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$; щ) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

17. Напишите эмпирическую формулу: а) карбоната лития; б) бериллата натрия; в) ортофосфата натрия; г) сульфата магния; д) ортофосфата алюминия; е) метасиликата калия; ж) сульфата кальция; з) дихромата аммония; и) манганата бария; к) нитрата железа(III); л) сульфата меди (II); м) сульфита стронция; н) метаарсенита рубидия; о) нитрита серебра; п) ортоарсенита серебра; р) селенита калия; с) гидрофосфата натрия; т) дигидроарсената калия; у) гидрокарбоната бария; ф) гидросульфита калия; х) хлорида гидроксожелеза(III); ц) бромид дигидроксоалюминия; ч) дигидродифосфата натрия; ш) хлорида гидроксомагния; щ) сульфида железа(III).

18. Напишите графическую формулу: а) нитрита магния; б) сульфата бериллия; в) нитрата натрия; г) сульфита кальция; д) бромид алюминия; е) перхлората лития; ж) селената алюминия; з) бромид стронция; и) дихромата калия; к) манганата натрия; л) перманганата лития; м) алюмината калия; н) фосфата калия; о) фторида кальция; п) нитрата гидроксомагния; р) гидросульфата калия; с) гидрокарбоната натрия; т) фторида бария; у) сульфата гидроксожелеза(III); ф) гидродифосфата калия.

2. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ. ПРОСТЕЙШИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

2.1. ВЗАИМОЗАВИСИМЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВ

Закон Бойля—Мариотта. При постоянной температуре для данной массы газа произведение давления газа p на его объем V есть величина постоянная:

$$pV = \text{const.}$$

Закон Гей-Люссака. При постоянном давлении объем данной массы газа прямо пропорционален его абсолютной температуре:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{и} \quad V_2 = \frac{V_1}{T_1} T_2.$$

Закон Шарля. При постоянном объеме давление данной массы газа прямо пропорционально его абсолютной температуре:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{и} \quad p_2 = \frac{p_1}{T_1} T_2.$$

Соотношение всех трех параметров — давления, объема и температуры — для данной массы газа выражается уравнением Клапейрона

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{const.}$$

Этим выражением пользуются в основном для приведения объемов газов от одних условий к другим.

В вышеприведенных соотношениях и объем, и давление можно выражать в различных единицах. Так, объем может выражаться в кубических метрах (м^3), литрах (л), миллилитрах (мл); 1 физическая атмосфера (атм), или 760 мм рт. ст., соответствует 101 325 или $1,01325 \times 10^5$ паскаль (Па), или 101,325 килопаскаль (кПа); 1 мм рт. ст. соответствует 133,322 Па; для расчетов, не требующих большой точности, достаточно пользоваться величиной 101,3 кПа.

Пример. Объем газа при 23°C и давлении 103,3 кПа равен 250 л. Найти объем газа при: а) нормальных условиях; б) стандартных условиях.

Решение. Обозначим $t_1 = 23^\circ\text{C}$, $T_1 = 296\text{ K}$; $p_1 = 103,3\text{ кПа}$, $V_1 = 250\text{ л}$.

а) Нормальные условия: $t_n = 0^\circ\text{C}$, $T_n = 273\text{ K}$, $p_n = 101,3\text{ кПа}$.

По уравнению Клапейрона,

$$V_n = 250 \frac{103,3 \cdot 273}{296 \cdot 101,3} = 235\text{ л.}$$

б) Стандартные условия: $t_0 = 25^\circ\text{C}$, $T_0 = 298\text{ K}$, $p_0 = 101,3\text{ кПа}$.

По уравнению Клапейрона,

$$V_{ст} = 250 \frac{103,3 \cdot 298}{296 \cdot 101,3} = 257\text{ л.}$$

Задачу можно решать, не пользуясь уравнением Клапейрона. Представим себе, что сначала идет повышение температуры от $T_1 = 296\text{ K}$ до $T_0 = 298\text{ K}$, а затем понижение давления от $p_1 = 103,3\text{ кПа}$ до $p_0 = 101,3\text{ кПа}$. Первое изменение приведет к увеличению объема газа в соответствии с законом Гей-Люссака во столько раз, во сколько 298 K больше 296 K, т. е. в $298/296$ раз. Второе изменение приведет к увеличению объема газа в соответствии с законом Бойля—Мариотта во столько раз, во сколько 103,3 кПа больше 101,3 кПа, т. е. в $103,3/101,3$ раза. Искомый объем газа

$$V_{ст} = 250 \frac{298 \cdot 103,3}{296 \cdot 101,3} = 257\text{ л.}$$

Задачи

19. Какой объем займут при стандартных условиях 22,4 л газа, измеренные при нормальных условиях?

20. Какой объем займут при нормальных условиях 24,5 л газа, измеренные при стандартных условиях?

21. Какой объем займут при нормальных условиях 480 л газа, измеренные при 17°C и 104 кПа?

22. Даны 600 м^3 газа при 7°C и 100 кПа. Вычислите объем газа при -13°C и 80 кПа.

23. Приведите к 0°C и 101,3 кПа следующие объемы газов, измеренные при указанных условиях: а) 375 мл при -23°C и 97,3 кПа; б) 900 л при 37°C и 104 кПа; в) 320 м^3 при -3°C и 103,3 кПа; г) 1080 л при 127°C и 10,13 кПа.

24. При какой температуре давление газа, измеренное при 0 °С, удвоится, если объем останется неизменным?

25. 8 мл газа собраны над запирающей жидкостью на морозе -23 °С; при какой температуре объем газа стал равен 9,4 мл?

26. В помещение с размерами 5×4×3 м³ (при температуре 25 °С) выпущен кислород, находившийся в баллоне вместимостью 50 л при давлении 100 атм. На сколько увеличилось давление (Па) в помещении? На сколько процентов увеличилось содержание кислорода в помещении, если его содержание в воздухе составляло 21% по объему.

27. В закрытом баллоне при температуре -3 °С находится газ. До какой температуры был нагрет газ, если давление внутри баллона возросло на 20%?

28. Даны 0,5 м³ газа при 37 °С и 405,2 кПа. При каком давлении объем газа при 0 °С станет равным 1 м³?

2.2. ВЫЧИСЛЕНИЕ МАССЫ ГАЗА ЗАДАННОГО ОБЪЕМА И ОБЪЕМА ГАЗА ЗАДАННОЙ МАССЫ

Закон Авогадро. В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (давлении и температуре) содержится одинаковое число молекул.

Логическим следствием установления относительных атомных и молекулярных весов (масс) было введение понятия моля — массы вещества в граммах, численно равной относительной атомной или молекулярной массе. Оказалось, что моль любого газа занимает объем 22,4 л при нормальных условиях (0 °С и 101,3 кПа) и 24,5 л при стандартных условиях (25 °С и 101,3 кПа). Объем моля газа называется *молярным объемом газа*. Из закона Авогадро следует, что в молярном объеме любого газа содержится одинаковое число молекул (или атомов). Это число было определено — $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц и названо *числом Авогадро*. К настоящему времени сформулировано понятие моля, как количества вещества, содержащего число Авогадро структурных единиц вещества.

Пример 1. Какова масса 200 л хлора при 0 °С и 101,3 кПа?
Решение.

$$\begin{aligned} \text{Масса } 22,4 \text{ л } \text{Cl}_2 \text{ составляет } 70,91 \text{ г} \\ \cdot \quad 200 \text{ л } \text{Cl}_2 \quad \cdot \quad x \quad \cdot \quad x = \frac{200 \cdot 70,91}{22,4} = 638,2 \text{ г.} \end{aligned}$$

Пример 2. Вычислите массу 1,8 л H₂S, если объем газа измерен при 17 °С и 98,64 кПа.

Решение. Объем H₂S, приведенный к нормальным условиям, составляет

$$\begin{aligned} \frac{1,8 \cdot 273 \cdot 98,64}{290 \cdot 101,3} \\ \text{Масса } 22,4 \text{ л } \text{H}_2\text{S} \text{ составляет } 34,08 \text{ г} \\ \cdot \quad \frac{1,8 \cdot 273 \cdot 98,64}{290 \cdot 101,3} \cdot \text{H}_2\text{S} \quad \cdot \quad x \quad \cdot \\ x = \frac{34,08 \cdot 1,8 \cdot 273 \cdot 98,64}{290 \cdot 101,3 \cdot 22,4} = 2,51 \text{ г.} \end{aligned}$$

Пример 3. Вычислите объем, занимаемый 7 г оксида углерода при 7 °С и 104 кПа.

Решение. Находим объем данной массы газа при нормальных условиях:

$$\begin{aligned} 28 \text{ г CO занимают объем } 22,4 \text{ л} \\ 7 \cdot \text{CO} \quad \cdot \quad x \quad \cdot \quad x = \frac{7 \cdot 22,4}{28} \text{ л.} \end{aligned}$$

Приводим газ к заданным условиям 7 °С и 104,6 кПа, при которых он займет объем, равный

$$\frac{7 \cdot 22,4 \cdot 280 \cdot 101,3}{28 \cdot 273 \cdot 104,6} = 5,6 \text{ л.}$$

Вычисления лучше производить по общей формуле, связывающей массу газа с объемом, давлением и температурой. Если в уравнение Клапейрона

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}$$

подставить стандартные давление, температуру и молярный объем

$$\frac{101,3 \cdot 10^3 \cdot 24,5}{298} = \frac{pV}{T} = R, \quad (2.1)$$

то можно видеть, что для одного моля газа произведение давления на объем, деленное на абсолютную температу-

ру, есть величина постоянная. Она называется *молярной газовой постоянной*. Ее числовое значение зависит от того, в каких единицах выражают давление и объем. Так, если в соответствии с Международной системой физических величин (СИ) объем газа выразить в кубических метрах, а давление — в паскалях, то R принимает значение

$$R = \frac{101,3 \cdot 10^3 \cdot 24,45 \cdot 10^{-3}}{298,15} = 8,31 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Произведение объема газа на давление имеет размерность энергии: $pV = 1 \text{ Па} \cdot 1 \text{ м}^3 = (1 \text{ н/м}^2) \text{ м}^3 = 1 \text{ н} \cdot \text{м} = 1 \text{ Дж}$. Отсюда

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

Применительно к некоторому числу n молей газа уравнение (2.1) принимает вид

$$pV = nRT. \quad (2.2)$$

Так как число молей газа можно представить как частное от деления массы газа (m) на молярную массу (M), т. е.

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

то уравнению (2.2) можно придать вид

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (2.3)$$

Это уравнение вывел Д. И. Менделеев в 1876 г., и теперь оно называется *уравнением Клапейрона—Менделеева*.

Воспользуемся им для решения примера 3. Выразив массы m и M соответственно в кг и $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, получим

$$V = \frac{7 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 280}{28 \cdot 10^{-3} \cdot 104,6 \cdot 10^3} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Задачи

29. Вычислите массу измеренного при стандартных условиях 1 л следующих газов: а) водорода; б) кислорода; в) оксида углерода(IV); г) оксида углерода(II); д) фосгена COCl_2 ; е) оксида азота(II).

30. Вычислите массу воздуха в комнате размерами $6 \times 8 \times 4$ м при 20°C и $101,3$ кПа.

31. Произведение RT для стандартных условий равно $2476 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Что означает эта величина?

32. Вычислите массу 1 л следующих газов при 0°C и $101,3$ кПа: а) водорода; б) кислорода; в) оксида углерода(IV); г) оксида углерода(II); д) фосгена COCl_2 ; е) оксида азота(IV).

33. Вычислите массу 1 м^3 следующих газов при 0°C и $101,3$ кПа: а) оксида азота(I) N_2O ; б) дициана $(\text{CN})_2$; в) фторида кремния SiF_4 ; г) диоксида серы SO_2 .

34. Вычислите в миллиграммах массу 1 мл следующих газов при 0°C и $101,3$ кПа: а) метана; б) ацетилен; в) хлорида водорода; г) оксида хлора(II) Cl_2O .

35. Какой объем в литрах займут при нормальных условиях: а) $3,5$ г азота; б) 640 г кислорода; в) 110 г оксида углерода(IV); г) 70 г оксида углерода(II)?

36. Стакан вместимостью 1 л наполовину заполнен водой. Рассчитайте, сколько моль и сколько граммов кислорода содержится в воздухе над водой в стакане при стандартных условиях.

37. Какой объем в миллилитрах займут при нормальных условиях: а) $0,85$ г аммиака; б) $1,4$ г этилена C_2H_4 ; в) 128 мг иодида водорода; г) 17 мг фосфина PH_3 ?

38. Вычислите массу: а) 1 л водорода при 10°C и 96 кПа; б) 8 л кислорода при -13°C и 104 кПа; в) 224 л CO_2 при 27°C и 152 кПа; г) 1 м^3 CO при 7°C и $50,65$ кПа.

39. В баллоне вместимостью 25 л находится при 15°C водород под давлением $810,4$ кПа. Вычислите массу водорода.

40. Вычислите объем, занимаемый: а) $5,5$ г CO_2 при 11°C и $102,6$ кПа; б) 16 г SO_2 при 22°C и $99,3$ кПа; в) 1 кг азота при -3°C и 100 кПа; г) 1 г HCN при 20°C и $100,6$ кПа; д) 1 т водорода при 17°C и 1013 кПа; е) $0,1$ г хлора при 47°C и $20,26$ кПа.

41. Баллон вместимостью 10 л содержит при 27°C моль кислорода. Вычислите давление кислорода в баллоне.

42. В закрытом баллоне вместимостью 40 л находится 77 г CO_2 . Манометр, присоединенный к баллону, показывает давление $106,6$ кПа. Вычислите температуру газа.

43. При каком давлении масса 1 л кислорода при 0 °С составит 1 г?

44. До какой температуры должен быть нагрет азот, чтобы масса 1 л его составила 1 г?

45. 0,111 г некоторого газа заняли 26 мл при 17 °С и 104 кПа. Вычислите молярную массу газа.

46. В одном из двух закрытых баллонов находится кислород, в другом — азот. Массы обоих газов одинаковы. Температура обоих газов 27 °С. В каком баллоне давление больше и во сколько раз? До какой температуры следует нагреть содержимое одного баллона, чтобы давление внутри него достигло давления в другом баллоне?

47. В закрытом баллоне находится 160 г кислорода под давлением 121,6 кПа при 12 °С. Вычислите массу CO_2 в объеме этого баллона, если газ находится под давлением 202,6 кПа и при 37 °С.

48. Сколько литров кислорода, измеренных при 21 °С и 104,5 кПа, выделится при разложении 490 г KClO_3 ?

49. Сколько граммов кальция вступило в реакцию с водой, если объем выделившегося водорода при 25 °С и 99,3 кПа равен 480 л?

50. При разложении 0,927 г азотсодержащего вещества образовалось 126 мл азота (при 27 °С и 98,64 кПа). Вычислите процентное содержание азота в веществе.

51. Сколько литров водорода (при 12 °С и 102,6 кПа) выделится при взаимодействии 1 кг цинка с соляной кислотой?

52. Горячий раствор KOH реагирует с хлором по уравнению



Сколько KOH потребуется для взаимодействия с 0,8 м³ хлора (при 7 °С и 98,64 кПа)? Сколько килограммов KClO_3 образуется при этом?

53. Дioxid марганца теряет при прокаливании кислород, образуя Mn_2O_3 . Какой объем кислорода (при 32 °С и 111,4 кПа) выделится из 0,5 кг MnO_2 ?

54. Сколько кубических метров водяного газа ($\text{H}_2 + \text{CO}$), измеренного при 127 °С и 81,04 кПа, теоретически может быть получено из 1 т угля, содержащего 4% посторонних примесей?

55. 1 г сплава магния с алюминием выделил из соляной кислоты 1,27 л водорода (при 25 °С и 100 кПа). Вычислите процентный состав сплава.

56. Из 3 г смеси CaCO_3 и MgCO_3 получено 760 мл CO_2 (при 20 °С и 99,7 кПа). Вычислите количественное соотношение CaCO_3 и MgCO_3 .

2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ФОРМУЛЫ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ПО ПРОЦЕНТНОМУ СОДЕРЖАНИЮ ЭЛЕМЕНТОВ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ

Обычно содержание элементов в химическом соединении выражают в массовых долях (процентах). Из таких данных можно рассчитать, как относятся числа атомов элементов друг к другу в соединениях. Например, безводная щавелевая кислота содержит 2,24% водорода, 26,68% углерода и 71,08% кислорода. Можно принять, что в 100 а.е.м.* содержится 2,24 а.е.м. водорода, 26,68 а.е.м. углерода и 71,08 а.е.м. кислорода. Это составит $\frac{2,24}{1,008}$ атомов водорода, $\frac{26,68}{12}$ атомов углерода и $\frac{71,08}{16}$ атомов кислорода. Числа атомов водорода, углерода и кислорода относятся друг к другу, как

$$\frac{2,24}{1,008} : \frac{26,68}{12} : \frac{71,08}{16} = 2,22 : 2,22 : 4,44 = 1 : 1 : 2.$$

Следовательно, простейшая формула щавелевой кислоты HCO_2 . Истинная формула содержит числа атомов, кратные их числам в простейшей формуле. Таким образом, истинная формула щавелевой кислоты может быть HCO_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}_6$ и т. д.**

Если соединение построено из молекул, то обычно можно найти способ определения молекулярной массы и, следовательно, можно установить истинную формулу соединения.

Молекулярную массу газа можно определить по уравнению Клапейрона—Менделеева.

* а.е.м. — атомная единица массы, масса $\frac{1}{12}$ атома ^{12}C .

** При титровании щавелевой кислоты можно видеть, что она двухосновная. Следовательно, истинная формула щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Пример 1. Определите молекулярную массу бутана, если известно, что 2,5 л этого газа, измеренные при 20 °С и 100 кПа, имеют массу 5,96 г.

Решение. По уравнению Клапейрона—Менделеева рассчитываем молярную массу:

$$M = \frac{5,96 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 293}{10^5 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} = 58 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Молекулярная масса выражается тем же числом, что и молярная масса, но имеет размерность а.е.м., т. е. равна 58 а.е.м.

Другим способом молекулярную массу определяют по плотности газа. Из закона Авогадро следует, что массы двух равных объемов разных газов относятся друг к другу, как их молекулярные массы (проверьте это). Отношение массы одного газа, находящегося в некотором объеме, к массе другого газа в таком же объеме называют плотностью первого газа по второму. Следовательно, плотность одного газа по другому есть отношение их молекулярных масс:

$$D = \mu_A / \mu_B,$$

где μ_A и μ_B — молекулярные массы газов А и В. Отсюда

$$\mu_A = \mu_B D.$$

При определении молекулярной массы μ_x некоторого газа по водороду, кислороду и воздуху пользуются следующими соотношениями:

$$\mu_x = 2,016 D_H, \mu_x = 32 D_O, \mu_x = 29 D_{\text{возд}},$$

где D_H , D_O и $D_{\text{возд}}$ — плотности исследуемого газа по водороду, кислороду и воздуху соответственно.*

Пример 2. Соединение содержит 82,64% углерода и 17,36% водорода. Плотность его по водороду 28,8. Найти истинную формулу соединения.

Решение.

$$\frac{17,36}{1,008} : \frac{82,64}{12} = 17,2 : 6,88 = 2,5 : 1 = 5 : 2.$$

Простейшая формула отвечает составу C_5H_2 . Молекулярная масса соединения равна $2,016 \cdot 28,8 = 58$. Следовательно, истинная формула отвечает составу $C_{10}H_4$.

* $29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ — средняя молярная масса воздуха.

Задачи

57. Некоторое соединение содержит 90,3% кремния и 9,7% водорода. Плотность его пара по водороду составляет 31,9. Найдите истинную формулу соединения.

58. Соединение содержит 46,15% углерода, остальное — азот. Плотность по воздуху равна 1,79. Найдите истинную формулу соединения.

59. Соединение содержит 11,2% водорода и 88,8% углерода. Плотность по воздуху 1,87. Найдите истинную формулу соединения.

60. Соединение бора с водородом содержит 78,18% бора, остальное — водород. Плотность по водороду 13,71. Найдите его истинную формулу.

61. Соединение бора с фтором содержит 84,04% F. Плотность по воздуху 2,34. Найдите истинную формулу.

62. Соединение водорода с мышьяком содержит 3,85% H. Плотность по воздуху 2,7. Найдите истинную формулу.

63. Фторид водорода содержит 95% F. При некоторой температуре плотность его пара по водороду равна 20. Какова истинная формула фторида водорода? Каков будет состав молекулы, если плотность при повышении температуры достигнет 10?

64. Соединение содержит 53,3% углерода, 15,7% водорода и 31,1% азота. Плотность его по воздуху 1,55. Найдите истинную формулу.

65. Соединение содержит 40,3% бора, 7,5% водорода и 52,2% азота. 2,8 л этого соединения при 60 °С и 101,3 кПа имеют массу 6,78 г. Какова истинная формула соединения?

66. Соединение серы с фтором содержит 62,8% S и 37,2% F. Масса 118 мл данного соединения в форме газа, измеренного при 7 °С и 98,64 кПа равна 0,51 г. Какова истинная формула соединения?

67. При сжигании некоторого соединения азота с водородом получено из 0,24 г вещества 0,27 г H_2O и 168 мл азота (при 0 °С и 101,3 кПа). Плотность пара азотсодержащего вещества по воздуху 1,1. Какова истинная формула вещества?

2.4. СМЕСИ ГАЗОВ. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ. РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Газы часто представляют собой смеси индивидуальных газообразных веществ. Так, воздух является смесью азота, кислорода, аргона, углекислого газа и др. То давление, которое производит одна из составных частей газовой смеси, называют *парциальным давлением* данной составной части. Общее давление смеси газов, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений ее составных частей:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n,$$

где P — общее давление газовой смеси, а $P_1, P_2, \dots, P_n$ — парциальные давления составных частей.

Пример 1. В сухом воздухе содержится 78,09 об.% азота, 20,95 об.% кислорода, 0,932 об.% аргона, 0,03 об.% углекислого газа. Рассчитайте парциальные давления газов, если общее давление равно 101,3 кПа.

Решение. Парциальные давления пропорциональны объемным процентам. Парциальное давление азота составит $0,7809 \times 101,3 = 78,1$ кПа; парциальное давление кислорода — $0,2095 \times 101,3 = 21,2$ кПа; аргона — 0,94 кПа; углекислого газа — 30,4 Па.

Состав газовой смеси может быть выражен различным, а именно:

а) числом молей или миллимолей всей газовой смеси или ее составной части, содержащимся в единице объема газовой смеси (в 1 м^3 , в 1 л или в 1 мл);

б) в процентах по объему — число процентов по объему показывает число объемов составной части, содержащееся в 100 объемах газовой смеси;

в) в процентах по массе — число процентов по массе показывает число единиц массы составной части, содержащееся в 100 единицах массы газовой смеси;

г) массой составной части, содержащейся в единице объема газовой смеси (в 1 м^3 , в 1 л или 1 мл).

Пример 2. Смешаны при 25°C 5 л метана, 10 л водорода и 25 л кислорода. Выразите концентрации составных частей газовой смеси в различных единицах, приняв общее давление смеси 101,3 кПа.

Решение. 1. В молях на литр и миллимолях на литр. Общий объем газовой смеси составляет 40 л. 1 л газовой смеси содержит $5:40 = 0,125$ л метана. 1 моль газа при 25°C занимает объем 24,5 л; следовательно, концентрация метана C_{CH_4} в моль/л составит

$$C_{\text{CH}_4} = \frac{5}{40 \cdot 24,5} = 0,0051 \text{ моль/л} = 5,1 \text{ ммоль/л}.$$

Концентрации водорода H_2 и кислорода O_2 вычисляют аналогично:

$$C_{\text{H}_2} = \frac{10}{40 \cdot 24,5} = 0,0102 \text{ моль/л} = 10,2 \text{ ммоль/л};$$

$$C_{\text{O}_2} = \frac{25}{40 \cdot 24,5} = 0,0255 \text{ моль/л} = 25,5 \text{ ммоль/л}.$$

2. В процентах по объему. Смесь содержит $\frac{5 \cdot 100}{40} = 12,5\% \text{ CH}_4$; $\frac{10 \cdot 100}{40} = 25\% \text{ H}_2$; $\frac{25 \cdot 100}{40} = 62,5\% \text{ O}_2$.

3. В граммах на литр. Молярные массы CH_4 , H_2 и O_2 соответственно равны 16,04; 2,016 и 32 г/моль. 1 л газовой смеси содержит метана $\frac{5}{40}$ л, $\frac{5}{40 \cdot 24,5}$ моль/л и $\frac{16,04 \cdot 5}{40 \cdot 24,5} = 0,0818$ г/л.

Аналогично 1 л газовой смеси содержит $\frac{2,016 \cdot 10}{40 \cdot 24,5} = 0,0206$ г/л H_2 и $\frac{32 \cdot 25}{40 \cdot 24,5} = 0,816$ г/л O_2 .

4. В процентах по массе. Общая масса газовой смеси m составляет

$$m = m_{\text{CH}_4} + m_{\text{H}_2} + m_{\text{O}_2} = \frac{16,04 \cdot 5}{24,5} + \frac{2,016 \cdot 10}{24,5} + \frac{32 \cdot 25}{24,5} = 3,27 + 0,823 + 32,65 = 36,75 \text{ г}.$$

Следовательно, в процентах по массе смесь содержит

$$\frac{3,27 \cdot 100}{36,75} = 8,91\% \text{ CH}_4; \frac{0,823 \cdot 100}{36,75} = 2,24\% \text{ H}_2;$$

$$\frac{32,65 \cdot 100}{36,75} = 88,95\% \text{ O}_2.$$

Весьма важным в практике является случай, когда тот или иной газ собран над запирающей его жидкостью,

находящей давление пара, которое нельзя пренебречь. В этом случае получается смесь газа и паров запирающей жидкости. Следует иметь в виду, что парциальное давление собственно газа представляет собой разность общего давления газовой смеси и парциального давления пара запирающей жидкости. Так, если газ собран над водой при 27°C и 102 кПа , а давление пара воды при 27°C составляет $3,6\text{ кПа}$, то парциальное давление газа равно $102 - 3,6 = 98,4\text{ кПа}$. Этой величиной и пользуются при расчетах для приведения газа к нормальным условиям.

Задачи

68. Смешаны 10 л CO_2 и 15 л CO . Выразите состав газовой смеси в процентах по объему.

69. Смешаны 4 г CH_4 и 24 г O_2 . Выразите состав газовой смеси в процентах по объему.

70. Смешаны при нормальных условиях 56 л CH_4 и 112 л O_2 . Выразите состав газовой смеси в процентах по массе.

71. Вычислите парциальные давления азота и кислорода в воздухе, приняв давление воздуха $101,3\text{ кПа}$ (воздух содержит $21\% \text{ O}_2$ и $78\% \text{ N}_2$ по объему).

72. Вычислите процентное содержание кислорода и азота в воздухе по массе. Масса 1 л воздуха (0°C , $101,3\text{ кПа}$) составляет $1,293\text{ г}$.

73. В закрытом сосуде вместимостью $5,6\text{ л}$ находится при 0°C смесь, состоящая из $2,2\text{ г}$ оксида углерода (IV), 4 г кислорода и $1,2\text{ г}$ метана. Вычислите: а) общее давление газовой смеси; б) парциальное давление каждого из газов; в) процентный состав смеси по объему.

74. 150 мл водорода собраны над водой при 27°C и $98,64\text{ кПа}$. Давление пара воды при 27°C составляет $3,56\text{ кПа}$. Вычислите объем сухого газа при нормальных условиях. Вычислите массу водорода в миллиграммах.

75. Вычислите массу 70 мл кислорода, собранного над водой при 7°C и $102,3\text{ кПа}$. Давление пара воды при той же температуре равно 1 кПа .

76. Какой объем займут $0,12\text{ г}$ кислорода, если собрать газ над водой при 14°C и $102,4\text{ кПа}$? Давление пара воды при той же температуре составляет $1,6\text{ кПа}$.

77. Вычислите массу 76 мл азота, собранного над водой при 29°C и 104 кПа . Давление пара воды при той же температуре составляет 4 кПа .

78. Сколько молей содержат объемы газов, измеренные при нормальных условиях: а) 56 л NH_3 ; б) $2,8\text{ л CO}_2$; в) $1,12\text{ л H}_2$; г) 700 мл N_2 ?

79. Сколько молей содержат: а) 16 л CH_4 при 27°C и $50,66\text{ кПа}$; б) $1\text{ м}^3 \text{ HCl}$ при 7°C и $10,13\text{ кПа}$; в) 240 мл Cl_2 при -3°C и 760 кПа ; г) 1 л H_2 при -23°C и $5,06\text{ кПа}$?

80. Сколько молей кислорода и азота содержится в 1 л воздуха при 22°C и 100 кПа ?

81. Сколько молей кислорода и азота содержится в аудитории размером $6 \times 8 \times 5\text{ м}$ при 22°C и 100 кПа ?

82. В баллоне вместимостью 56 л содержится смесь, состоящая из 4 моль CH_4 , 3 моль H_2 и $0,5\text{ моль CO}$. Вычислите: а) общее давление смеси газов (в кПа); б) процентный состав ее по массе; в) процентный состав по объему; г) парциальное давление каждого газа (в паскалях).

83. В камеру вместимостью 1 м^3 заключили 15 моль N_2 , 25 моль CO_2 и 10 моль O_2 . Вычислите: а) общее давление смеси газов при 27°C ; б) процентный состав смеси по массе; в) процентный состав смеси по объему; г) парциальное давление каждого из газов при заданной температуре.

84. В каком объеме воздуха (0°C , $101,3\text{ кПа}$) содержится 10 молей кислорода?

85. В каком объеме воздуха (0°C , $101,3\text{ кПа}$) содержится 1 мг аргона? Воздух содержит $0,93\%$ аргона по объему.

2.5. ВЫЧИСЛЕНИЯ ПО УРАВНЕНИЯМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Уравнения реакций характеризуют химические превращения и с качественной, и с количественной стороны. Например, уравнение



показывает, что с качественной стороны оксид меди(II) восстанавливается алюминием и образуются медь и ок-

сид алюминия, а с количественной стороны оно же показывает, что 238,64 г (3 моль) оксида меди(II) реагируют с 53,96 г (2 моль) алюминия, при этом образуется 190,64 г (3 моль) металлической меди и 101,96 г (1 моль) оксида алюминия. Если известны масса или количество одного из вступивших в реакцию или образовавшихся веществ, можно, составив пропорцию, найти массу или количество любого из веществ, входящих в уравнение реакции.

Пример 1. Сколько граммов металлической меди образовалось, если в реакцию с алюминием вступило 3 г оксида меди (II)?

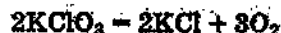
Решение.

238,64 г CuO образуют 190,64 г меди



$$x = \frac{190,64 \cdot 3}{238,64} = 2,397 \text{ г меди.}$$

Иногда вступающие в реакцию вещества претерпевают одновременно несколько параллельных химических превращений. В этом случае следует составить несколько уравнений реакций. Примером может служить хлорат калия, который при нагревании разлагается по двум схемам:



Пример 2. Сколько граммов перхлората и хлорида калия образовалось, если при разложении 20 г хлората калия выделилось 1,2 л кислорода, измеренного при стандартных условиях?

Решение. Кислород выделяется по реакции



($M_{\text{KClO}_3} = 122,6 \text{ г/моль}$; $M_{\text{KCl}} = 74,6 \text{ г/моль}$).

2 · 122,6 г KClO₃ образует 2 · 74,6 г KCl и 3 · 24,5 л O₂



Масса хлората калия x , израсходованного по этой реакции, составляет

$$x = \frac{2 \cdot 122,6 \cdot 1,2}{3 \cdot 24,5} = 4,00 \text{ г.}$$

Масса хлорида калия y , образованного по этой реакции, составляет

$$y = \frac{2 \cdot 74,6 \cdot 1,2}{3 \cdot 24,5} = 2,44 \text{ г.}$$

20 - 4 = 16 г хлората калия разложилось по реакции



($M_{\text{KClO}_4} = 138,6 \text{ г/моль}$).

4 · 122,6 г KClO₃ образуют 3 · 138,6 г KClO₄ и 74,6 г KCl



Масса образованного перхлората калия составляет

$$z = \frac{3 \cdot 138,6 \cdot 16}{4 \cdot 122,6} = 13,57 \text{ г.}$$

а масса хлорида калия —

$$n = \frac{74,6 \cdot 16}{4 \cdot 122,6} = 2,44 \text{ г.}$$

Таким образом, при разложении 20 г хлората калия выделилось 1,2 л кислорода (25 °C, 101,3 кПа), образовалось 13,57 г перхлората калия и 4,88 г (2,44 + 2,44) хлорида калия.

В некоторых случаях можно производить расчеты, не составляя уравнение реакции.

Пример 3. Сколько граммов Al₂O₃ можно получить из 100 г AlCl₃ · 6H₂O?

Решение. Очевидно, 1 моль оксида алюминия Al₂O₃ можно получить из 2 моль AlCl₃ · 6H₂O.

2 моль AlCl₃ · 6H₂O образуют 1 моль Al₂O₃,

2 · 241,4 г AlCl₃ · 6H₂O · 102,0 г Al₂O₃



$$x = \frac{102 \cdot 100}{2 \cdot 241,4} = 21,1 \text{ г.}$$

Из 100 г AlCl₃ · 6H₂O можно получить 21,1 г Al₂O₃.

Задачи

86. Сколько KOH требуется для нейтрализации 24,5 г серной кислоты?

87. К 1 г KOH прибавили 1 г HNO₃. Какое вещество и в каком количестве останется не нейтрализованным?

88. Сколько BaSO₄ можно получить из 6,1 г BaCl₂ × × 2H₂O? Сколько H₂SO₄ для этого потребуется?

89. Сколько AgCl можно получить из 34 г AgNO₃?

90. К раствору, содержащему 8,5 г AgNO_3 , прибавили 3,9 г BaCl_2 . Определите массу AgNO_3 , оставшуюся в растворе после образования AgCl .

91. К раствору, содержащему 12,6 г HNO_3 , добавили раствор, содержащий 7,2 г NaOH . Какое вещество и сколько останется в избытке?

92. 1 мл раствора содержит 0,014 г KOH . Сколько миллилитров такого раствора потребуется для нейтрализации 1,96 г H_2SO_4 ? Сколько миллилитров того же раствора потребуется для образования средней соли при взаимодействии с 1,96 г H_3PO_4 ?

93. К раствору, содержащему 159 г Na_2CO_3 , добавили 152 г H_2SO_4 . Сколько H_2SO_4 останется в избытке?

94. Определите массу NaOH , которая может заменить 700 г KOH .

95. Какой объем кислоты, содержащей 73 г HCl в 1 л раствора, потребуется для взаимодействия с 1 кг CaCO_3 ?

96. Из 200 мл раствора H_2SO_4 после добавления BaCl_2 получено 4,668 г BaSO_4 . Сколько H_2SO_4 содержится в 1 мл раствора?

97. Определите массу AgNO_3 , способную прореагировать с 27,03 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сколько AgCl образуется при этом?

98. Сколько $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ следует добавить к раствору, содержащему 5,31 г $\text{Ba(HCO}_3)_2$, для образования средней соли?

99. Какой массе оксида железа (III) соответствует 1 кг железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

100. Сколько Mn_2O_3 можно получить из 10 кг MnO_2 ? Сколько кислорода выделится при этом?

101. Определите массу Al , которую можно получить из 1 т каолина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

102. 1 л раствора приготовили, растворив в нем 111 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Сколько миллилитров раствора требуется для получения 0,85 г Al_2O_3 ?

103. Сколько NaCl следует растворить в 100 г воды для того, чтобы каждый грамм полученного раствора содержал 0,1 г NaCl ?

104. В какой массе воды следует растворить 8,5 г KI , чтобы каждый грамм полученного раствора содержал 0,05 г иодид-ионов?

105. Сколько $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в 300 г воды, чтобы каждый грамм полученного раствора содержал 0,25 г безводной соли?

106. Какова масса воды, в которой следует растворить 500 г $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, чтобы из каждого грамма раствора можно было получить 0,017 г Al_2O_3 ?

107. Вычислите процентное содержание хлора в веществе, 0,496 г которого образовали 1,284 г AgCl .

108. При анализе некоторого сплава, содержащего серебро, получена масса AgCl , в точности равная массе сплава, взятого для анализа. Вычислите процентное содержание серебра в сплаве.

109. Для образования AgCl взаимодействием KCl с AgNO_3 требуется KCl на 10 г меньше, чем AgNO_3 . Вычислите массу AgNO_3 .

110. После добавления BaCl_2 в раствор, содержащий 1 г смеси K_2SO_4 и Na_2SO_4 , образовалось 1,491 г BaSO_4 . В каком соотношении смешаны K_2SO_4 и Na_2SO_4 ?

111. В каком соотношении должны быть AlCl_3 и KCl , чтобы из 0,5 г смеси можно было получить 1,45 г AgCl ?

112. Сколько $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ следует добавить к 100 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для получения смеси, каждый грамм которой образует 0,2 г Al_2O_3 ?

2.6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗОВ

На основе закона Авогадро коэффициенты в уравнении реакции между газообразными веществами указывают не только на соотношение между числом реагирующих и получающихся молей, но и на объемные соотношения исходных и конечных газообразных продуктов. Уравнение



можно читать так: из 2 литров оксида углерода(II) и 1 литра кислорода получается 2 литра оксида углерода(IV), или на сжигание 1 м³ CO требуется 0,5 м³ O_2 , и при этом образуется 1 м³ CO_2 .

Пример 1. Какой объем H_2S можно сжечь в 800 л воздуха? Определите объем оксида серы (IV), который получится при этом.

Решение. В 800 л воздуха содержится $800 \cdot 0,21 = 168$ л кислорода. Из уравнения реакции



видно, что для сжигания двух объемов H_2S требуется три таких же объема кислорода; следовательно, объем H_2S составляет $\frac{2}{3}$ от объема израсходованного кислорода, т. е.

$$\frac{168 \cdot 2}{3} = 112 \text{ л.}$$

Из того же уравнения видно, что объем полученного SO_2 равен объему сожженного H_2S , т. е. 112 л.

Уравнение реакции между газами дает возможность судить о том, сопровождается ли данный процесс изменением объема. Для этого следует сравнить число молей исходных и полученных веществ, принимая при этом во внимание лишь те вещества, которые при данных условиях остаются в состоянии газа или пара.

Эта разница объемов исходных и полученных веществ позволяет иногда делать выводы о количественном содержании одной из составных частей газовой смеси. Например, при образовании газообразной воды на 30 мл водорода расходуется 15 мл кислорода. Пары воды, конденсируясь, присоединяются к закипающей жидкости, и уменьшение объема составляет, таким образом, 45 мл. Очевидно, если известно, что в результате реакции между водородом и кислородом уменьшение объема составило 45 мл, то $\frac{2}{3}$ этого объема приходится на долю водорода, а $\frac{1}{3}$ — на долю кислорода.

При сжигании двух объемов CO получается два таких же объема CO_2 ; при этом уменьшение объема в процессе реакции равняется объему израсходованного кислорода. Следовательно, если при сжигании CO уменьшение объема составило 5 мл, то, очевидно, в реакцию вступило 10 мл CO .

Пример 2. Какой объем ацетилена теоретически можно сжечь в 1 м³ воздуха? Какой объем CO_2 получится при этом? Вычислите уменьшение объема с учетом, что пар конденсируется в воду.

Решение. 1 м³ воздуха содержит 0,21 м³ кислорода. Из уравнения реакции



видно, что объем C_2H_2 составляет $\frac{2}{5}$ от теоретически необходимого объема кислорода, т. е. $\frac{210 \cdot 2}{5} = 84$ л, и что объем CO_2 в два раза больше объема вошедшего в реакцию ацетилена, т. е. $84 \cdot 2 = 168$ л.

Уравнение показывает, что из 7 объемов газов получается 4 объема, т. е. происходит уменьшение на 3 объема. Объем израсходованных газов $210 + 84 = 294$ л, следовательно, $\frac{3}{7}$ от него составляет 126 л.

Задачи

113. Какой объем кислорода потребуется для полного сгорания 1 м³ следующих газов: а) оксида углерода(II); б) метана; в) этилена; г) ацетилена? Вычислите в каждом отдельном случае объем полученного оксида углерода(IV).

114. Вычислите объем кислорода, необходимый для сжигания 700 л H_2S . Какой объем SO_2 получится при этом?

115. Какой объем воздуха (21% O_2) необходим для сжигания 42 л водорода?

116. Сколько литров оксида углерода(II) можно сжечь в 1 м³ воздуха?

117*. Смесь, состоящая из 16 мл CH_4 , 8 мл H_2 , 44 мл O_2 и 32 мл N_2 , взорвана. Определите общий объем газовой смеси и ее процентный состав после взрыва, считая, что газы приведены к первоначальной температуре, а пары воды конденсировались в жидкость, объемом которой практически можно пренебречь.

118*. Дано 40 мл смеси, содержащей 10% H_2 , 10% O_2 , остальное — N_2 . Каков объем газовой смеси после взрыва? Вычислите процентный состав получившейся смеси.

* В задачах 117—122 подразумевается процентный состав по объему. При решении задач 117—122 считать, что пары H_2O конденсируются и присоединяются к закипающей жидкости, а реакционная смесь после проведения реакции охлаждается до первоначальной температуры.

119°. Вычислите массовую долю водорода в смеси его с кислородом, если известно, что 40 мл смеси после сжигания водорода заняли объем, равный 31 мл.

120°. Вычислите массовую долю метана в смеси его с кислородом, если известно, что 36 мл газовой смеси после сгорания метана сократились в объеме на 1,8 мл.

121°. Вычислите массовую долю водорода и метана в смеси их с кислородом, если известно, что 40 мл газовой смеси после сжигания водорода и метана заняли объем, равный 31 мл, из которых 3 мл приходилось на долю оксида углерода(IV).

122°. К смеси газов, состоящей из 10 мл H_2 и 15 мл CH_4 , добавлен избыток воздуха, после чего смесь была взорвана. На сколько миллилитров уменьшился объем газовой смеси?

123. Какой объем займет кислород после разложения 400 мл озонированного кислорода, содержащего 28% озона?

124. Сколько литров озонированного кислорода можно получить из 42 л кислорода при прохождении его через озонатор, считая, что только 8% кислорода перейдет в озон?

125. Из 200 мл озонированного воздуха после разложения содержащегося в нем озона образовалось 216 мл газа. Вычислите процентное содержание озона в озонированном воздухе.

126. Смешаны 400 мл NH_3 , измеренные при $7^\circ C$ и 80 кПа, и 250 мл HCl , измеренные при $17^\circ C$ и 121,5 кПа. Какой газ и в каком объеме ($0^\circ C$, 101,3 кПа) останется в избытке? Сколько граммов NH_4Cl образуется при этом?

2.7. ЧИСЛО АВОГАДРО. ВЫЧИСЛЕНИЕ МАССЫ ОТДЕЛЬНЫХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Число Авогадро дает возможность вычислить массу одной молекулы или атома, а также число молекул в определенной массе вещества.

Пример 1. Вычислите в граммах массу молекулы нафталина $C_{10}H_8$.

Решение. Молекулярная масса нафталина 128 атомных единиц массы. Масса 1 моля нафталина 128 г, масса молекулы

$$m = \frac{128}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,1 \cdot 10^{-22} \text{ г.}$$

Пример 2. Сколько молекул содержится в 1 мл газа при $22^\circ C$ и 2,53 кПа?

Решение. Объем газа при нормальных условиях составит

$$\frac{1,273 \cdot 2,53}{250 \cdot 101,3} = 0,0273 \text{ мл.}$$

Число молекул в этом объеме газа равно

$$\frac{0,0273 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22400} = 7,3 \cdot 10^{17}.$$

Число Авогадро позволяет установить соотношение между дольной единицей массы — граммом и атомной единицей массы.

Масса моля изотопа углерода ^{12}C составляет 12 г и содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов; масса одного атома углерода равна $\frac{12}{6,02 \cdot 10^{23}}$ г, а масса $\frac{1}{12}$ его, т.е. атомной единицы массы, составит

$$\frac{12}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 12} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Задачи

127. Вычислите в граммах массу молекулы CO_2 .

128. Сколько молекул содержится в 1 мл любого газа, измеренного при нормальных условиях ($0^\circ C$, 101,3 кПа)?

129. Вычислите число молекул в 1 мл газа при разрежении $13,3 \cdot 10^{-12}$ Па и температуре $0^\circ C$.

130. Выразите в граммах: а) массу $1 \cdot 10^{22}$ атомных единиц массы; б) массу электрона, составляющую 0,00055 атомной единицы массы.

131. Масса 1 л газа ($0^\circ C$, 101,3 кПа) составляет 1,25 г; вычислите: а) молярную массу газа; б) массу молекулы газа.

132. Сопоставьте число молекул, содержащееся в 1 г H_2SO_4 , с числом молекул, содержащейся в 1 г HNO_3 . В каком случае и во сколько раз число молекул больше?

133. Масса α -частицы составляет 4,002 атомных единицы массы. Во сколько раз α -частица тяжелее электрона (см. задачу 130)?

134. В какой массе азота содержится 10^{24} молекул?

135. В каком объеме хлора (0°C , 101,3 кПа) содержится 10^{20} молекул?

136. Сколько лет потребуется для того, чтобы пересчитать число молекул, которое содержится в 1 г воды, если отсчитывать по одной молекуле в секунду? (Считать год равным 365 дням.)

137. Сколько лет потребуется для того, чтобы из заполненной гелием (0°C , 101,3 кПа) ампулы вместимостью 1 мм³ эвакуировать весь газ со скоростью 10^6 атомов в секунду?

138. Какое число молекул содержат 0,01 моль кислорода, $\frac{1}{50}$ моль атомов кислорода и $\frac{1}{25}$ эквивалента кислорода?

139. Сколько молекул кислорода и сколько молекул аргона содержит 1 мл воздуха при нормальных условиях? Воздух содержит 0,93% аргона по объему.

140. 100 л воздуха содержат 0,0006 мл ксенона. В каком объеме воздуха при нормальных условиях содержится 10^{10} атомов ксенона?

141. Содержание радона в воздухе оценивается величиной $6 \cdot 10^{-18}\%$ по объему. В каком приблизительно объеме воздуха (0°C , 101,3 кПа) содержится один атом радона?

3. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ

3.1. МАССОВАЯ ДОЛЯ (В ПРОЦЕНТАХ) РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Массовая доля есть отношение массы растворенного вещества к массе всего раствора. Массовая доля может быть выражена в долях от единицы или в процентах.

Так, 12%-ный раствор КОН содержит 12 единиц массы КОН в 100 единицах массы раствора, а для его приготовления следует взять 12 единиц массы КОН и 88 единиц массы растворителя.

Пример 1. В 450 г воды растворили 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вычислите процентное содержание кристаллогидрата и безводной соли.

Решение. Общая масса раствора составляет 500 г. Процентное содержание кристаллогидрата находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 500 \text{ г раствора} \quad \quad \quad = 100\% \\ 50 \text{ г растворенного вещества} \quad - \quad x \quad \quad x = \frac{50 \cdot 100}{500} = 10\%. \end{array}$$

Процентное содержание безводной соли CuSO_4 составит

$$\frac{31,96 \cdot 100}{500} = 6,39\%,$$

где 31,96 — число граммов CuSO_4 , отвечающее 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Предельную растворимость вещества выражают числом граммов вещества, которое растворяется в 100 г воды при данной температуре*.

Очевидно, если предельная растворимость KCl при 0°C составляет 27,6 г, то насыщенный при указанной температуре раствор содержит

$$\frac{27,6 \cdot 100}{100 + 27,6} = 21,6\% \text{ KCl.}$$

Если известно, что насыщенный при 40°C раствор KCl содержит 28,57% растворенной соли, то предельная растворимость вычисляется из пропорции:

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989.

$$x = \frac{28,57 \cdot 100}{71,48} = 40 \text{ г соли}$$

Пример 2. Сколько граммов соли и воды содержится в 800 г 12%-ного раствора NaNO_3 ?

Решение. Масса растворенной соли составляет 12% от массы раствора, т. е.

$$\frac{800 \cdot 12}{100} = 96 \text{ г NaNO}_3$$

а масса растворителя составляет 88% от массы раствора, т. е.

$$\frac{800 \cdot 88}{100} = 704 \text{ г воды.}$$

Пример 3. Сколько граммов 3%-ного раствора $MgSO_4$ можно приготовить из 100 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$?

Решение. В 100 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержится

$$\frac{100 \cdot 120,4}{246,5} = 48,84 \text{ r}$$

безводной соли. Согласно условию задачи, масса безводной соли составляет 3% массы раствора. Отсюда

3% массы раствора составляют 48,84 г

$$x = \frac{48,84 \cdot 100}{3} = 1628 \text{ r.}$$

Пример 4. Сколько граммов 5%-ного раствора можно приготовить из КОН и 100 г воды?

Решение. Согласно условию задачи, 100 г воды составляют 95% массы всего раствора. Отсюда масса раствора равна

$$\frac{100 \cdot 100}{95} = 105,2 \text{ г.}$$

Пример 5. Сколько граммов HCl следует растворить в 250 г воды для получения 10%-ного раствора HCl ?

Решение. 250 г воды составляют 90% массы раствора. Масса HCl составляет 10% массы раствора, или

$$\frac{250 \cdot 10}{90} = 27,7 \text{ r.}$$

Пример 6. В каком количестве граммов воды следует растворить 100 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ для получения раствора, содержащего 5% безводной соли?

Решение. 100 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ содержит 48,84 г $MgSO_4$ и 51,16 г воды. Согласно условию, 48,84 г соли составляют 5% массы раствора. Отсюда масса растворителя равна:

$$\frac{48,84 \cdot 95}{K} = 928 \text{ r.}$$

Следовательно, остается добавить $928 - 51,2 = 876,8$ г воды.

Можно найти сначала общую массу раствора, которая со-
ставит

$$\frac{48,84 \cdot 100}{5} = 976,8 \text{ r.}$$

а затем массу растворителя:

976,8 - 100 = 876,8 г воды.

Задачи

142. Сколько граммов растворенного вещества и сколько граммов воды содержится: а) в 250 г 8%-ного раствора K_2CO_3 ; б) в 400 г 12%-ного раствора H_2SO_4 ; в) в 750 г 15%-ного раствора HCl ; г) в 2,5 кг 20%-ного раствора KOH ; д) в 120 г 6%-ного раствора NH_3 ?

143. Вычислите массовую долю растворенных веществ в растворах, содержащих: а) 60 г AgNO_3 в 750 г воды; б) 15 г NaCl в 450 г воды; в) 75 г K_2CO_3 в 300 г воды.

144. При 40 °C предельная растворимость KClO_3 равна 14 г. Вычислите массовую долю KClO_3 в растворе, насыщенном при этой температуре.

145. При 0°C предельная растворимость AgNO_3 составляет 122 г. Вычислите массовую долю AgNO_3 в растворе, насыщенном при 0°C .

146. Насыщенный при 50 °C раствор $K_2Cr_2O_7$ содержит 27% растворенной соли. Вычислите предельную растворимость.

147. Насыщенный при 0 °С раствор KHSO_3 содержит 15,5% соли в растворе. Вычислите предельную растворимость.

148. Вычислите массовую долю растворенных веществ для растворов, содержащих: а) 1 моль NH_3 в 3 молях воды; б) $1/20$ моля KMnO_4 в 200 г воды; в) 50 г H_2SO_4 в 50 молях воды.

149. Вычислите массовую долю безводных солей для растворов следующих кристаллогидратов: а) 100 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 900 г воды; б) 14,3 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 120 г воды; в) 61 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 239 г воды.

150. Сколько граммов KCl следует растворить в 100 г воды для получения 5%-ного раствора?

151. Сколько граммов Na_2SO_4 следует растворить в 400 г воды для получения 8%-ного раствора?

152. Какую долю моля NaCN следует растворить в 100 г воды для получения 5%-ного раствора?

153. В каком количестве воды следует растворить 40 г KBr для получения 4%-ного раствора?

154. В каком количестве молей воды следует растворить 50 г H_2SO_4 для получения 10%-ного раствора?

155. В каком количестве воды следует растворить 5,7 г борной кислоты для получения 3%-ного раствора?

156. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в 250 г воды для получения раствора, содержащего 5% безводной соли?

157. Какую часть моля $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в 1 кг воды для получения раствора, содержащего 4% безводной соли.

158. Определите массу воды, необходимую для растворения 100 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить раствор, содержащий 10% безводной соли?

159. Сколько молей $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следует прибавить к 100 молям воды для получения раствора, содержащего 20% безводной соли?

160. Вычислите массовую долю безводной соли в растворе, полученном растворением 0,01 моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в 1 моль воды.

161. Сколько граммов KCl следует добавить к 450 г 8%-ного раствора той же соли для получения 12%-ного раствора?

162. Сколько килограммов воды следует добавить к 1 кг 40%-ного раствора H_2SO_4 для получения 25%-ного раствора?

163. Сколько молей воды следует добавить к 1,6 кг 25%-ного раствора NaOH для получения 16%-ного раствора?

164. Смешаны 300 г 40%-ного раствора H_2SO_4 и 700 г 10%-ного раствора той же кислоты. Вычислите массовую долю H_2SO_4 в полученном растворе.

165. Сколько граммов 32%-ного раствора HNO_3 следует добавить к 600 г 80%-ного раствора той же кислоты для получения 64%-ного раствора?

166. Из 750 кг 48%-ного раствора H_2SO_4 выпарили 300 кг воды. Определите массовую долю H_2SO_4 в полученном растворе.

167. Сколько килограммов воды следует выпарить из 1 т 60%-ной серной кислоты для получения 96%-ной кислоты?

168. Каково соотношение между числом молей растворенного вещества и растворителя в 5%-ном растворе щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$?

169. Сколько граммов KOH требуется для нейтрализации 280 г 7%-ного раствора H_2SO_4 ?

170. Сколько граммов KOH следует добавить к 400 г 12%-ного раствора KHCO_3 для получения средней соли?

171. Сколько граммов 3%-ного раствора пероксида водорода потребуется для выделения из раствора KI 0,254 г иода?

172. Сколько граммов 4%-ного раствора BaCl_2 следует прибавить к раствору серной кислоты для образования 11,65 г BaSO_4 ?

173. Сколько граммов 8%-ного раствора NaOH потребуется для нейтрализации 292 г 20%-ного раствора HCl ?

174. К 250 г 12%-ного раствора AgNO_3 прибавили 300 г 4%-ного раствора NaCl . Вычислите массу образовавшегося хлорида серебра. Какое вещество и в каком количестве не войдет в реакцию?

175. Сколько граммов 6%-ного раствора NaOH требуется для разложения 60 г технического хлорида аммония, содержащего 5% посторонних примесей?

3.2. РАСЧЕТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ

Масса раствора равна плотности раствора, умноженной на его объем.

В приведенных ниже задачах в каждом необходимом случае приводятся плотности растворов ρ в г/мл.

Пример 1. Сколько граммов 10%-ного раствора H_2SO_4 требуется для обменного взаимодействия со 100 мл 13,7%-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,145$)?

Решение. 100 мл раствора массой 114,5 г содержат

$$114,5 \cdot 0,137 = 15,68 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Из уравнения реакции



находим необходимую массу серной кислоты:

$$\frac{15,68 \cdot 98,06}{106} = 14,5 \text{ г,}$$

а 10%-ного раствора H_2SO_4 потребуется

$$\frac{14,5 \cdot 100}{10} = 145 \text{ г.}$$

Пример 2. Сколько миллилитров 9,5%-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,10$) следует добавить к 100 г воды для получения 3%-ного раствора?

Решение. Обозначим искомый объем раствора через x мл. Масса его равна $x \cdot 1,10$ г, а масса содержащегося в нем Na_2CO_3 равна $x \cdot 1,10 \cdot 0,095$ г. Согласно условию задачи, масса растворенного вещества составляет 3% от массы полученного раствора ($1,10x + 100$):

$$\frac{1,10 \cdot 0,095x}{1,10x + 100} = 0,03, \text{ откуда } x \approx 42 \text{ мл.}$$

Пример 3. Сколько миллилитров 35%-ного раствора аммиака ($\rho = 0,94$) требуется для образования 33 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$?

Решение. Из уравнения реакции



находим массу аммиака:

$$\frac{34 \cdot 33}{132} = 8,5 \text{ г,}$$

а 35%-ного раствора потребуется

$$\frac{8,5 \cdot 100}{35} = 24,3 \text{ г, или } \frac{8,5 \cdot 100}{35 \cdot 0,94} = 25,8 \text{ мл.}$$

Пример 4. Сколько миллилитров 32,5%-ного раствора NH_3 ($\rho = 0,888$) требуется для образования сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при взаимодействии с 250 мл 27,3%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,2$)?

Решение. Масса раствора кислоты составляет $250 \cdot 1,2 = 300$ г. Раствор содержит $300 \cdot 0,273 = 81,9$ г H_2SO_4 . Согласно уравнению



вычисляем массу аммиака, вступившего в реакцию; она составляет

$$\frac{34,06 \cdot 81,9}{98,08} \text{ г } \text{NH}_3.$$

Этому количеству NH_3 соответствует

$$\frac{34,06 \cdot 81,9 \cdot 100}{98,08 \cdot 82,5} \text{ г, или } \frac{34,06 \cdot 81,9 \cdot 100}{98,08 \cdot 82,5 \cdot 0,888} = 98,6 \text{ мл}$$

его 32,5%-ного раствора.

Задачи

176. Сколько граммов HCl содержится в 250 мл 7,15%-ного раствора HCl ($\rho = 1,035$)?

177. Сколько граммов P_2O_5 соответствует такому количеству H_3PO_4 , которое содержится в 750 мл ее 62%-ного раствора ($\rho = 1,45$)?

178. К 950 г воды прибавили 50 мл 48%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,88$). Вычислите процентное содержание H_2SO_4 в полученном растворе.

179. Сколько миллилитров 54%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,34$) следует добавить к 1 л воды для получения раствора, содержащего 5% HNO_3 ?

180. К какому количеству воды следует добавить 100 мл 27%-ного раствора KOH ($\rho = 1,25$) для получения раствора, содержащего 3% KOH ?

181. Сколько литров 2,5%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,03$) можно приготовить из 80 мл 35%-ного раствора ($\rho = 1,38$)?

182. Сколько миллилитров 35%-ного раствора NH_3 ($\rho = 0,88$) следует добавить к 400 мл 15%-ного раствора NH_3 ($\rho = 0,94$) для получения 25%-ного раствора?

183. Сколько граммов AgNO_3 потребуется для взаимодействия с 60 мл 12,2%-ного раствора HCl ($\rho = 1,06$)?

184. Сколько граммов $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ потребуется для реакции с 75 мл 2,3%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,015$)?

185. Сколько миллилитров 20%-ного раствора HCl ($\rho = 1,1$) требуется для взаимодействия с 40 г CaCO_3 ?

186. Сколько миллилитров 4,5%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,03$) требуется для взаимодействия с 50 г технического гидрокарбоната натрия, содержащего 16% не разлагаемых кислотами примесей?

187. Сколько миллилитров 27%-ного раствора KOH ($\rho = 1,25$) потребуется для образования гидроортофосфата калия с 200 мл 40%-ного раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,26$)?

188. Сколько миллилитров 5,5%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,03$) требуется для нейтрализации 60 мл 12%-ного KOH ($\rho = 1,1$)?

189. Каким объемом 12%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,135$) можно заменить 1 л 12%-ного раствора KOH ($\rho = 1,1$)?

190. К 700 мл 84,5%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,73$) добавлено 1200 мл 42%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,45$). Сколько миллилитров 35%-ного раствора KOH ($\rho = 1,35$) потребуется добавить к раствору для достижения нейтральной реакции?

191. Сколько молей NH_3 содержится в 500 мл его 32,5%-ного раствора ($\rho = 0,888$)?

192. В каком объеме 25%-ного раствора уксусной кислоты CH_3COOH ($\rho = 1,035$) содержится 1 моль этой кислоты?

193. Какая часть моля HCl останется после растворения 10 г CaCO_3 в 269 мл 4%-ного раствора HCl ($\rho = 1,02$)?

194. Для нейтрализации некоторого количества HCl оказалось достаточным прибавить 25 мл 4,5%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,05$). Сколько граммов AgCl получится из такого же количества кислоты при добавлении AgNO_3 ?

195. Сколько миллилитров 8%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,09$) требуется для нейтрализации 75 мл раствора H_2SO_4 , если известно, что из 10 мл раствора H_2SO_4 можно получить 0,2334 г BaSO_4 ?

196. Какую часть моля алюминия способна прореагировать с 86 мл 12%-ного раствора HCl ($\rho = 1,06$)?

197. Для образования нормальной соли к 40 мл раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,025$) оказалось достаточным прибавить 43,2 мл 7,4%-ного раствора KOH ($\rho = 1,06$). Вычислить процентное содержание H_2SO_4 в растворе.

198. Какой объем хлорида водорода, измеренного при давлении 109,4 кПа и 22 °C, потребуется для реакции солеобразования с 750 мл 22,4%-ного раствора KOH ($\rho = 1,20$)?

199. Сколько литров оксида углерода(IV), измеренного при 17 °C и 100 кПа, следует пропустить через 1,6 л 25%-ного раствора KOH ($\rho = 1,23$) для получения гидрокарбоната калия KHCO_3 ? Вычислить массу полученного гидрокарбоната.

200. Сколько миллилитров 16%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,18$) требуется для взаимодействия с 7,6 л H_2S , если известно, что при этом образуется NaHS ? Газ измерен при 15 °C и 96 кПа.

201. Сколько граммов CaCO_3 растворили в 133,2 мл 20%-ного раствора HCl ($\rho = 1,1$), если после реакции в растворе осталось 0,2 моль HCl ? Вычислить объем, который займет выделившийся газ при 40,5 кПа и -3 °C.

202. К 400 г цинка прибавили 2 л 20%-ного раствора HCl ($\rho = 1,1$). Вычислить объем выделившегося водорода при 103,3 кПа и 37 °C и массу цинка, оставшегося неизрасходованным?

203. Сколько миллилитров 27%-ного раствора KOH ($\rho = 1,25$) следует прибавить к избытку хлорида аммония, чтобы при 17 °C и 100 кПа получить 38 л аммиака?

3.3. МОЛЯРНЫЕ И НОРМАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ.

ВЗАИМНЫЙ ПЕРЕХОД ОТ ОДНОГО СПОСОБА ВЫРАЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА К ДРУГОМУ

Число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора, называют *молярной концентрацией* раствора. Если вещество обладает большой растворимостью и малой молярной массой, то можно приготовить растворы с высокой молярной концентрацией, например, растворы нитрита натрия могут содержать до 30 моль/л.

Молярным называют раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества.

Растворы, содержащие в 1 л раствора доли молей, а именно: 0,1, 0,2, 0,01, 0,001, называют соответственно децимолярными (0,1 М), двуэцимолярными (0,2 М), сантимольными (0,01 М), миллимольными (0,001 М) и т. д. Растворы, содержащие 2, 3, 4... моль растворенного вещества в 1 л раствора, называют соответственно двумольными (2 М), трехмольными (3 М), четырехмольными (4 М) и т. д.

Произведение молярной концентрации раствора на его объем в литрах есть число молей вещества, растворенного в данном объеме.

Пример 1. Как приготовить 0,5 л 1,5 М раствора перхлората натрия из сухой соли?

Решение. 0,5 л 1,5 М раствора NaClO_4 содержат $1,5 \cdot 0,5 = 0,75$ моль соли. Молекулярная масса NaClO_4 равна $22,99 + 35,45 + 4 \cdot 16,00 = 122,44$ а.е.м.; следовательно, молярная масса равна $122,44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Нужно взять $122,44 \cdot 0,75 = 92 \text{ г}$ NaClO_4 , растворить его, например, в 400 мл воды и, перемешивая раствор, долить воды, чтобы объем стал равен 0,5 л.

Пример 2. Как приготовить 0,5 л 1,5 М раствора серной кислоты из 96%-ного раствора ($\rho = 1,84$)?

Решение. 0,5 л 1,5 М раствора H_2SO_4 содержат $1,5 \cdot 0,5 = 0,75$ моль кислоты. Молекулярная масса H_2SO_4 равна 98,08 а.е.м. Следовательно, надо взять $98,08 \cdot 0,75 = 73,6 \text{ г}$ H_2SO_4 .

Объем (V) 96%-ного раствора серной кислоты находим из соотношения $73,6 = V \cdot 1,84 \cdot 0,96$, откуда

$$V = \frac{73,6}{1,84 \cdot 0,96} = 42 \text{ мл}.$$

Таким образом, следует взять 42 мл 96%-ного раствора серной кислоты, осторожно влить его, например, в 300 мл воды, ополоснуть измерительный сосуд небольшим объемом воды и добавить к раствору серной кислоты. Далее при перемешивании долить воды до объема 450—480 мл и после охлаждения довести объем раствора водой до 0,5 л.

Эквивалентом называется такая *формульная единица* (часть атома, молекулы, иона), которая соединяется с одним атомом водорода, замещает его или равноценна ему. Например, эквивалент H_2S равен $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}$ и составляет 17 а.е.м. (1 а.е.м. — это эквивалент атома водорода, 16 а.е.м. — эквивалент атома серы).

Число молей эквивалентов* растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора, называют *нормальной концентрацией* раствора. Если вещество обладает значительной растворимостью и малой молярной массой эквивалентов, то могут быть получены растворы с высокой нормальной концентрацией.

Нормальным называют раствор, в 1 л которого содержится 1 моль эквивалентов растворенного вещества.

Растворы, содержащие доли молей эквивалентов в 1 л раствора, а именно: 0,1; 0,2; 0,001, называются деци-

* Числовое значение молярной массы эквивалентов (массы 1 моль эквивалентов) вещества совпадает с числовым значением эквивалента, но выражается в $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

нормальными (0,1 н), двудециnormalными (0,2 н), миллиnormalными (0,001 н) и т. д., а содержащие 2, 3, 4... моль эквивалентов называют соответственно двунormalными, трехnormalными и т. п.

Пример 3. Как приготовить 2 л 0,15 н раствора хлорида бария из сухой соли?

Решение. 2 л 0,15 н раствора хлорида бария содержат $0,15 \cdot 2 = 0,3$ моль эквивалентов соли. Эквивалент BaCl_2 равен $(137,34 + 35,45 \cdot 2) : 2 = 104,12$ а.е.м. Молярная масса эквивалентов BaCl_2 равна $104,12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Следует взять $104,12 \cdot 0,3 = 31,2 \text{ г}$ BaCl_2 , растворить их в воде и, перемешивая, довести водой объем раствора до 2 л.

Пример 4. Как приготовить 0,5 л 1,5 н раствора серной кислоты из 96%-ного раствора ($\rho = 1,84$)?

Решение. 0,5 л 1,5 н раствора серной кислоты содержат $1,5 \times 0,5 = 0,75$ моль эквивалентов серной кислоты. Эквивалент равен $98,08 : 2 = 49,04$ а.е.м., молярная масса эквивалентов равна $49,04 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Следует взять $49,04 \cdot 0,75 = 36,8 \text{ г}$ H_2SO_4 .

Находим объем 96%-ного раствора:

$$36,8 = V \cdot 1,84 \cdot 0,96; \quad V = \frac{36,8}{1,84 \cdot 0,96} = 21 \text{ мл.}$$

Таким образом, надо взять 21 мл 96%-ного раствора серной кислоты, осторожно влить и после охлаждения довести объем воды до 0,5 л.

При переходе от молярных концентраций к нормальным и наоборот следует учитывать соотношение между молярной массой соединения и молярной массой его эквивалентов в данной реакции. Для растворов соединений типа HCl , KNO_3 , KOH и т. п., у которых эквивалент совпадает с молекулярной массой, молярная и нормальная концентрации растворов численно равны.

Для соединений типа CaCl_2 , H_2SO_4 , Ba(OH)_2 и т. п. эквивалент составляет половину молекулярной массы, а молярная масса эквивалентов — половину молярной массы соединения; в соответствии с этим нормальные растворы этих веществ будут в то же время

эквивалентными, а молярные — двунormalными. Вследствие аналогичных различий эквивалентов и молекулярных масс 2 М раствор H_3PO_4 является шестиnormalным, а 1,2 н раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — двудецимолярным.

Для перехода от содержания вещества в массовых долях к молярным и нормальным концентрациям и обратно необходимо учитывать плотность растворов.

Пример 5. Вычислите молярную и нормальную концентрации 49%-ного раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,33$).

Решение. 1 л раствора имеет массу 1330 г и содержит $1330 \times 0,49 = 650 \text{ г}$ H_3PO_4 , что составляет

$$\frac{1330 \cdot 0,49}{98} = 6,6 \text{ моль,}$$

или $6,6 \cdot 3 = 19,8$ моль эквивалентов H_3PO_4 . Следовательно, раствор является 6,6 М или 19,8 н.

Пример 6. Вычислите массовую долю H_2SO_4 в ее пятимолярном растворе ($\rho = 1,29$).

Решение. Масса 1 л раствора 1290 г. Он содержит, согласно условию, $98 \cdot 5 = 490 \text{ г}$ H_2SO_4 . Следовательно, массовая доля H_2SO_4 в растворе составляет

$$\frac{490 \cdot 100}{1290} = 38\%.$$

Использование нормальных концентраций значительно упрощает вычисление объемов растворов реагирующих друг с другом веществ. Сколько молей эквивалентов одного вещества вступает в реакцию, столько же и другого. Это, например, означает, что 1 моль эквивалентов BaCl_2 реагирует с 1 моль эквивалентов H_2SO_4 , а 0,3 моль эквивалентов BaCl_2 — с 0,3 моль эквивалентов AgNO_3 , при этом осаждается 0,3 моль эквивалентов AgCl .

Если растворы реагирующих веществ имеют одинаковые нормальные концентрации, то для проведения реакции надо взять их равные объемы.

Произведение нормальной концентрации раствора на его объем в литрах есть число молей эквивалентов,

содержащиеся в данном объеме. Обозначив нормальные концентрации двух реагирующих растворов через c_1 и c_2 , а их объемы через V_1 и V_2 , получим

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad \text{или} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{c_1}{c_2}.$$

Объемы реагирующих друг с другом растворов обратно пропорциональны их нормальным концентрациям.

Пример 7. Сколько литров 0,1 н раствора AgNO_3 необходимо для реакции с 0,5 л 0,3 н раствора AlCl_3 ?

Решение. В 0,5 л 0,3 н раствора AlCl_3 содержится $0,3 \cdot 0,5 = 0,15$ моль эквивалентов. Для взаимодействия с данным количеством AlCl_3 потребуется такое же количество эквивалентов AgNO_3 , т. е. 0,15 моль. В 1 л раствора AgNO_3 содержится 0,1 моль эквивалентов, а 0,15 моль содержится в 1,5 л раствора.

К такому же результату приведет и формула

$$\frac{V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{AlCl}_3}} = \frac{c_{\text{AlCl}_3}}{c_{\text{AgNO}_3}};$$

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{0,5 \cdot 0,3}{0,1} = 1,5 \text{ л раствора.}$$

Пример 8. Сколько граммов Na_2CO_3 необходимо для взаимодействия со 100 мл 4 н раствора HCl ?

Решение. В 100 мл 4 н раствора HCl содержится 400 ммоль его эквивалентов. Для взаимодействия с этим количеством эквивалентов HCl потребуется такое же количество эквивалентов Na_2CO_3 . Молярная масса эквивалентов Na_2CO_3 составляет 53 г. 1 ммоль эквивалентов Na_2CO_3 имеет массу 53 мг, а 400 ммоль — $53 \cdot 400 = 21\,200 \text{ мг} = 21,2 \text{ г Na}_2\text{CO}_3$.

Задачи

204. Сколько граммов вещества следует взять для приготовления: а) 2 л 0,6 М раствора K_2CO_3 ; б) 0,5 л 0,1 М раствора AgNO_3 ; в) 100 мл 0,4 М раствора BaBr_2 ; г) 1,5 л 0,2 М раствора CdI_2 ; д) 50 мл 1 М раствора CaNO_3 ; е) 2 л 0,1 М раствора KCl ; ж) 300 мл 0,3 М рас-

твора K_2SO_4 ; з) 2 л 5 М раствора NH_4NO_3 ; и) 0,5 л 0,3 М раствора $\text{Pb(NO}_3)_2$; к) 1 л 0,3 М раствора Na_2SO_4 .

205. Сколько граммов растворенного вещества содержит 1 л следующих растворов: а) 0,1 н H_2SO_4 ; б) 0,5 н Na_2CO_3 ; в) 0,3 н H_3PO_4 ; г) 0,2 н MgSO_4 ; д) 0,3 н AlCl_3 ; е) 0,1 М и 1,8 н $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

206. Какой объем нормального раствора можно приготовить из: а) 1 кг 63%-ного раствора HNO_3 ; б) 20 мл 20%-ного раствора HCl ($\rho = 1,1$); в) 120 мл 30%-ного раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,19$)?

207. Сколько граммов растворенного вещества содержит: а) 3 л 0,02 н AgNO_3 ; б) 1,8 л 9,33 н ZnSO_4 ; в) 600 мл 1,2 н H_3PO_4 ; г) 800 мл 0,4 н CaCl_2 ; д) 50 мл 10 н HNO_3 ; е) 100 мл 0,01 М раствора сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

208. Сколько литров 0,1 н раствора H_2SO_4 можно приготовить из 70 мл 50%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,40$)?

209. Сколько миллилитров 8 н NaOH можно приготовить из: а) 1 кг 42%-ного раствора NaOH ; б) 1 л 42%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,45$)?

210. Сколько миллилитров 40%-ного раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,25$) требуется для приготовления: а) 400 мл 0,25 М раствора H_3PO_4 ; б) 3 л 0,15 н раствора H_3PO_4 ?

211. Вычислите нормальную концентрацию следующих растворов: а) 60%-ного раствора уксусной кислоты CH_3COOH ($\rho = 1,068$); б) 49%-ного раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,33$); в) 20%-ного раствора HCl ($\rho = 1,1$); г) 36%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,22$); д) 98%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84$); е) 40%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,43$); ж) 18%-ного раствора NH_3 ($\rho = 0,932$); з) 12%-ного раствора KOH ($\rho = 1,1$).

212. Вычислите молярную и нормальную концентрации следующих растворов, насыщенных при 20 °С: а) 27,1%-ного раствора NH_4Cl ($\rho = 1,075$); б) 6,91%-ного раствора $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 1,04$); в) 61,4%-ного раствора $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 1,31$); г) 5,67%-ного раствора $\text{KAl(SO}_4)_2$ ($\rho = 1,053$); д) 2,6%-ного раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\rho = 1,02$); е) 68,3%-ного раствора AgNO_3 ($\rho = 2,18$).

213. Вычислите массовую долю растворенного вещества в следующих растворах: а) 10 н H_2SO_4 ($\rho = 1,29$); б) 7,98 н HCl ($\rho = 1,13$); в) 4,85 н HNO_3 ($\rho = 1,16$); г) 8,55 н KOH ($\rho = 1,35$); д) 0,7 н NaOH ($\rho = 1,03$); е) 3,07 н Na_2CO_3 ($\rho = 1,15$); ж) 14,8 н NH_3 ($\rho = 0,90$).

214. Сколько граммов Na_2CO_3 требуется для взаимодействия с 600 мл 0,5 н HNO_3 ?

215. Сколько граммов $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ требуется для взаимодействия с 750 мл 0,12 н H_2SO_4 ?

216. Какой объем 4 н HCl требуется для нейтрализации 10 г NaOH ?

217. Какой объем 3 н H_2SO_4 требуется для нейтрализации 8,415 г KOH ?

218. Сколько миллилитров 0,4 н HCl следует прибавить к раствору AgNO_3 для получения 0,2866 г AgCl ?

219. Какой объем 0,25 н раствора H_2SO_4 следует добавить к раствору Na_2CO_3 для получения 8 л CO_2 при 27 °C и 104 кПа?

220. Сколько миллилитров 5 н раствора KOH следует прибавить к раствору $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для получения 56 л аммиака при 7 °C и 96 кПа?

221. Каким объемом SO_2 , измеренным при 5 °C и 98,64 кПа, следует насытить 8 л 0,5 М раствора KOH для получения гидросульфита калия?

222. Каким объемом оксида углерода (IV) при 17 °C и 810 кПа следует насытить 12 л 10 н NaOH для получения гидрокарбоната натрия?

223. Сколько граммов 5%-ного раствора AgNO_3 требуется для обменной реакции со 120 мл 0,6 н AlCl_3 ?

224. Сколько граммов раствора, содержащего 8% алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, необходимо для реакции с 800 мл 0,8 н раствора BaCl_2 ?

225. Сколько литров 0,03 н раствора H_3PO_4 способно прореагировать с 250 г 4%-ного раствора NaOH с образованием дигидроортофосфата натрия?

226. Какой объем 0,1 н раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ следует прибавить к 162 г 5%-ного раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ для образования карбоната кальция?

227. Сколько миллилитров 23%-ного раствора NH_3 ($\rho = 0,916$) требуется для взаимодействия с 750 мл 6 н раствора HCl ? Сколько граммов хлорида аммония образуется при этом?

228. Сколько миллилитров 84%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,775$) требуется для образования сульфата аммония с 1 л 18 н NH_3 ?

229. Каким объемом 8 н H_2SO_4 можно полностью перевести в сульфат 2,65 л 18%-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,2$)? Какой объем займет выделившийся газ при н. у.?

230. Каким объемом 12 н раствора NH_3 можно полностью осадить $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из 10 л насыщенного раствора хлорида железа(III), содержащего 47,9% FeCl_3 ($\rho = 1,52$)?

231. Каким объемом 28%-ного раствора KOH ($\rho = 1,26$) можно заменить 600 мл 7,5 н NaOH ?

232. Сколько миллилитров 6%-ного раствора HCl ($\rho = 1,03$) следует прибавить к 400 мл $1/20$ н AgNO_3 для полного осаждения малорастворимого AgCl ?

233. Сколько миллилитров 8,5%-ного раствора NaHSO_4 ($\rho = 1,08$) можно перевести в сульфат с помощью 400 мл 2,5 н раствора NaOH ?

234. Какой объем 4 н раствора KOH требуется для взаимодействия при нагревании с 1,6 л насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, содержащего 43% соли ($\rho = 1,25$)? Какой объем займет отобранный из раствора и измеренный при 0 °C и 101,3 кПа аммиак?

235. Сколько миллилитров 0,4 н H_2SO_4 можно нейтрализовать прибавлением 800 мл 0,25 н NaOH ?

236. Сколько миллилитров 0,1 н H_3PO_4 можно приготовить из 80 мл 0,75 н раствора той же кислоты?

237. До какого объема следует разбавить водой 2,4 л 1,6 н HCl для получения 0,25 н раствора?

238. До какого объема следует упарить 3,5 л 0,04 н KOH для получения 0,1 н раствора?

239. К 250 мл 1,6 н H_2SO_4 добавили 400 мл 0,35 н NaOH . Сколько миллилитров 0,25 н KOH дополнительно требуется для нейтрализации раствора?

240. К 300 мл 18%-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,19$) добавили 500 мл 6%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,04$).

Сколько миллилитров 2,5 н HCl потребуется для взаимодействия с оставшейся содой?

241. Сколько миллилитров 0,01 н AgNO₃ потребуется для реакции обмена с 1 мл 10%-ного раствора HBr ($\rho = 1,073$)?

242. Для реакции обмена со 100 мл раствора, содержащего 8% BaCl₂ · 2H₂O ($\rho = 1,061$), оказалось достаточным прибавить 139 мл раствора H₂SO₄. Вычислите нормальную концентрацию раствора кислоты.

243. Плотность раствора K₂CO₃ составляет 1,22. Из 1 л этого раствора при действии соляной кислоты получено 44,5 л CO₂ при 0 °C и 101,3 кПа. Вычислите массовую долю K₂CO₃ в растворе и его нормальную концентрацию.

244. Рассчитайте объем и молярную концентрацию раствора, полученного смешиванием 100 мл 100%-ной азотной кислоты ($\rho = 1,513$, $c_M = 24,01$ моль/л) и 100 мл 17,6%-ной азотной кислоты ($\rho = 1,1$, $c_M = 3,07$). Плотность 65%-ного раствора азотной кислоты равна 1,39 г/мл.

3.4. РАСТВОРЫ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

Количественно растворимость газа в жидкости часто характеризуют с помощью *коэффициента абсорбции*, который показывает число объемов газа (приведенного к нормальным условиям), поглощенных одним объемом жидкости при давлении газа 101,3 кПа. Если коэффициент абсорбции хлора водой при 0 °C составляет 4,6, это означает, что один объем воды при 0 °C поглощает 4,6 объема хлора при давлении его 101,3 кПа*.

Для вычисления массовой доли растворенного газа следует вычислить массу газа и общую массу раствора.

Пример 1. Коэффициент абсорбции HCl водой составляет 505,5 при 0 °C. Вычислите массовую долю HCl в растворе, насыщенном хлороводородом при давлении 101,3 кПа.

* Коэффициент абсорбции может применяться к характеристике растворимости газов при различных температурах.

Решение. Масса 505,5 л HCl (0 °C и 101,3 кПа) равна

$$\frac{505,5 \cdot 36,46}{22,4} = 823 \text{ г.}$$

Принимая массу 1 л воды при 0 °C за 1000 г, находим, что в 1823 г раствора содержится 823 г HCl; следовательно, массовая доля HCl в растворе составляет

$$\frac{823 \cdot 100}{1823} = 45,15\%.$$

Растворимость газа зависит от его давления. Эта закономерность нашла свое выражение в законе Генри. Согласно закону Генри, масса растворенного газа прямо пропорциональна его давлению.

Если 1 л воды при 0 °C поглощает 70 мг кислорода, давление которого равно 101,3 кПа, то при той же температуре и давлении 303,9 кПа масса поглощенного кислорода окажется равной 210 мг. Но 210 мг кислорода при давлении 303,9 кПа занимают объем, равный объему, который занимают 70 мг кислорода при давлении 101,3 кПа.

Следовательно, закон Генри может быть выражен и так: объем растворенного газа не зависит от давления.

Пример 2. Растворимость кислорода в воде при давлении 101,3 кПа и температуре 25 °C составляет 40,6 мг/л. Какой объем кислорода содержится в 1 л воды при той же температуре, если давление растворяющего кислорода составляет 21,3 кПа?

Решение. Масса растворенного кислорода составляет

$$\frac{40,6 \cdot 21,3}{101,3} = 8,5 \text{ мг.}$$

а объем растворенного кислорода, измеренный при стандартных условиях, равен 6,5 мл.

Если с растворителем соприкасается смесь нескольких газов, то в этом случае каждый из них растворяется пропорционально парциальному давлению, которое он оказывает в общей смеси газов.

Пример 3. Газовая смесь, давление которой равно 101,3 кПа, содержащая 72% N₂, 18% O₂ и 10% CO₂, растворяется в воде при 0 °C. Коэффициенты абсорбции этих газов равны соответственно 0,023, 0,049 и 1,71. Вычислите процентный состав газа, выделенного из воды.

Решение. Растворимости газов при 0 °С и давлении 101,3 кПа составляют 23 мл N₂, 49 мл O₂ и 1710 мл CO₂ в 1 л воды. С учетом парциальных давлений составных частей газовой смеси растворимость равна: $23 \cdot 0,72 = 16,6$ мл N₂; $49 \cdot 0,18 = 8,8$ мл O₂; $1710 \times 0,1 = 171$ мл CO₂. Общий объем газовой смеси, выделенной из воды, составит 196,4 мл, а процентное содержание каждого газа составит

$$\frac{16,6 \cdot 100}{196,4} = 8,45\% \text{ N}_2; \quad \frac{8,8 \cdot 100}{196,4} = 4,22\% \text{ O}_2;$$

$$\frac{171 \cdot 100}{196,4} = 87,33\% \text{ CO}_2.$$

Закон Генри применим лишь к тем газам, которые обладают малой растворимостью и не вступают в химическое взаимодействие с растворителем. Чем больше химическое взаимодействие между газом и растворителем, тем больше отклонение такой системы от закона Генри.

Задачи

245. В 1 л воды растворили 1 л аммиака, измеренного при нормальных условиях. Вычислите массовую долю NH₃ в полученном растворе.

246. Какой объем хлорида водорода, измеренного при нормальных условиях, следует растворить в 240 г воды для получения раствора, содержащего 25% HCl?

247. В 1 л воды растворили 67,2 л оксида серы(IV), измеренного при нормальных условиях. Вычислите: а) массовую долю SO₂ в растворе; б) процентное содержание H₂SO₃ в растворе?

248. Коэффициент абсорбции H₂S водой при 0 °С составляет 4,65. Вычислите: а) массовую долю H₂S в полученном растворе; б) соотношение между числом молей воды и H₂S.

249. В 400 г воды растворили 160 л HCl, измеренного при 27 °С и 81 кПа. Вычислите массовую долю HCl в полученном растворе.

250. В 780 г воды растворили 420 л NH₃, измеренного при 7 °С и 121,6 кПа. Вычислите массовую долю NH₃ в полученном растворе.

251. В 1 кг воды растворили 60 л HBr, измеренного при -13 °С и 93,2 кПа. Сколько граммов AgNO₃ потребуется для взаимодействия с 10 г полученного раствора? Вычислите массовую долю HBr в растворе.

252. Какой объем займет при 17 °С и 104,0 кПа аммиак, содержащийся в 3 л его 35%-ного раствора ($\rho = 0,882$)?

253. Какой объем иодида водорода, измеренного при 7 °С и 98,6 кПа, следует растворить в 450 г воды для получения раствора, содержащего 10% HI?

254. В какой массе воды следует растворить 1 м³ аммиака, измеренного при 12 °С и 102,6 кПа, для получения раствора, содержащего 32% NH₃?

255. При давлении 154,6 кПа в 1 л анилина растворяется 31,6 г H₂S. Сколько граммов H₂S выделится из 1 л раствора, если уменьшить давление H₂S до 52,0 кПа?

256. При некоторой температуре и давлении 101,3 кПа 1 л анилина (C₆H₅NH₂, $\rho = 1,02$) поглощает 13,6 л H₂S (0 °С и 101,3 кПа). Вычислите массовую долю H₂S в растворе.

257. Коэффициент абсорбции водорода водой при 0 °С составляет 0,021. При каком давлении растворимость водорода в воде при той же температуре достигает 0,01 г/л?

258. Коэффициент абсорбции оксида углерода(IV) водой при 0 °С составляет 1,71. Рассчитайте массовую долю оксида углерода(IV) в насыщенном при 0 °С и давлении 1133,5 кПа растворе.

259. При каком давлении должен находиться сероводород, чтобы при 0 °С насытить раствор до содержания в нем 3,4% H₂S? Коэффициент абсорбции H₂S при 0 °С составляет 4,65.

260. Коэффициенты абсорбции кислорода и азота при 0 °С равны соответственно 0,049 и 0,023. Газовая смесь, содержащая 20% O₂ и 80% N₂, подвергнута взбалтыванию с водой при 0 °С. Каков состав газовой смеси, растворенной в воде? Определите состав газовой смеси после выделения ее из раствора и повторного растворения в воде (при той же температуре).

4. СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

4.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМОВ

Число Авогадро позволяет рассчитать среднюю массу атома элемента и массу изотопа в килограммах, граммах и т. п. Для этого молярную массу элемента надо разделить на число Авогадро, при этом, как правило, получается средняя масса атома.

Пример 1. Рассчитайте среднюю массу атома хлора.

Решение. Молярная масса атомов хлора равна 35,45 г/моль.

$6,02 \cdot 10^{23}$ атомов хлора имеют массу 35,45 г

$$x = \frac{35,45}{6,02 \cdot 10^{23}} = 5,89 \cdot 10^{-23} \text{ г/атом.}$$

Однако атомов хлора с такой массой в действительности не существует. Элемент хлор состоит из изотопов с массовыми числами 35 и 37. Атомные массы этих изотопов соответственно равны 34,97 и 36,97 а.е.м. Следовательно, атомы хлора имеют массы $5,81 \cdot 10^{-23}$ и $6,14 \times 10^{-23}$ г/атом. В учебной практике можно ограничиться расчетом средних масс атомов, тем более что именно средние массы атомов входят в уравнения материальных балансов.

Число Авогадро позволяет рассчитать радиусы атомов металлов. Для расчетов *металлических радиусов* атомов исходят из того, что в твердом состоянии атомы многих металлов образуют так называемую *плотнейшую упаковку*. В плотнейшей упаковке шары занимают 74% объема. Если принять модель шарообразных атомов в кристаллической решетке металла, то расчет получается простым.

Пример 2. Рассчитайте радиус r атома магния. Плотность магния равна 1,74 г/см³.

* В плотнейшей упаковке каждый атом имеет 12 соседей.

Решение. Объем одного атома $\frac{4\pi r^3}{3}$; число Авогадро атомов

имеет объем $\frac{4\pi r^3}{3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$. Этот объем составляет 74% молярного атомного объема $V_{\text{ат}}$. Отсюда

$$\frac{4\pi r^3}{3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 0,74 V_{\text{ат}} = 0,74 \frac{A_{\text{мг}}}{\rho}$$

где $A_{\text{мг}} = 24,3$ г/моль — молярная масса магния.

Следовательно,

$$r = \sqrt[3]{\frac{0,74 \cdot 3 \cdot A_{\text{мг}}}{\rho \cdot 4\pi \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = \sqrt[3]{\frac{0,74 \cdot 24,3 \cdot 3}{1,74 \cdot 4\pi \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 1,6 \text{ \AA}.$$

В тех случаях, когда атомы в кристаллической решетке металла не образуют плотнейшей упаковки, расчет по приведенной модели не будет столь точным, однако ошибка не превышает 20%.

С помощью числа Авогадро можно рассчитать, сколько атомов содержит данная масса или данный объем вещества.

Пример 3. Из какого числа атомов состоит 1 г и 1 см³ магния?

Решение.

$6,02 \cdot 10^{23}$ атомов магния имеют массу 24,3 г

$$x = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{24,3} = 2,48 \cdot 10^{22} \text{ ат/г.}$$

Плотность магния 1,74 г/см³; следовательно, 1 см³ имеет массу 1,74 г:

$6,02 \cdot 10^{23}$ атомов магния имеют массу 24,3 г

$y = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{24,3} \cdot 1,74$

$$y = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,74}{24,3} = 4,31 \cdot 10^{22} \text{ ат/см}^3.$$

Задачи

261. Рассчитайте среднюю массу атомов: а) водорода; б) галлия; в) лития; г) бериллия; д) бора; е) углерода; ж) азота; з) кислорода; и) свинца; к) тория; л) урана.

* Табличное значение радиуса атома магния 1,6 \AA.

262. Пылинка алюминия имеет массу 10^{-6} г. Из какого числа атомов она состоит?

263. Сколько атомов гелия содержится в 1 л воздуха при 25 °С, если его парциальное давление составляет 0,47 Па?

264. Рассчитайте радиусы атомов: а) кальция; б) стронция; в) алюминия; г) таллия; д) олова; е) скандия; ж) титана; з) хрома; и) железа; к) кобальта; л) никеля; м) меди; н) серебра; о) золота.

4.2. ВОЛНОВЫЕ И КОРПУСКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА МИКРООБЪЕКТОВ

Известно, что различия в энергиях квантовых состояний внешних электронов атомов и молекул, проявляющиеся при поглощении и излучении, соответствуют квантам энергии (*фотонам*) видимой и соседних — ультрафиолетовой и инфракрасной — областей электромагнитного спектра, причем электромагнитное излучение обычно характеризуют длиной волны λ , а изменение состояний атома или молекулы — энергией E (обычно в электрон-вольтах).

Основное расчетное соотношение (*формула Эйнштейна*)

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}. \quad (4.1)$$

Если все постоянные ввести в единицах СИ, то энергия будет иметь размерность Дж.

Пример 1. Вычислите в электрон-вольтах энергию возбуждения электрона в атоме кальция, если пары кальция поглощают фотоны с длиной волны $6573 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Энергия возбуждения атома ΔE равна энергии поглощаемого фотона E , которая вычисляется по уравнению (4.1):

$$\Delta E = E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{6573 \cdot 10^{-10}} = 3,024 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

В табл. 3 Приложения находим $1 \text{ Дж} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ}$. Следовательно, искомая энергия составляет $3,024 \cdot 10^{-19} \cdot 6,24 \cdot 10^{18} = 1,89 \text{ эВ}$.

Эквивалентность энергии и массы выражается в уравнении

$$E = mc^2. \quad (4.2)$$

Отсюда можно получить соотношение между эквивалентной массой фотона m и длиной волны λ , характеризующей фотон:

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h}{\lambda c}. \quad (4.3)$$

Пример 2. Вычислите энергию и массу, соответствующие фотону, характеризующемуся длиной волны 589 нм.

Решение. Энергия фотона вычисляется по уравнению (4.1), а эквивалентная масса — по уравнению (4.3):

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{589 \cdot 10^{-9}} = 3,37 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{3,37 \cdot 10^{-19}}{(3 \cdot 10^8)^2} = 3,75 \cdot 10^{-33} \text{ г.}$$

Длина дебройлевской волны λ , движущейся со скоростью v частицы с массой m , рассчитывается по уравнению

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (4.4)$$

Пример 3. Рассчитайте длину дебройлевской волны электрона, ускоренного электрическим полем с напряжением 13,6 В и имеющего скорость $2,2 \cdot 10^6$ м/с.

Решение. Рассчитываем длину волны по формуле (4.4):

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 2,2 \cdot 10^6} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3,3 \text{ Å.}$$

Задачи

265. Для фотонов инфракрасной границы видимого света, характеризующейся длиной волны 750 нм, и ультрафиолетовой границы, характеризующейся длиной волны 400 нм, вычислите энергию в джоулях и электрон-вольтах на фотон и в джоулях на моль фотонов.

266. Работа выхода электрона из чистого цезия составляет 1,9 эВ, а из цезия, нанесенного на вольфрам, 1,36 эВ. Какова максимальная длина волны света, способного выбивать электрон с поверхности цезия и цезия на вольфраме? К какой части спектра относится такой свет?

267. Фотон γ -излучения с энергией $1,024 \cdot 10^6$ эВ может образовать пару частиц: электрон и позитрон. Рассчитайте сумму масс электрона и позитрона. Какова масса позитрона?

268. Вычислите массу фотона, соответствующего линии серии Бальмера, если отвечающая ей длина волны $\lambda = 6563 \text{ \AA}$.

269. Вычислите длину волны де Бройля, которая соответствует электрону с массой $9,1 \cdot 10^{-28}$ г, движущемуся со скоростью $6 \cdot 10^6$ м/с.

270. Какова длина волны, соответствующая частице с массой 0,1 г, движущейся со скоростью 10 м/с?

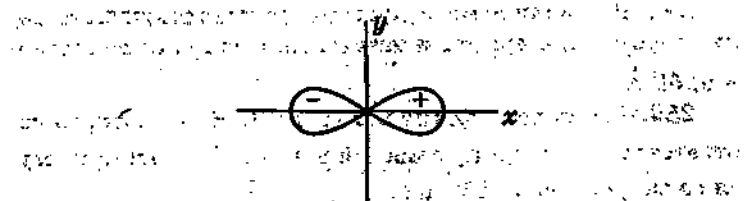
271. Какова должна быть скорость движения электрона в см/с, чтобы соответствующая ей длина волны составляла 0,1 $\text{\AA}$?

272. Вычислите в эВ/атом энергию возбуждения электрона в атоме водорода при переходе с 1s- на 2p-орбиталь, если длина излучаемого кванта света при обратном переходе составляет 1216 $\text{\AA}$.

4.3. АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ И ИХ РАСПОЛОЖЕНИЕ В ПРОСТРАНСТВЕ

Аналитические выражения «действительных» атомных орбиталей ψ , принято разделять на две части: радиальную и угловую. Волновая функция ψ является их произведением. Величина радиального множителя зависит только от расстояния r точки до ядра и всегда содержит множитель $e^{-\frac{r}{a_0}}$. Так как величина $e^{-\frac{r}{a_0}}$ с увеличением r довольно быстро убывает, то на значительных расстояниях от ядра ψ имеют очень малые значения, и, следовательно, электронные облака в этих местах будут иметь малые электронные плотности. Угловые зависимости орбиталей удобно представлять в виде декартовых координат — именно они указываются в качестве нижнего индекса орбитали. Таким образом, орбиталь $2p_x$ имеет вид $\psi_{2p_x} = f(r) \cdot x$. Функция $f(r)$ задает сферически симметричное электронное облако. Сумми-

тель x показывает, что в плоскости yz величина ψ_{2p_x} будет равна нулю. Следовательно, электронное облако $2p_x$ -орбитали можно изобразить так:



причем положительным значениям x соответствуют и положительные значения волновой функции, а отрицательным — отрицательные.

При построении геометрического вида орбиталей сначала необходимо найти положения плоскостей, так называемых *узловых плоскостей*, в которых электронные плотности равны нулю, затем между этими плоскостями изображать орбитали. Например, для d_{xy} -орбитали узловыми будут плоскости xz и yz , а для $d_{x^2-y^2}$ -орбитали — плоскости, проходящие через биссектрисы углов декартовых координат x и y .

Упражнения

273. Изобразите электронные облака: а) 1s-орбитали; б) 2s-орбитали; в) $2p_x$ -орбитали; г) $2p_y$ -орбитали; д) $3d_{xy}$ -орбитали; е) $3d_{xz}$ -орбитали; ж) $3d_{yz}$ -орбитали; з) $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали — для $3d_{z^2}$ -орбитали угловой множитель равен $(3z^2 - r^2)$.

4.4. ЭЛЕКТРОННЫЕ И ЭЛЕКТРОННО-ГРАФИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ АТОМОВ

В настоящее время известно, что *порядковый номер* химического элемента в таблице Д. И. Менделеева соответствует числу протонов в ядре атома элемента и числу электронов в электронной оболочке электрически нейтрального атома. Число электронов в атомах эле-

ментов не является периодической функцией. Химические свойства соединений зависят в основном от строения внешних электронных энергетических уровней атомов элементов. Строение внешних электронных уровней атомов, как и химические свойства соединений элементов, изменяется периодически.

Описать строение электронных оболочек атомов можно с помощью принципа Паули, правила Клечковского и правила Гунда, которые используют для этого представления о так называемых *квантовых числах*.

Главное квантовое число n в многоэлектронном атоме обозначает номер электронного уровня; его величина соответствует числу подуровней, из которого может состоять данный уровень. Для данного атома меньшие значения главного квантового числа соответствуют и меньшим величинам энергий электронов. Для атомов известных элементов число n принимает целочисленные значения от 1 до 7. Числа n больше 7 характеризуют возбужденные состояния электронов атома. Электронные уровни обозначаются буквами K, L, M, N, O, P и Q в соответствии со значениями главного квантового числа, равными 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7.

Орбитальное квантовое число l характеризует электронные подуровни. Оно принимает для данного n все целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$, и число таких значений определяет число возможных для данного электронного уровня подуровней. Подуровни, характеризующиеся значениями l , равными 0, 1, 2 и 3, называют соответственно s -, p -, d - и f -подуровнями, а находящиеся на них электроны — s -, p -, d - и f -электронами. Все орбитали одного подуровня имеют одинаковую форму электронных облаков*.

Магнитное квантовое число m_l принимает все целочисленные значения от $+l$ до $-l$, включая 0. Число значений m_l соответствует числу орбиталей в подуровне.

Пример 1. Сколько орбиталей включает p -подуровень?

Решение. Для p -подуровня $l = 1$. Число значений m_l равно трем ($+1$; 0; -1); следовательно, p -подуровень включает три p -орбитали. Это будут орбитали p_x, p_y и p_z .

* Кроме d_{z^2} -орбиталей d -подуровней и f -орбиталей.

Спиновое квантовое число m_s принимает два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ и характеризует магнитное поле электрона. Если атом имеет два электрона и оба они характеризуются $m_s = +\frac{1}{2}$, то говорят, что суммарный спин атома равен 1. Если же один электрон атома характеризуется $m_s = +\frac{1}{2}$, а другой $m_s = -\frac{1}{2}$, то суммарный спин равен нулю. Электрон с соответствующим спиновым квантовым числом обозначается в электронно-графических формулах стрелочкой $\uparrow$.

Система четырех квантовых чисел позволяет установить, как распределяются по уровням, подуровням и орбиталям электроны атома.

Принцип Паули гласит: в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковыми наборами четырех квантовых чисел.

Таким образом, количества электронов, которые могут находиться в одной орбитали, на одном энергетическом подуровне или уровне, определяются количествами различных комбинаций квантовых чисел.

Пример 2. Сколько электронов может содержать K -уровень?

Решение. Для K -уровня $n = 1$. Следовательно, $l = 0$, $m_l = 0$, m_s может быть равно $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Кратко комбинации квантовых чисел можно выразить такой последовательностью: $m_l m_s$. Для K -уровня можно составить следующие комбинации квантовых чисел: $1\ 0\ 0\ +\frac{1}{2}$ и $1\ 0\ 0\ -\frac{1}{2}$. Отсюда следует, что K -уровень может содержать два электрона, а первый период таблицы Д. И. Менделеева должен содержать два элемента.

С помощью *принципа Паули* рассчитывают, какое максимальное число электронов может содержать любой уровень. Однако заполнение уровней электронами не происходит строго последовательно — иногда подуровни, характеризующиеся большим значением главного квантового числа, заполняются раньше подуровней с меньшим значением n .

Порядок заполнения подуровней можно определить на основании *правила Клечковского*. Последовательность заполнения многоэлектронных атомов зависит от суммы $(n + l)$. В пределах каждого значения суммы $(n + l)$ порядок заполнения подуровней соответствует возрастанию главного квантового числа n , следовательно, уменьшению орбитального квантового числа. Комбинации, в которых $l \geq n$, исключаются.

Задачи

274. Сколько электронов может находиться на электронных уровнях L, M, N, O ?

275. Сколько электронов может находиться на $2p$ - и $3p$ -подуровнях?

276. Сколько электронов может находиться на $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -подуровнях?

277. Сколько электронов может содержать одна $2p$ -орбиталь? Одна $4d$ -орбиталь? Одна $4f$ -орбиталь?

278. Период заканчивается, когда заполняются все s - и p -орбитали одного уровня. Какое максимальное суммарное число электронов могут содержать s - и p -орбитали одного уровня?

279. В какой последовательности заполняются подуровни, для которых сумма $(n + l)$ равна последовательно 1, 2 и 3?

280. В какой последовательности заполняются подуровни, для которых сумма $(n + l)$ последовательно равна 6, 7 и 8?

281. В каком порядке заполняются электронные подуровни атомов элементов в соответствии с таблицей Д. И. Менделеева? Сопоставьте этот порядок с порядком заполнения электронных подуровней, выведенным по правилу Клечковского. Какие существенные различия следует отметить?

282. Изобразите электронные облака атомов следующих элементов: а) лития; б) бериллия; в) бора; г) углерода; д) азота; е) кислорода; ж) хрома; з) марганца.

283. Напишите электронные формулы атомов элементов второго и третьего периодов периодической системы. Какие из них являются s -, а какие — p -элементами?

284. Напишите электронные формулы атомов элементов четвертого периода — калия, скандия, марганца, цинка, мышьяка и криптона.

285. Напишите электронные формулы атомов элементов пятого периода с порядковыми номерами 37, 43, 48, 52 и 54. К каким группам периодической системы относятся эти элементы? Как отражается принадлежность к группе в электронной формуле?

286. Напишите электронные формулы атомов элементов шестого периода — цезия, бария, гафния, рения, таллия и астата. К каким элементам (s -, p -, d - или f -) они относятся?

287. Назовите элементы, имеющие по одному электрону на подуровне: а) $3d$; б) $4d$; в) $5d$. Напишите электронные формулы атомов этих элементов и укажите их положение в периодической системе — период, группа и подгруппа.

288. Назовите элементы 4, 5 и 6-го периодов, у которых заканчивается заполнение d -орбиталей ($3d^{10}$, $4d^{10}$ и $5d^{10}$). Напишите электронные формулы атомов этих элементов и укажите, к какому периоду, группе и подгруппе периодической системы они относятся.

289. Сколько свободных d -орбиталей имеется в атомах титана и ванадия? Напишите для них электронно-графическую формулу d -подуровня.

290. Назовите элементы 4-го периода, атомы которых содержат наибольшее число непарных d -электронов. Напишите электронно-графическую формулу их d -подуровня.

291. Сколько свободных f -орбиталей содержится в атомах лантаноидов от церия до самария включительно?

292. Назовите лантаноиды, атомы которых имеют наибольшее число непарных f -электронов.

4.5. ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. ВАЛЕНТНОСТЬ. ПОЛЯРНОСТЬ СВЯЗИ

Существует два основных подхода к описанию химической связи: *метод валентных связей* и *метод молекулярных орбиталей*.

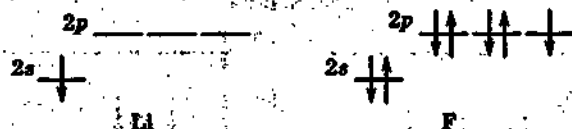
В методе валентных связей каждое соединение рассматривается как совокупность попарно связанных атомов, т. е. он исходит из того, что химическая связь осуществляется связывающими электронными парами, каждая из которых принадлежит двум атомам. Связывающие электронные пары могут образовываться по обменному или донорно-акцепторному механизму.

Валентность атома в соединении равна числу электронных пар, связывающих данный атом с другими независимо от механизма их образования.

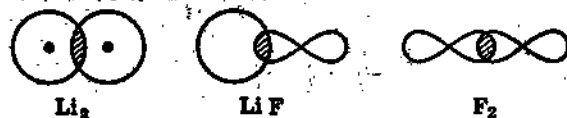
По обменному механизму связь возникает за счет перекрывания электронных орбиталей неспаренных электронов двух атомов. В связывающей электронной паре электроны имеют антипараллельные спины.

Пример 1. Покажите, какие орбитали и как участвуют в образовании химической связи в молекулах: а) Li_2 , б) LiF ; в) F_2 . Напишите графические формулы этих молекул.

Решение. Электронно-графические формулы атомов лития и фтора имеют вид:



Неспаренный электрон атома лития занимает $2s$ -орбиталь, а атома фтора — $2p$ -орбиталь. Следовательно, в образовании химической связи вышеприведенных соединений участвуют $2s$ -орбитали атомов лития и $2p$ -орбитали атомов фтора. Это можно изобразить так:

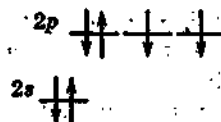


Графические формулы имеют такой вид: $\text{Li}—\text{Li}$; $\text{Li}—\text{F}$; $\text{F}—\text{F}$.

Число связей, которые образует атом по обменному механизму, как правило, равно числу его неспаренных электронов в основном или валентно-возбужденном состоянии. В методе валентных связей исходят из того, что валентно-возбужденные состояния атома, отличающиеся от основного большим числом неспаренных электронов, получаются переводом одного или нескольких электронов электронных пар в свободные орбитали другого подуровня того же электронного уровня.

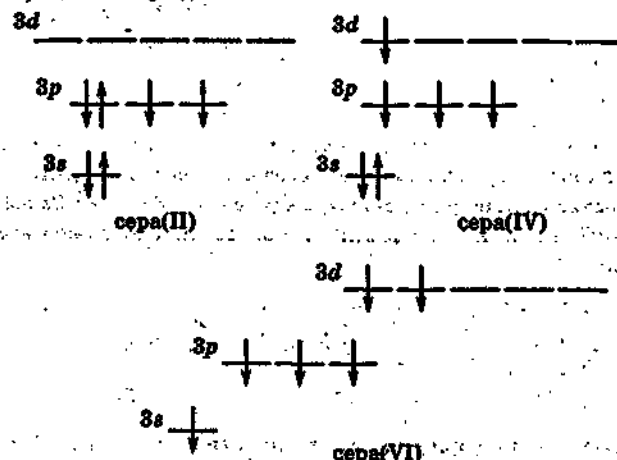
Пример 2. Сколько связей по обменному механизму могут образовать атомы кислорода и серы? Напишите эмпирические формулы их соединений со фтором.

Решение. Кислород является элементом 2-го периода, на валентном уровне его атом имеет 4 орбитали и 6 электронов:



В валентном электронном уровне атома кислорода нет вакантных орбиталей; следовательно, атом кислорода может образовывать по обменному механизму только две связи. Соединение со фтором имеет формулу OF_2 .

Сера — элемент 3-го периода. Валентный уровень атома серы состоит из 3 подуровней и 9 орбиталей. Атом серы может иметь два валентно-возбужденных состояния

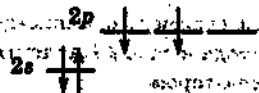


и может образовывать 2, 4 и 6 связей по обменному механизму. Соединения серы со фтором имеют формулы SF_2 , SF_4 , SF_6 .

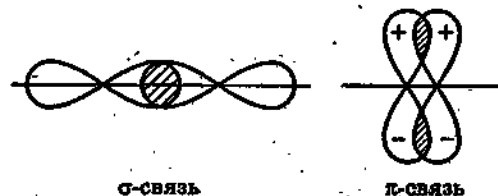
Связи между атомами могут быть кратными, т. е. двойными или тройными. Кратные связи образуются с участием σ - и π -связей.

Пример 3. Покажите, какие орбитали и как участвуют в образовании связи в молекуле C_2 . Напишите графическую формулу молекулы C_2 .

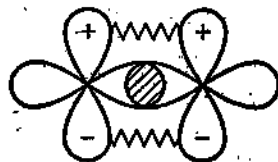
Решение. Электронно-графическая формула атома углерода имеет вид



В образовании связей у каждого атома могут участвовать по два р-электрона; одна связывающая электронная пара образует σ -связь, другая — π -связь:



Совмещение этих двух схем осложнено тем, что для наглядности размеры электронных облаков относительно расстояний между ядрами делают малыми*. Поэтому на схеме π -связь «дотягивают» пружинками:

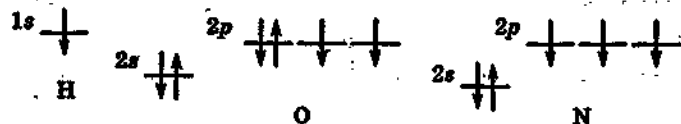


В графической формуле каждую из связей изображают валентным штрихом: $C \equiv C$.

Химические связи между атомами в многоатомных соединениях можно описывать по отдельным фрагментам.

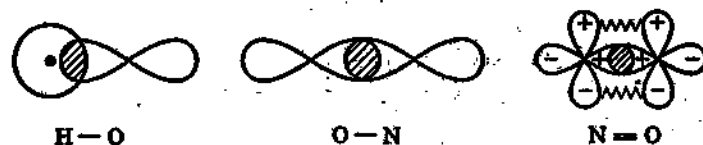
Пример 4. Покажите, какие орбитали и как участвуют в образовании связей в молекуле HNO_2 .

Решение. Графическая формула молекулы HNO_2 имеет вид $H-O-N=O$. Следовательно, можно рассмотреть фрагменты молекулы $H-O$, $O-N$ и $N=O$. Электронно-графические формулы атомов водорода, кислорода и азота имеют такой вид:



* На таких схемах обычно изображаются граничные поверхности орбиталей, заключающие в себе 40—50% электронного облака.

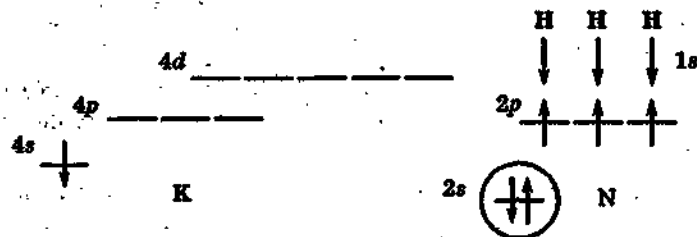
Связи образуются s -электроном атома водорода и p -электронами атомов кислорода и азота. Связи $H-\overset{\sigma}{O}$, $O-\overset{\sigma}{N}$, $N=\overset{\pi}{O}$ можно представить так:



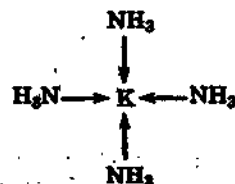
Все рассмотренные выше связи образуются по обменным механизмам. Существует множество соединений, в которых атомы, молекулы и ионы связаны по *донорно-акцепторному механизму*, образуя, как правило, *комплексные соединения*.

Пример 5. Покажите, какие орбитали и как участвуют в образовании связей в соединении $K(NH_3)_4$.

Решение. Молекула комплексного соединения $K(NH_3)_4$ образована нейтральным атомом калия и молекулами аммиака. Электронно-графическая формула атома калия и электронное строение молекул аммиака имеют следующий вид:



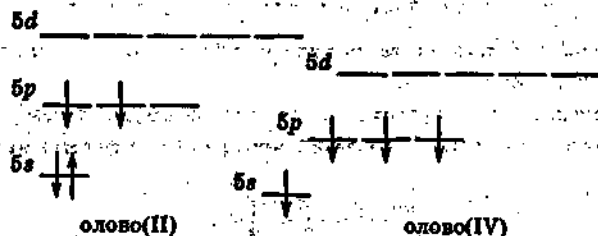
Атом калия имеет вакантные орбитали, а молекула аммиака — неподеленную электронную пару (обведена кружком). Химические связи образуются по донорно-акцепторному механизму: молекулы аммиака — доноры электронных пар, атом калия — акцептор. Графическую формулу $K(NH_3)_4$ представляют следующим образом:



Таким образом, оценивая валентные возможности элементов, следует учитывать наличие неспаренных электронов в основном и валентно-возбужденных состояниях атома, вакантных орбиталей и неподеленных электронных пар.

Пример 6. Какие валентности может проявлять олово?

Решение. Атом олова можно представить в основном и валентно-возбужденном состоянии:



Атом олова(II) может образовать две связи по обменному механизму, например молекулы SnCl_2 . Наличие вакантных орбиталей у олова(II) обуславливает возможность образовывать связи в качестве акцептора электронных пар; известны комплексные ионы SnCl_3^- , Sn(OH)_3^- и соответствующие им соединения KSnCl_3 , KSn(OH)_3 . Наличие неподеленной электронной пары у атома олова(II) обуславливает возможность образовывать связи в качестве донора электронной пары, причем в наибольшей степени эта способность проявляется у ионов типа SnCl_3^- , Sn(OH)_3^- , имеющих избыточные электроны. Примером могут служить комплексные соединения типа $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}]$.

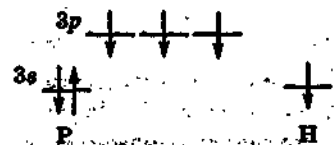
Атом олова(IV) может образовать четыре связи по обменному механизму, например SnCl_4 , и еще несколько связей по донорно-акцепторному механизму в качестве акцептора, например в комплексном ионе $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

Анализировать валентные возможности d -элементов сложнее, чем s - и p -элементов. Следует отметить, что у атомов d -элементов имеется значительное число вакантных орбиталей в валентном уровне, поэтому они обладают повышенной склонностью образовывать донорно-акцепторные связи, выступая в качестве акцепторов электронных пар.

Обсужденные в разд. 1 графические формулы соединений можно уточнить на базе представлений метода валентных связей. Применяемый в графических формулах **валентный штрих** является условным изображением связывающей электронной пары. Числовые величины валентности и степени окисления совпадают для многих, но не для всех соединений. **Графическую формулу** следует составлять так, чтобы она соответствовала электронно-графическим формулам атомов соединения.

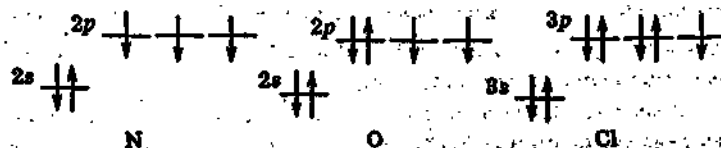
Пример 7. Напишите графические формулы молекул: а) PH_3 ; б) NOCl ; в) S_2O ; г) H_3PO_2 .

Решение. а) Построение графической формулы молекулы PH_3} следует вести на основе электронно-графических формул атомов P и H:



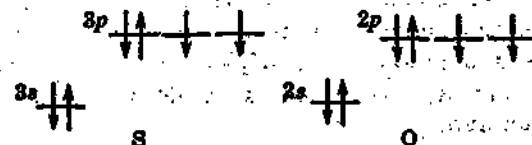
Три неспаренных электрона атома фосфора образуют три связи с электронами трех атомов водорода. Поэтому графическая формула PH_3} имеет вид $\text{H}-\text{P}(\text{H})_2$.

б) Аналогично графическая формула NOCl строится на основе электронно-графических формул атомов N, O и Cl:



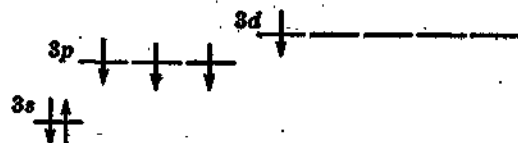
Этим формулам не соответствует графическая формула $\text{N}-\text{O}-\text{Cl}$, так как в такой формуле у азота остаются два неспаренных электрона, а соответствует формула $\text{O}=\text{N}-\text{Cl}$.

в) Графическая формула S_2O не может быть построена на базе таких электронно-графических формул атомов S и O:



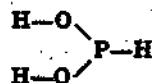
Электронному строению этих атомов соответствует единственная графическая формула $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{O} \end{array}$. Однако такие трехчленные циклы крайне неустойчивы*.

Для построения графической формулы S_2O следует использовать электронно-графическую формулу серы в валентно-возбужденном состоянии:

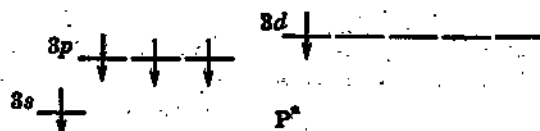


С нею графическая формула S_2O получит вид $\text{S}=\text{S}=\text{O}$.

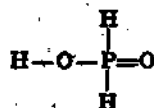
г) Еще более сложным является составление графической формулы молекулы H_3PO_2 . Исходя из электронно-графических формул атомов H, P и O можно построить такую графическую формулу:



Однако эта формула противоречит тому факту, что фосфорноватистая кислота H_3PO_2 — кислота одноосновная. Последнее означает, что только один атом водорода присоединен к фосфору через кислород, а два других — непосредственно к фосфору. Поэтому графическая формула H_3PO_2 строится на основании электронно-графической формулы валентно-возбужденного состояния атома фосфора:



Графическая формула H_3PO_2 имеет вид



* Существующие трехчленные циклы в молекулах P_4 стабилизируются, вероятно, четвертым атомом фосфора. Но белый фосфор — самый реакционноспособный из аллотропических модификаций.

Ковалентная связь характеризуется полярностью. Для двухатомных молекул полярность связи означает и полярность молекулы. Полярность молекулы — это такое ее свойство, которое обуславливает определенную ориентацию молекулы в электрическом поле. Чтобы узнать, к какому из двух связанных атомов смещено электронное облако, сопоставляют величины относительных электроотрицательностей (ОЭО) атомов. Электронное облако смещается к атому с большей величиной ОЭО и создает на нем отрицательный заряд. В табл. 4 Приложения приведены относительные электроотрицательности атомов.

Пример 8. Определите, к какому атому смещено связывающее электронное облако в молекулах HI , ICl , I_2 .

Решение. Относительные электроотрицательности атомов водорода, иода и хлора соответственно равны 2,1; 2,6; 3,0. Следовательно, в молекуле HI электронная пара смещена к иоду: $\text{H}^{\delta+} - \text{I}^{\delta-}$; в молекуле ICl — к хлору: $\text{I}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$; молекула $\text{I}-\text{I}$ неполярна.

Полярность молекулы может быть описана количественно в виде измеряемой экспериментально величины дипольного момента, которая выражается обычно в дебаях (1 дебай равен $3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл · м).

Пример 9. Величина дипольного момента молекулы HF равна 1,91 D. Рассчитайте эффективные заряды $Z_{\text{эф}}$ на атомах водорода и фтора.

Решение. Дипольный момент равен произведению зарядов на расстояние между ними. Можно принять, что расстояние между зарядами равно длине связи, тогда можно рассчитать так называемые *эффективные заряды* на атомах. Длина связи в молекуле $\text{HF} = 0,92 \cdot 10^{-10}$ м. Отсюда $1,91 \cdot 3,34 \cdot 10^{-30} = Z_{\text{эф}} \cdot 0,92 \times 10^{-10}$ Кл · м, т. е.

$$Z_{\text{эф}} = \frac{1,91 \cdot 3,34 \cdot 10^{-30}}{0,92 \cdot 10^{-10}} = 6,93 \cdot 10^{-20} \text{ Кл} = 0,43 \text{ а.е.з.}^*$$

Величины эффективных зарядов можно указать в молекуле так: $\text{H}^{+0,43} - \text{F}^{-0,43}$.

* а.е.з. — атомная единица заряда, за а.е.з. принят заряд протона.

Задачи

293. Покажите, какие орбитали и как участвуют в образовании химических связей в молекулах: а) LiH ; б) NH_3 ; в) H_2O ; г) HF ; д) BeO ; е) CO ; ж) NO ; з) NF_3 ; и) OF_2 ; к) NaF ; л) PCl_3 ; м) SCl_2 ; н) KPO_2 ; о) LiClO ; п) KBO_2 ; р) NaSCN .

294. Сколько связей по обменному механизму могут образовывать атомы: а) лития; б) бериллия; в) бора; г) углерода; д) азота; е) фтора; ж) кремния; з) фосфора; и) хлора?

295. Напишите графические формулы следующих молекул: а) H_2 ; б) Na_2 ; в) N_2 ; г) O_2 ; д) Cl_2 ; е) C_2 ; ж) B_2 ; з) S_8 ; и) P_4 ; к) H_2O ; л) H_2O_2 ; м) NH_3 ; н) N_2H_4 ; о) N_2F_2 ; п) HCN ; р) $(\text{CN})_2$; с) HBO_2 ; т) B_2O_2 ; у) HNO_3 ; ф) HN_3 ; х) N_2O ; ц) CO ; ч) $\text{Ni}(\text{CO})_4$; ш) HCNS ; щ) NO_2 .

296. По каким механизмам могут образовывать химические связи атомы следующих элементов: а) бериллия; б) бора; в) азота; г) кислорода; д) фтора; е) калия; ж) кальция; з) алюминия; и) кремния; к) фосфора; л) хлора; м) натрия; н) магния; о) мышьяка; п) селена; р) брома?

297. К каким атомам смещены связывающие электронные облака в следующих молекулах: а) HCl ; б) HBr ; в) HI ; г) NaNH ; д) KH ; е) BeO ; ж) NO ; з) BN ; и) ClF ; к) ClBr ; л) MgS ; м) BeCl_2 ; н) BBr_3 ; о) CO_2 ; п) OF_2 ; р) MgF_2 ; с) AlCl_3 ?

298. Рассчитайте эффективные заряды на атомах следующих молекул: а) BrCl ; б) BrF ; в) ClF ; г) HCl ; д) HBr ; е) HI ; ж) LiBr ; з) LiF ; и) NaCl ; к) NaI ; л) NO ; м) H_2O ($\angle \text{HON} = 104,5^\circ$); н) NH_3 ($\angle \text{HNN} = 107^\circ$).

4.6. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА МОЛЕКУЛ И ИОНОВ

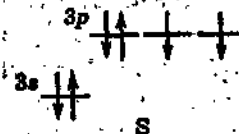
Геометрическая форма молекул и ионов определяется расположением ядер их атомов. Существует несколько наиболее распространенных геометрических форм соединений (табл. 1). Отмеченные в таблице неполярные геометрические формы могут стать полярными, если атомы В будут разными — так, молекула CO_2 неполярная, а COS — полярная.

Установлено, что геометрия молекул и ионов s - и p -элементов зависит в основном от числа и расположения σ -связей и редко от наличия π -связей. Существует несколько способов определения геометрической формы соединений.

Геометрическая форма многих молекул и ионов предопределяется расположением p -орбиталей центрального атома соединения.

Пример 1. Какую геометрическую форму имеют: а) молекула H_2S ; б) ион IO_3^- ?

Решение. а) Из графической формулы молекулы $\text{H}_2\text{S}-\text{H}-\text{S}-\text{H}$ следует, что в H_2S атом серы образует две σ -связи по обменному механизму. Изобразим электронно-графическую формулу серы(II):



Из формулы видно, что σ -связи образуются p -орбиталями атома серы. Две p -орбитали расположены в пространстве так:

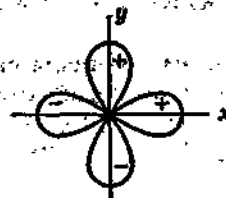
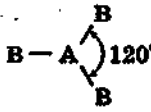
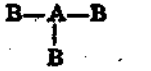
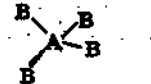
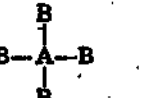
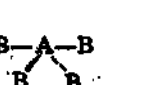
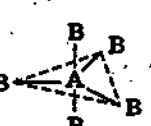
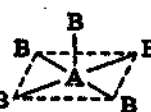
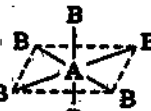


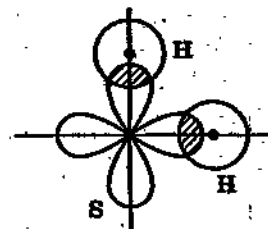
Таблица 1. Наиболее распространенные геометрические формы молекул и ионов

Тип соединения	Геометрические формы	Названия геометрических форм и их полярность	Примеры
AB_2	$\text{B}-\text{A}-\text{B}$	Линейная, неполярная	BeF_2 , CO_2 , BO_2
	$\begin{array}{c} \text{A}-\text{B} \\ \\ \text{B} \end{array}$	Угловая, полярная	H_2S , SO_2 , NO_2^-

* Например, в соединении $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ группа атомов $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ линейна, что обусловлено π -связью всех трех атомов.

Тип соединения	Геометрические формы	Названия геометрических форм и их полярность	Примеры
AB ₂		Плоский треугольник, неполярная	BCl ₃ , SO ₂ , CO ₃ ²⁻
		Тригональная пирамида, полярная	NH ₃ , XeO ₃ , IO ₃ ⁻
		T-образная, полярная	ICl ₃
AB ₄		Тетраэдр, неполярная	CH ₄ , ClO ₄ ⁻
		Плоский квадрат, неполярная	XeF ₄ , ICl ₄ ⁻ , [PtCl ₄] ²⁻
		«Качели», искаженный тетраэдр, полярная	SF ₄
AB ₅		Тригональная бипирамида, неполярная	PF ₅ , Fe(CO) ₅
		Тетрагональная пирамида, полярная	IF ₅
AB ₆		Октаэдр, неполярная	SF ₆ , [PtCl ₆] ²⁻

Каждая из них образует σ-связь с 1s-орбиталью атома водорода:

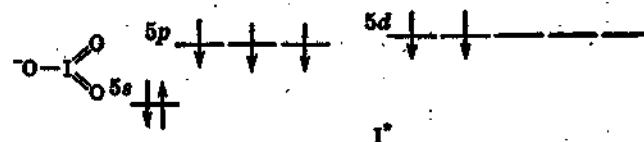


Ядра атомов серы и водорода расположены следующим образом:

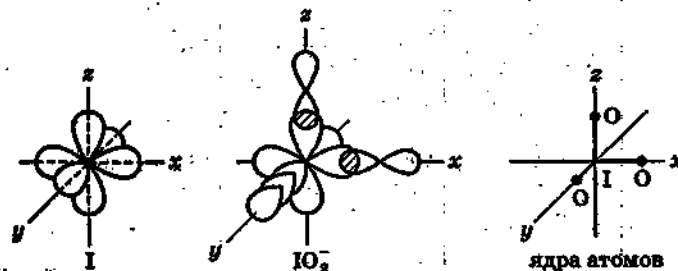


Следовательно, молекула H₂S — угловая.

б) Графическая формула иона IO₃⁻ и электронно-графическая формула атома мода, соответствующая его состоянию в иодат-ионе, имеют следующий вид:



В ионе IO₃⁻ три σ-связи образуются тремя самыми низкими по энергии орбиталями мода (V), т. е. тремя p-орбиталями (d-орбитали мода участвуют в образовании π-связей, которые в данном случае не рассматриваются). Расположение p-орбиталей в пространстве таково, что три σ-связи в ионе IO₃⁻ и расположение ядер атомов мода и кислорода имеют вид:



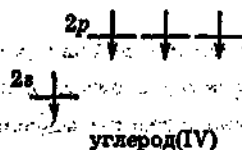


Следовательно, ион IO_3^- имеет формулу тригональной пирамиды, его часто изображают следующим образом:

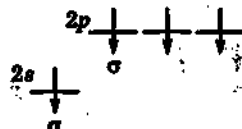
Геометрическая форма многих молекул и ионов не может быть описана с помощью атомных s -, p - и d -орбиталей. Это бывает тогда, когда σ -связи образуются разными по симметрии орбиталями центрального атома, например s - и p - или s -, p - и d -орбиталями. В этих случаях вводятся представления о гибридных орбиталях центрального атома. По отношению друг к другу гибридные орбитали располагаются одинаково и как можно дальше друг от друга.

Пример 2. Какую геометрическую форму имеют молекулы: а) CO_2 ; б) PF_5 ; в) ион ClO_4^- ?

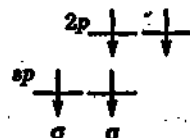
Решение. а) Графическая формула молекулы CO_2 имеет вид $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Атом углерода образует четыре связи по обменному механизму, из них две σ -связи. Изображаем электронно-графическую формулу углерода(IV):



Две σ -связи образуются самыми низкими по энергии, т. е. $2s$ - и $2p$ -орбиталями:



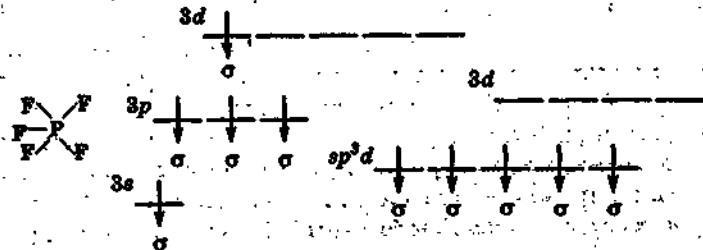
Наличие двух равноценных связей $\text{C}=\text{O}$ в молекуле CO_2 объясняется тем, что одна s - и одна p -орбиталь смешиваются и из них получаются две sp -гибридные, одинаковые и максимально удаленные друг от друга:



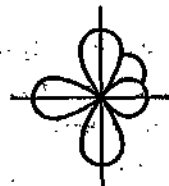
Молекула CO_2 линейна.



б) Графическая формула, расположение σ -связей и гибридные орбитали атома фосфора в молекуле PF_5 имеют такой вид:

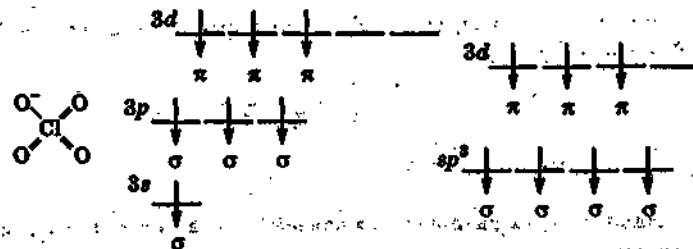


Расположение в пространстве пяти sp^3d -гибридных орбиталей и расположение связей атома фосфора с атомами фтора имеют такой вид:

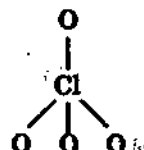


PF_5 имеет форму тригональной бипирамиды.

в) Графическую формулу, σ -связывающие и sp^3 -гибридные орбитали иона ClO_4^- можно показать следующими схемами:



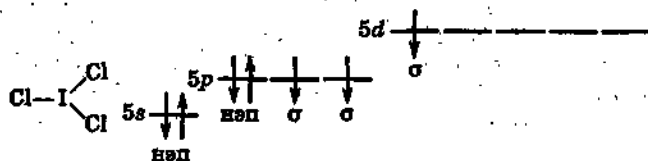
Четыре sp^3 -гибридные орбитали располагаются в пространстве под углом $109,5^\circ$ друг к другу, а форма иона — тетраэдр:



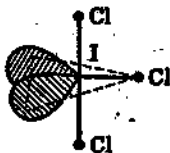
Для молекул и ионов, центральные атомы которых имеют неподеленные электронные пары и σ -связи с d -орбиталями, описанные выше подходы для определения геометрии молекул неприменимы. Теория Гиллеспи — теория отталкивания σ -связывающих и неподеленных электронных пар — пригодна и для этих случаев. В этой теории рассматриваются как равноценные и σ -связывающие, и неподеленные электронные пары.

Пример 3. Какую геометрическую форму имеют молекулы: а) ICl_3 ; б) SO_2 ?

Решение. а) Для определения геометрии молекулы ICl_3 необходимо изобразить ее графическую формулу и в электронно-графической формуле атома йода выделить σ -связывающие и неподеленные электронные пары (нэп):



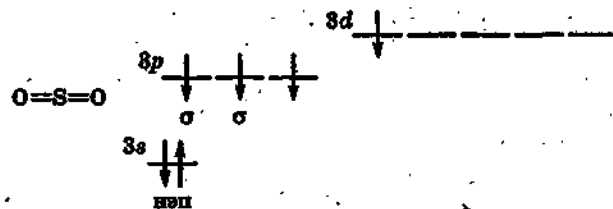
В соответствии с теорией Гиллеспи, в пространстве вокруг атома йода следует равноценно расположить пять орбиталей: две неподеленные и три σ -связывающие. Неподеленные электронные пары располагаются так, чтобы минимально отталкивать друг друга:



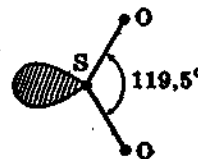
Молекула ICl_3 имеет Т-образную форму.

б) Угловое строение молекулы SO_2 можно определить по расположению p -орбиталей атома серы. Однако для подобных молекул теория Гиллеспи часто дает возможность более точно оценить величину угла связи.

Изобразим графическую формулу молекулы SO_2 и в электронно-графической формуле атома серы(IV) выделим σ -связывающие и неподеленные электронные пары:



В пространстве вокруг атома серы надо разместить три электронные пары: одну неподеленную и две σ -связывающие (π -связывающие орбитали не рассматриваются):



Следует иметь в виду, что, по теории Гиллеспи, расположение в пространстве σ -связывающих и неподеленных электронных пар, как правило, не соответствует форме молекул. Форма молекул определяется расположением ядер атомов.

При анализе геометрического строения молекул и ионов рекомендуется придерживаться такой последовательности.

1. Написать графическую формулу соединения, в которой установить число σ -связей, образованных и по общему, и по донорно-акцепторному механизмам.
2. В электронно-графической формуле центрального атома соединения или фрагмента выделить σ -связи и, в случае необходимости, неподеленные электронные пары.
3. Определить те орбитали, от которых зависит геометрия соединения, изобразить их в пространстве и обозначить местоположение ядер атомов.
4. Назвать геометрическую форму соединения.

Геометрическую форму соединений d -элементов, как правило, определяет не электронное строение центрального атома, а состав соединения. Соединения типа MeA_2 линейны, MeA_3 — октаэдры, MeA_4 — обычно тетраэдры, но если у них 8 электронов на d -подуровне, то чаще всего имеют форму плоского квадрата.

299. Какую геометрическую форму имеют нижеперечисленные молекулы и ионы и какие орбитали определяют их строение: а) COS ; б) COCl_2 ; в) CF_4 ; г) H_2Se ; д) SCl_2 ; е) SO_2F_2 ; ж) SOCl_2 ; з) PH_3 ; и) Cl_2O ; к) MgF_2 ; л) AlCl_3 ; м) BF_3 ; н) SeO_2 ; о) IF_3 ; п) TeI_4 ; р) SeF_4 ; с) NO_2^- ; т) PO_4^{3-} ; у) ClO_3^- ; ф) IO_3^{5-} ; х) SiF_6^{2-} ; ц) IO_2F_2^- ; ч) N_2O ; ш) HCN ; щ) ClO_2 ?

300. В какой из молекул — H_2S , H_2Se или H_2Te — и почему угол между валентными связями больше отклоняется от 90° ?

301. Как и почему изменяется величина угла в вершинах пирамидальных молекул ЭН_3 при переходе от PH_3 к SbH_3 ?

302. На основании чего можно сделать выбор между плоскостной и пирамидальной моделями строения молекул BF_3 и NH_3 ?

303. В парах пентафторида фосфора молекула PF_5 имеет форму бипирамиды, а PCl_5 в кристаллическом виде состоит из ионов PCl_4^+ и PCl_6^- . Какие гибридные орбитали атомов фосфора образуют связи в одном и другом случае?

304. Определите тип гибридизации атомных орбиталей бора и геометрическую форму иона BF_4^- .

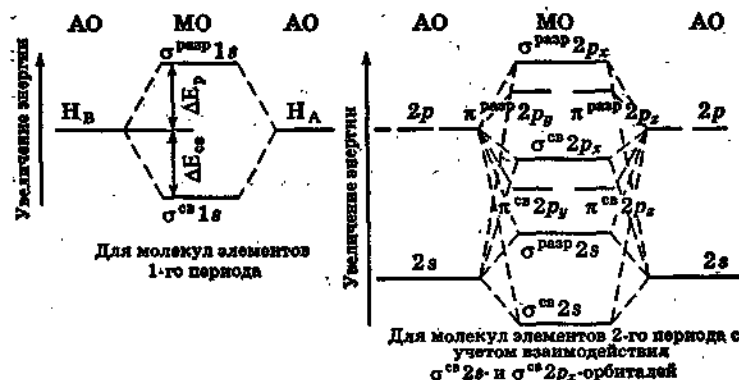
305. Определите, полярны или неполярны следующие молекулы: а) MgCl_2 ; б) SnCl_2 ; в) SeCl_2 ; г) TeO_2 ; д) AsBr_3 ; е) CBr_4 ; ж) CSCl_2 ; з) PCl_3 ; и) SO_3 ; к) SbCl_3 ; л) SeF_6 ; м) SnCl_4 ; н) XeF_2 ; о) BrF_5 ; п) POF_3 ; р) HN_3 ; с) BrF_3 ; т) HCNO .

306. Какую геометрическую форму имеют следующие молекулы и ионы d-элементов: а) CuCl_2 ; б) HgF_2 ; в) ZnBr_2 ; г) CdI_2 ; д) TiF_4 ; е) ZrI_4 ; ж) CrF_6 ; з) MoF_6 ; и) FeF_2 ; к) NiCl_2 ; л) FeCl_3 ; м) AgI_3 ; н) HgI_4^{2-} ; о) CrO_4^{2-} ; п) MnO_4^- ; р) FeF_6^{3-} ; с) RuCl_6^{3-} ; т) PtCl_4^{2-} ; у) AuCl_4^- ?

4.7. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО)

Метод молекулярных орбиталей исходит из того, что все электроны связанных атомов участвуют в образовании химической связи и в соединении находятся на молекулярных орбиталях (МО). В многоатомных молекулах одна молекулярная орбиталь, содержащая обычно два электрона, может охватывать все ядра молекулы. Электронная пара, находящаяся на такой молекулярной орбитали, называется делокализованной в отличие от локализованных пар, связывающих только два ядра. В настоящем сборнике рассматриваются МО только двухатомных молекул и ионов, поэтому делокализованные электронные пары в дальнейшем не обсуждаются.

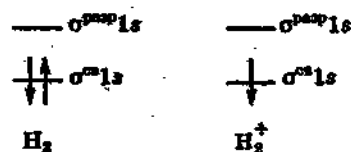
Число молекулярных орбиталей равно сумме чисел атомных орбиталей. Различают три группы молекулярных орбиталей: связывающие, разрыхляющие и несвязывающие. Электроны, находящиеся на связывающих молекулярных орбиталях, имеют энергию меньшую, чем на атомных, т. е. связывают ядра атомов. Электроны, находящиеся на разрыхляющих молекулярных орбиталях, имеют энергию большую, чем на атомных, и, следовательно, ослабляют связь между атомами. Энергия электронов на несвязывающих молекулярных орбиталях практически равна их энергии на исходных атомных, поэтому такие электроны не влияют на прочность связи. Взаимное расположение связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей на энергетических диаграммах для соединений элементов 1-го и 2-го периодов приведены на схемах:



Исходя из распределения электронов по молекулярным орбиталям определяют такие характеристики химической связи, как кратность и магнитные свойства. Кратность связи рассчитывается как полуразность чисел электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. По магнитным свойствам соединения делят на парамагнитные и диамагнитные. Парамагнитные соединения имеют неспаренные электроны, в диамагнитных соединениях все электроны спарены. Анализируя энергетические диаграммы, можно сопоставить энергии и длины связей, а также потенциалы ионизации не сильно различающихся по электронному строению соединений.

Пример 1. Чем вызывается различие энергий разрыва связей в молекуле H_2 и в ионе H_2^+ , которые составляют соответственно 432 и 256 кДж/моль? Какова в них кратность связи?

Решение. Энергетические диаграммы H_2 и H_2^+ имеют вид



Связь в молекуле H_2 осуществляется парой электронов с антипараллельными спинами, расположенной на орбитали $\sigma^{\text{св}} 1s$. Для разрыва связи в ионе H_2^+ , осуществляемой на той же орбитали одним электроном, требуется меньшее количество энергии. Кратность связи в молекуле H_2 равна $\frac{2-0}{2} = 1$, а в ионе H_2^+ равна $\frac{1-0}{2} = 0,5$.

Пример 2. Сопоставьте магнитные свойства и кратность связей в молекуле F_2 и в ионе F_2^+ . В каком соединении энергия связи больше? Напишите их электронные формулы.

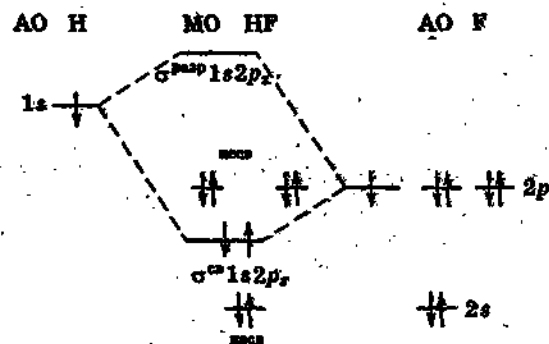
Решение. Воспользуемся схемой, в которой АО атомов фтора для краткости опущены.

Молекулярные орбитали	F_2	F_2^+
$\sigma^{\text{разр}} 2p_z$	—	—
$\pi^{\text{разр}} 2p_y, \pi^{\text{разр}} 2p_x$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow$
$\sigma^{\text{св}} 2p_z$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi^{\text{св}} 2p_y, \pi^{\text{св}} 2p_x$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma^{\text{разр}} 2s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma^{\text{св}} 2s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

Молекула F_2 диамагнитна — неспаренных электронов нет, ион F_2^+ парамагнитен ($i = 1$). Кратность связей равна соответственно $\frac{8-6}{2} = 1$ и $\frac{8-5}{2} = 1,5$. Энергия связи в ионе F_2^+ больше, чем в молекуле F_2 .

Пример 3. Изобразите энергетическую диаграмму атомных орбиталей H и F и молекулярных орбиталей HF. Энергии ионизации атомов H и F соответственно равны 13,6 и 17,4 эВ.

Решение. Энергетическая диаграмма уровней атомных и молекулярных орбиталей имеет следующий вид:



Разность энергий внешних электронов атомов водорода и фтора близка к 4 эВ, что отражается в различном расположении их атомных орбиталей друг относительно друга. Связывающая и раз-

рыхляющая молекулярные орбитали образуются из 1s-орбитали атома H и 2p_x-орбитали атома F. 2s-орбиталь атома F является несвязывающей, так как ее энергия значительно (на 25 эВ) меньше энергии 1s-орбитали атома H. Несвязывающими вследствие иной симметрии являются и орбитали 2p_y и 2p_z.

Задачи

307. Чем объясняется одноатомность молекул инертных газов? Чем вызвана возможность образования частицы Ne_2^+ при сильном возбуждении неона?

308. Как и какие свойства молекул и сложных ионов изменяются при удалении электрона: а) со связывающей МО; б) с разрыхляющей МО?

309. Могут ли существовать молекулы Li_2 и Be_2 и каковы кратности их связей?

310. Сравните кратности связей и магнитные свойства молекулы B_2 и молекулярного иона B_2^+ .

311. Как влияет переход $N_2 \rightarrow N_2^+$ и $O_2 \rightarrow O_2^+$ на кратность и энергию связи образующегося молекулярного иона сравнительно с нейтральной молекулой?

312. Как изменяются кратность и энергия связей в ряду молекул: а) B_2, C_2, N_2 ; б) N_2, O_2, F_2 ; в ряду молекулярных ионов: в) B_2^+, C_2^+, N_2^+ ; г) N_2^+, O_2^+, F_2^+ ?

313. Сравните кратность и энергию связей в ряду частиц: O_2, O_2^-, O_2^{2-} .

314. Составьте энергетическую диаграмму МО частиц NO^+, NO и NO^- и сравните их кратность и энергию связей.

315. Сравните кратность, энергию связей и магнитные свойства частиц CO^+, CO и CO^- .

316. Составьте энергетическую диаграмму АО и МО молекулы LiH . Какие орбитали в ней являются связывающими, а какие — несвязывающими?

5. ТЕРМОХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. ЗАКОН ГЕССА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Тепловые эффекты являются важными характеристиками химических реакций. По их величинам можно судить о том, будет ли в течение реакции некая система нагреваться или охлаждаться и насколько. Тепловой эффект является и существенным вкладом в величину химического сродства, которое позволяет определить возможность тех или иных взаимодействий.

Особое место среди тепловых эффектов занимают теплоты (энтальпии) образования веществ. *Теплотами (энтальпиями) образования* называют тепловые эффекты реакций получения моля данного вещества из простых веществ при стандартных условиях. В табл. 7 Приложения приведены теплоты образования некоторых веществ. Нижний индекс обозначает состояние вещества: (т) — твердое, (ж) — жидкое, (г) — газообразное, (р) — растворенное.

Из закона Гесса — тепловой эффект реакции не зависит от пути ее, т. е. от промежуточных стадий реакции, а зависит лишь от начального и конечного состояний системы — вытекают два практических следствия.

1. Термохимические уравнения вместе с тепловыми эффектами можно складывать или вычитать, умножать или делить их на любые числа.

2. Тепловой эффект реакции ΔH_p° равен разности сумм теплот образования $\Delta H_{обр}^\circ$ ее конечных и начальных продуктов; при этом следует учитывать стехиометрические коэффициенты уравнения реакции:

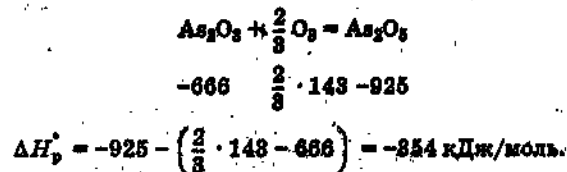
$$\Delta H_p^\circ = \sum \nu_k \Delta H_{обр,k}^\circ - \sum \nu_n \Delta H_{обр,n}^\circ,$$

где ν_k и ν_n — стехиометрические коэффициенты правой и левой частей уравнения реакции, число молей каждого из конечных и начальных веществ; $\Delta H_{обр,k}^\circ$ и $\Delta H_{обр,n}^\circ$ — соответственно их теплоты образования.

По имеющимся в справочниках теплотам образования вещества можно рассчитать тепловой эффект для любого написанного уравнения реакции, а если тепловой эффект реакции известен, то можно рассчитать теплоту образования одного из веществ реакции.

Пример 1. Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления моля оксида мышьяка(III) озном.

Решение. Напишем уравнение реакции. Под каждым из веществ выпишем из табл. 7 Приложения теплоты образования, умноженные на стехиометрические коэффициенты:



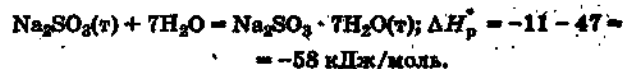
Пример 2. Вычислите теплоту реакции перевода безводного сульфата натрия в $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, если теплоты растворения безводного и семиводного сульфитов натрия соответственно равны -11 и $+47$ кДж/моль.

Решение.



Здесь аq — большое количество воды.

Разность этих двух уравнений и тепловых эффектов будет описывать превращение безводной соли в кристаллогидрат:

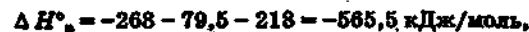
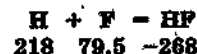


Пример 3. Вычислите теплоту образования этана, если известна теплота его сгорания: $\Delta H_{\text{сгор}}^\circ = -1560$ кДж/моль.

Решение. Напишем уравнение реакции таким образом, чтобы перед формулой этана стехиометрический коэффициент был равен 1:



Пример 4. Вычислите в кДж/моль энергию связи молекул HF.
Решение. Напишем уравнение реакции образования HF из атомов:



В ряде случаев, используя закон Гесса, можно рассчитать тепловые эффекты таких реакций, которые в принципе провести нельзя. Так, при обсуждении поведения веществ в растворах пользуются величинами энергий (теплот) гидратации. *Энергия гидратации* — это энергия, которая выделяется при переходе, например, 1 моль ионов натрия и 1 моль хлорид-ионов из газа в такое большое количество воды, что дальнейшее разбавление не создает теплового эффекта. Для расчета энергии гидратации строят так называемый *цикл Борна — Габера*, в котором отражены различные пути проведения этого перехода. Один путь — это прямой переход газообразных ионов в гидратированное состояние:



Второй путь необходимо построить из таких процессов, тепловые эффекты которых известны. Первый и второй пути создают замкнутый цикл, сумма тепловых эффектов для которого, естественно, равна нулю. В цикле Борна — Габера тепловые эффекты можно изображать стрелками, направление которых соответствует определениям тепловых эффектов. Например, растворение 1 моль хлорида натрия можно описать схемой



Пример 5. Рассчитайте энергию гидратации 1 моль ионов Na^+ и 1 моль ионов Cl^- .

Решение. Для того чтобы найти тепловой эффект реакции



построим цикл Борна — Габера, в котором отобразим теплоту гидратации и другой путь от $\text{Na}^+(\text{г})$ и $\text{Cl}^-(\text{г})$ до $\text{Na}^+(\text{р})$ и $\text{Cl}^-(\text{р})$. Все константы выражены в кДж/моль.

$\text{Na}^+(\text{r}) + \text{Cl}^-(\text{r})$		
$\text{Na}^+(\text{r}) + \text{Cl}^-(\text{r})$	$\uparrow$	$\Delta H_{\text{см}}^{\circ} = -348$
$\text{Na}(\text{r}) + \text{Cl}^-(\text{r})$	$\uparrow$	$\Delta H_{\text{см}}^{\circ} = -496$
$\text{Na}(\text{r}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{r})$	$\uparrow$	$\frac{1}{2} \Delta H_{\text{дисс}}^{\circ} = -122$
$\text{Na}(\text{r}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{r})$	$\uparrow$	$\Delta H_{\text{ат}}^{\circ} = -108$
$\text{NaCl}(\text{r})$	$\downarrow$	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = -411$
$\text{Na}^+(\text{p}) + \text{Cl}^-(\text{p})$	$\downarrow$	$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} = -4$

$\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$

Выбираем направление перечисления тепловых эффектов по часовой стрелке и составляем сумму:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} - \Delta H_{\text{раств}}^{\circ} - \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} + \Delta H_{\text{ат}}^{\circ} + \\ + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дисс}}^{\circ} + \Delta H_{\text{см}}^{\circ} + \Delta H_{\text{см}}^{\circ} = 0, \\ \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} - \Delta H_{\text{раств}}^{\circ} + \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ат}}^{\circ} - \\ - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дисс}}^{\circ} - \Delta H_{\text{см}}^{\circ} - \Delta H_{\text{см}}^{\circ} = \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} = 4 - 411 - 108 + 348 - 496 - 122 = -785 \text{ кДж/моль.}$$

Задачи

317. Вычислите ΔH° реакций:

- $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$
- $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 3\text{MgO} + 2\text{B}$
- $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + \text{Si}$
- $\text{ZnO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Zn}$
- $\text{MnO}_2 + 2\text{C} = 2\text{CO} + \text{Mn}$
- $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$
- $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = 4\text{CO}_2 + \text{S}_2(\text{r})$
- $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$
- $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 4\text{HCl} + \text{O}_2$



318. Теплоты растворения SrCl_2 и $\text{SrCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ составляют соответственно $-47,7$ и $31,0$ кДж/моль. Вычислите изменение энтальпии реакции



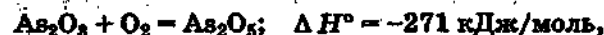
319. Теплота растворения CuSO_4 составляет $66,1$ кДж/моль, а теплота перевода CuSO_4 в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна $-78,8$ кДж/моль. Вычислите теплоту растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

320. Теплота сгорания метана $\Delta H_{\text{сг}}^{\circ} = -890$ кДж/моль. Вычислите теплотворную способность метана (в кДж/м³) и теплоту его образования.

321. Сколько теплоты выделится при сжигании 38 г сероуглерода?

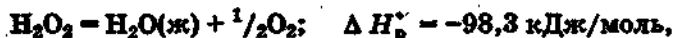
322. Вычислите теплоту перехода графита в алмаз, если при образовании моля CO_2 из графита выделяется $393,5$ кДж/моль, а из алмаза — $395,4$ кДж/моль.

323. Исходя из теплот реакций окисления As_2O_3 кислородом и озоном



вычислите теплоту образования озона из молекулярного кислорода.

324. Исходя из теплоты образования воды (ж) и теплового эффекта реакции



вычислите теплоту образования H_2O_2 .

325. Энергии диссоциации H_2 и Cl_2 соответственно составляют 436 и 243 кДж/моль. Вычислите атомарную теплоту образования HCl и энергию связи HCl .

326. Вычислите теплоту образования C_2H_6 , если известно, что при сгорании 11 г его выделилось 552 кДж.

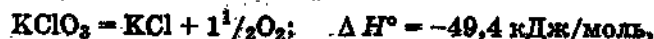
327. Исходя из теплот диссоциации H_2 и O_2 , равных соответственно 436 и 495 кДж/моль, вычислите атомарную теплоту образования воды (г) и среднюю энергию связи $H-O$.

328. Вычислите теплоту сгорания этилена C_2H_4 , если известно, что теплота его образования 52,3 кДж/моль. Каков тепловой эффект сгорания 10 л C_2H_4 (27 °C и 98,64 кПа)?

329. Вычислите теплоту образования карбида кальция CaC_2 , исходя из теплового эффекта реакции



330. Исходя из реакций



вычислите ΔH° реакции



331. При сгорании одного литра ацетилен (0 °C и 101,3 кПа) выделяется 58,2 кДж. Вычислите ΔH° сгорания ацетилена.

332. Теплоты сгорания этана C_2H_6 и этилена C_2H_4 соответственно составляют -1560 и -1411 кДж/моль. Вычислите ΔH° реакции гидрирования этилена



333. Теплоты сгорания бензола (г) и ацетилен (г) соответственно составляют -3268 и -1301 кДж/моль. Вычислите ΔH° реакции $3C_2H_2 = C_6H_6$.

334. Теплота сгорания этилового спирта составляет -1409 кДж/моль. Вычислите ΔH° реакции



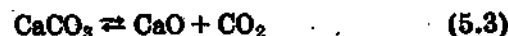
335. Рассчитайте энергию гидратации иодида цезия: $\Delta H^\circ_{\text{гидрат}} CsI = -35 \text{ кДж/моль}$.

336. Рассчитайте энергию гидратации хлорида бария: $\Delta H^\circ_{\text{гидрат}} BaCl_2 = -10,5 \text{ кДж/моль}$.

337. Энергии диссоциации молекул N_2 и H_2 соответственно равны 946 и 436 кДж/моль. Вычислите атомарную теплоту образования аммиака и среднюю энергию связи $N-H$.

5.2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Многие химические реакции и процессы обратимы, например:



Первые два процесса заметно обратимы при обычных условиях, и это можно наблюдать, так как газообразный диоксид азота окрашен в бурый цвет, а газообразный тетраоксид диазота бесцветен; превращения же жидкой воды в газообразную и наоборот происходят вокруг нас. Третий процесс заметно обратим при повышенной температуре.

Необратимой является, например, реакция разложения дихромата аммония



Для обратимых процессов в одних случаях практически мгновенно, в других случаях через некоторое время наступает состояние равновесия. В состоянии равновесия концентрации составных частей системы во времени не изменяются. Но равновесия являются динамическими, т. е. реакции не прекращаются, поэтому в равновесных процессах возможны смещения при внешних воздействиях.

В состоянии равновесия между равновесными концентрациями системы устанавливаются постоянные соотношения, количественно характеризующиеся константами равновесия. В выражении константы равновесия в числителе записывается произведение равновесных

концентраций (или давлений) компонентов правой части уравнения реакции, а в знаменателе — произведение равновесных концентраций (или давлений) левой части уравнения реакции. Все равновесные концентрации (и давления) записываются в степенях стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

В выражениях констант равновесия не отражаются такие компоненты, концентрации которых в процессе реакции не изменяются, — это твердые и иногда жидкие вещества.

Пример 1. Напишите выражения констант равновесия для вышеприведенных реакций и процессов (5.1)–(5.3).

Решение. В соответствии с вышесказанным выражения константы равновесия можно записать в виде:

$$K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}; K = [H_2O(g)]; K = [CO_2],$$

где $[N_2O_4]$, $[NO_2]$, $[H_2O(g)]$, $[CO_2]$ — равновесные концентрации, а K — константа равновесия, зависящая от природы реагирующих веществ и температуры и не зависящая от концентраций*.

Из примера 1 видно, что равновесная концентрация газообразной воды над жидкой есть величина постоянная (при постоянной температуре). Следует иметь в виду, что концентрация $H_2O(g)$ будет оставаться постоянной до тех пор, пока существует равновесие. Если объем над жидкой водой сделать таким большим, что вся вода испарится, то равновесия не будет; в этих условиях концентрация газообразной воды может быть любой величиной; не превышающей равновесную**.

Состояние равновесия системы при данной температуре не зависит от того, как создается система. Можно в некоторый сосуд налить воды и закрыть его. И можно в закрытый сосуд накачать насосом пары воды — в обоих случаях в сосуде образуется вода и концентрация газообразной воды над жидкой будет одинаковой.

* Квадратные скобки обозначают не только равновесные концентрации, но и существующие, например, в растворах сильных электролитов.

** Концентрация газообразной воды может превышать равновесную и в отсутствие жидкой воды, если образуется пересыщенный пар.

Равновесные концентрации системы связаны друг с другом константой равновесия и, как правило, уравнением реакции. Если известны равновесные концентрации, то константы равновесия могут быть рассчитаны. И наоборот, если известна константа равновесия и исходные концентрации составных частей системы, то могут быть рассчитаны равновесные концентрации.

Пример 2. Вычислите равновесные концентрации водорода и иода, если известно, что их исходные концентрации c_{H_2} и c_{I_2} составляли 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI равна 0,03 моль/л. Вычислите константу равновесия.

Решение. Из уравнения реакции



видно, что на образование 0,03 моль/л HI расходуется 0,015 моль/л водорода и столько же иода; следовательно, их равновесные концентрации равны и составляют $0,02 - 0,015 = 0,005$ моль/л, а константа равновесия

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{0,03^2}{0,005^2} = 36.$$

Пример 3. В системе $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ (при 625 K) $[Cl_2] = 0,3$ моль/л; $[CO] = 0,2$ моль/л и $[COCl_2] = 1,2$ моль/л. Вычислите константу равновесия системы и начальные концентрации хлора c_{Cl_2} и оксида углерода(II) c_{CO} .

Решение. Константа равновесия

$$K = \frac{[COCl_2]}{[Cl_2][CO]} = \frac{1,2}{0,3 \cdot 0,2} = 20.$$

Из уравнения реакции видно, что для образования 1,2 моль/л $COCl_2$ расходуется по 1,2 моль/л Cl_2 и CO. Следовательно, исходная концентрация хлора $c_{Cl_2} = 0,3 + 1,2 = 1,5$ моль/л, а оксида углерода(II) $c_{CO} = 0,2 + 1,2 = 1,4$ моль/л.

Пример 4. Константа равновесия системы



при некоторой температуре равна 40. Определите, сколько процентов водорода и иода перейдет в HI, если исходные концентрации этих веществ составляют $c_{H_2} = 0,01$ моль/л, $c_{I_2} = 0,03$ моль/л.

Решение. Выразим равновесные концентрации веществ через исходные и уменьшение концентраций водорода и вода к моменту наступления равновесия. Обозначим уменьшение концентрации водорода и вода через x . Следовательно, равновесные концентрации составят $[I_2] = (0,01 - x)$ моль/л, $[H_2] = (0,03 - x)$ моль/л, $[HI] = 2x$ моль/л.

Для вычисления x подставим числовые значения равновесных концентраций в выражение константы равновесия:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,01 - x)(0,03 - x)} = 49.$$

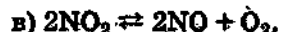
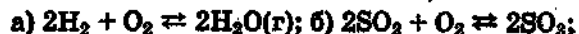
Уравнение имеет два корня: $x_1 = 0,0349$ моль/л и $x_2 = 0,0096$ моль/л. Из двух значений x следует выбрать то, которое отвечает условию задачи. Исходная концентрация вода равна 0,01 моль/л. Следовательно, уменьшение концентрации вода не может быть больше 0,01 моль/л и решением задачи будет $x_2 = 0,0096$ моль/л.

Таким образом, из 0,01 моль/л вода и 0,03 моль/л водорода прореагировало по 0,0096 моль/л, что составляет соответственно для вода и водорода

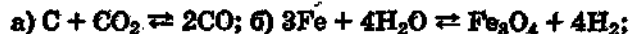
$$\frac{0,0096 \cdot 100}{0,01} = 96\%; \quad \frac{0,0096 \cdot 100}{0,03} = 32\%.$$

Задачи

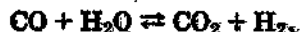
338. Составьте выражения констант для следующих гомогенных систем:



339. Напишите выражения констант равновесия для следующих гетерогенных систем:



340. Исходные концентрации оксида углерода(II) и паров воды равны и составляют 0,03 моль/л. Вычислите равновесные концентрации CO , H_2O и H_2 в системе



если равновесная концентрация CO_2 оказалась равной 0,01 моль/л. Вычислите константу равновесия.

341. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе



составляли соответственно $[SO_2] = 0,04$ моль/л, $[O_2] = 0,06$ моль/л, $[SO_3] = 0,02$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации оксида серы(IV) и кислорода.

342. Вычислите константу равновесия системы



если при некоторой температуре равновесные концентрации оксида углерода(II) и хлора равны и составляют 0,001 моль/л, а $[COCl_2] = 4,65 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

343. Исходные концентрации оксида азота(II) и хлора в системе



составляют соответственно 0,5 моль/л и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% оксида азота(II).

344. Вычислите константу равновесия системы



если в состоянии равновесия концентрация аммиака составляет 0,4 моль/л, азота 0,03 моль/л, а водорода 0,10 моль/л.

345. Вычислите процент разложения молекулярного хлора на атомы, если константа равновесия составляет $4,2 \cdot 10^{-4}$, а исходная концентрация хлора 0,04 моль/л.

346. Определите равновесную концентрацию водорода в системе $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$, если исходная концентрация HI составляла 0,05 моль/л, а константа равновесия $K = 0,02$.

347. Константа равновесия системы $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ равна при некоторой температуре $2 \cdot 10^{-2}$. Вычислите степень термической диссоциации HI .

348. Сколько молей HI образуется в системе:



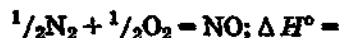
из 1 моль I_2 и 2 моль H_2 , если константа равновесия системы равна 50?

349. Сколько молей H_2 необходимо ввести на каждый моль I_2 , чтобы в образовавшейся системе (см. задачу 348) 50% иода превратилось в HI?

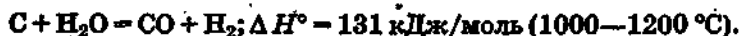
5.3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА И РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

В процессе изучения химических реакций в XVIII—XIX вв. было установлено, что они сопровождаются тепловыми эффектами — многие реакции протекают с выделением тепла (*экзотермические реакции*), некоторые — с поглощением тепла (*эндотермические реакции*). Датский химик Х. Томсен сделал вывод (1854 г.), что количество теплоты, выделившееся в реакции, является мерой химического сродства*, а французский химик М. Бертло добавил к этому (1867 г.), что без участия извне протекают реакции только с выделением теплоты.

Такой вывод представлялся вначале весьма убедительным. В самом деле, сгорает с выделением теплоты уголь, сгорает водород, «горит» с выделением теплоты смесь алюминия и иода. Но с сильным охлаждением, т. е. с поглощением теплоты, происходит растворение роданида аммония или нитрата аммония. Эндотермическими являются такие реакции:



$$= 90,4 \text{ кДж/моль (3000 }^\circ\text{C и выше),}$$



Здесь в скобках указаны интервалы температур, благоприятные для протекания реакций.

* В настоящее время химическое сродство определяют по изменению свободной энергии Гиббса. Химическое сродство по величине равно, а по знаку противоположно свободной энергии Гиббса.

Стандартная свободная энергия Гиббса ΔG° зависит от изменения энтальпии ΔH° и изменения энтропии ΔS° реакции.

Энтропия — это свойство вещества, оказывающее наряду с энтальпией влияние на течение химических реакций. С одной стороны, энтропию принято рассматривать как свойство, обуславливающее возможность существования равновесия. С другой стороны, изменение энтропии в химической реакции, в которой исходные и конечные вещества взяты в стандартных состояниях, входит в величину свободной энергии Гиббса, т. е. определяет химическое сродство.

Энтропию вещества рассчитывают, суммируя отношения приращений теплосодержания 1 моль вещества при нагревании к абсолютной температуре, и обозначают символом S° . Энтропию выражают в энтропийных единицах: э.е. = 1 Дж/(моль · К). Изменение энтропии в ходе процесса определяют как разность суммы энтропии продуктов реакции и суммы энтропии исходных веществ.

Большие значения (величины) энтропии соответствуют более сложным веществам и менее упорядоченным состояниям. Так, энтропия моля CO_2 превышает энтропию моля CO на 16 э.е., а энтропия моля COS больше энтропии CO_2 на 17,9 э.е. При переходе жидкой воды в газообразную энтропия моля воды увеличивается на 118,6 э.е., а при переходе жидкого брома в газообразный — на 93 э.е. Более упорядоченной структуре алмаза соответствует энтропия на 2,35 э.е. меньшая, чем у графита.

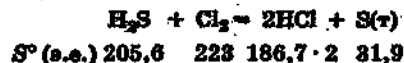
Реакции, сопровождающиеся увеличением объема газообразных продуктов, характеризуются значительным увеличением энтропии, и наоборот.

Пример 1. Вычислите изменение энтропии ΔS° в реакциях:



Решение. Для удобства под формулой каждого вещества напишем значение S° , умноженное на стехиометрический коэффициент уравнения реакции:

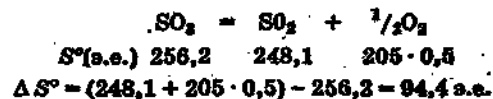
Для реакции а):



Из суммы энтропий продуктов вычтем сумму энтропий исходных веществ:

$$\Delta S^\circ = (186,7 \cdot 2 + 31,9) - (205,6 + 223) = -23,3 \text{ в.е.}$$

Подобным образом для реакции б)

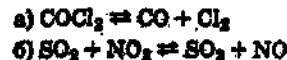


Зависимость между стандартной свободной энергией Гиббса (ΔG°) реакции, изменением теплоемкости (ΔH°) и энтропии (ΔS°) определяется выражением

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ. \quad (5.4)$$

Рассчитать ΔG° можно двумя способами. В таблицах Приложения приведены свободные энергии образования веществ при стандартных условиях. По этим величинам можно рассчитать изменение свободной энергии реакции при стандартных условиях, вычитая из суммы стандартных свободных энергий образования конечных веществ сумму стандартных энергий образования исходных веществ.

Пример 2. Пользуясь значениями ΔG° образования отдельных соединений, вычислите ΔG° реакций:



Определите, в каком направлении будут протекать реакции, если все вещества взяты в стандартном состоянии (в данном случае все вещества — газы, при 101,3 кПа и 25 °C).

* В учебной литературе часто описывается применение величин ΔG . Однако, для того чтобы получить величину ΔG , необходимо систему задавать с помощью концентраций и исходных веществ, и продуктов реакции. Тогда если $\Delta G < 0$, то исходные вещества переходят в продукты, если $\Delta G > 0$, то продукты — в исходные, если $\Delta G = 0$, то случайно выбраны равновесные концентрации и исходных веществ, и продуктов. Однако в практической химии вопросы ставят по-другому: будет ли кислород окислять, например, медь? В этом случае применять ΔG нельзя, так как если считать, что концентрации продуктов равны нулю, то ΔG всегда будет равно $-\infty$.

Решение.

$$\text{а) } \Delta G^\circ = (\Delta G^\circ_{\text{CO}} + \Delta G^\circ_{\text{Cl}_2}) - \Delta G^\circ_{\text{COCl}_2} =$$

$$= (-137,2 + 0) + 210,4 = 73,2 \text{ кДж/моль.}$$

$\Delta G^\circ > 0$; следовательно, из CO и Cl_2 будет образовываться COCl_2 .

$$\text{б) } \Delta G^\circ = (\Delta G^\circ_{\text{SO}_2} + \Delta G^\circ_{\text{NO}}) - (\Delta G^\circ_{\text{SO}_3} + \Delta G^\circ_{\text{NO}_2}) =$$

$$= (-370,4 + 86,6) - (-300,4 + 51,8) = -35,2 \text{ кДж/моль.}$$

Здесь $\Delta G^\circ < 0$, что свидетельствует о том, что из SO_2 и NO_2 будут образовываться SO_3 и NO .

Величину ΔG° можно рассчитать и по приведенным в справочных таблицах энтальпиям образования и энтропиям веществ. При этом, применяя формулу (5.4) и исходя из упрощающего предположения, что ΔH° и ΔS° не зависят от температуры (а они, если в температурном интервале нет переходов из одного агрегатного состояния в другое, изменяются не очень сильно), можно рассчитать ΔG° при различных температурах (ΔG°_T)*.

Пример 3. Пользуясь значениями ΔH° и S° , вычислите ΔG° реакций:



Сравните с данными табл. 7 Приложения.

Решение. а) Из выражения (5.4) вытекает, что ΔG° отличается от ΔH° на величину $T \Delta S^\circ$, а в стандартных условиях — на величину $298 \Delta S^\circ$:

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{CO}_2} - (S^\circ_{\text{C}} + S^\circ_{\text{O}_2}) = 213,6 - (5,73 + 205,0) =$$

$$= 2,87 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} = 2,87 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\text{откуда } \Delta G^\circ = -393,5 - 298 \cdot 2,87 \cdot 10^{-3} = -394,3 \text{ кДж/моль.}$$

То же для реакции б):

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{NaCl}} - (S^\circ_{\text{Na}} + 0,5 S^\circ_{\text{Cl}_2}) = 72,36 - (51,4 + 0,5 \cdot 223) =$$

$$= -90,54 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta G^\circ = -410,9 - 298 \cdot (-90,54 \cdot 10^{-3}) = -383,9 \text{ кДж/моль.}$$

* Величины ΔG°_T (с верхним индексом $^\circ$) по своему назначению служат для расчета константы равновесия. Поэтому можно написать $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_T$.

Характеризовать химические реакции с помощью ΔG° можно двумя способами. Во-первых, по знаку ΔG° можно судить о том, будут ли вещества, записанные в левой части уравнения реакции, переходить в вещества, записанные в правой части ($\Delta G^\circ < 0$), или наоборот ($\Delta G^\circ > 0$) в тех случаях, если все участники реакции взяты в стандартных состояниях. Но для неорганической химии такая постановка вопроса необычна. Во-вторых, по величине ΔG° можно рассчитать константу равновесия K из соотношения

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K; K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Описывая реакции с помощью ΔG° , мы описываем равновесные системы.

Пример 4. Рассчитайте константы равновесия для реакций:

- а) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ (при 25°C),
б) $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ (при 100°C).

Решение.

а) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$

$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$, кДж/моль	-110,5 · 2	0	-393,5 · 2
S° , Дж/(моль · К)	197,4 · 2	205	213,6 · 2

$$\Delta H^\circ = -393,5 \cdot 2 - (-110,5 \cdot 2) = -566 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S^\circ = 213,6 \cdot 2 - (197,4 \cdot 2 + 205) = -172,6 \text{ Дж/(моль · К),}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -566 \cdot 1000 + 172,6 \cdot 298 =$$

$$= -514 \cdot 600 \text{ Дж/моль,}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{514 \cdot 600}{8,31 \cdot 298}} = 1,7 \cdot 10^{90}.$$

б) $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$

$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$, кДж/моль	-223	-110,5	0
S° , Дж/(моль · К)	289,2	197,4	213

$$\Delta H^\circ = -110,5 - (-223) = 112,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S^\circ = 223 + 197,4 - 289,2 = 131,2 \text{ Дж/(моль · К),}$$

$$\Delta G^\circ = 112 \cdot 500 - 131,2 \cdot 373 = 63 \cdot 600 \text{ Дж/моль,}$$

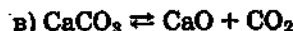
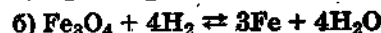
$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-63 \cdot 600}{8,31 \cdot 373}} = 1,2 \cdot 10^{-9}.$$

Отрицательной, большой по абсолютной величине свободной энергии соответствует большая константа равновесия.

Большой положительной величине ΔG° соответствует малая константа равновесия.

Константы равновесия могут быть выражены через давления или концентрации*, причем в выражении константы равновесия в числителе записывают давления или концентрации продуктов реакции, а в знаменателе — исходных веществ — все в степенях стехиометрических коэффициентов. Те компоненты реакции (твердые и иногда чистые жидкие вещества), концентрации которых не могут изменяться, в выражения констант равновесия не включают. Если константа равновесия рассчитана из величины ΔG° , то газообразные вещества в выражении константы равновесия должны быть представлены в виде давлений (атм).

Пример 5. Напишите выражение констант равновесия для следующих химических реакций:



Решение. В соответствии с вышесказанным константы равновесия выражаются следующим образом:

$$\text{а) } K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}; \quad \text{б) } K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}{P_{\text{H}_2}^4}; \quad \text{в) } K = P_{\text{CO}_2};$$

$$\text{г) } K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

* Константы равновесия выражаются через летучести (для газов) и активности (для растворенных веществ). Летучесть (величина безразмерная) представляет собой отношение давления данного газа к давлению идеального газа при стандартных условиях, т. е. к 101,3 кПа. Численно летучесть близка к давлению, измеренному в атмосферах. Активность (величина безразмерная) в первом приближении численно равна концентрации, выраженной в моль/л.

Формулы молекул или ионов, заключенные в квадратные скобки, обозначают равновесные концентрации. Переход от концентрации газа к давлению (атм) можно произвести по формуле Клапейрона—Менделеева (2.2):

$$pV = nRT; \quad p = \frac{n}{V} RT,$$

где n/V — концентрация, моль/м³; $n/(1000V) = c$ — концентрация, моль/л; тогда

$$p = 1000 cRT \text{ (Па)}, \quad p = c \frac{RT}{101,3} \text{ (атм)}.$$

Обозначим $RT/101,3 = p_T$ (заметим, что при $T = 273 \text{ K}$ (0°C) $p_T = 22,5 \text{ атм}$, а при $T = 298 \text{ K}$ (25°C) $p_T = 24,5 \text{ атм}$ — такие давления будут оказывать газы при концентрации 1 моль/л), тогда

$$p = c p_T. \quad (5.5)$$

Пример 6. Константу равновесия для реакции а) примера 5 выразите через равновесные концентрации:

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

Решение. В константе равновесия, выраженной через давления, заменим давления на концентрации с помощью соотношения (5.5):

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{(p_T \cdot [\text{NH}_3])^2}{p_T \cdot [\text{N}_2] \cdot p_T^3 \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{1}{p_T^2} \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3},$$

$$K_c = K p_T^2.$$

С помощью констант равновесия можно рассчитывать равновесные концентрации в системах. Выражение константы равновесия содержит несколько равновесных концентраций. Поэтому математически задача может быть решена только с помощью составления такого числа дополнительных уравнений, чтобы число неизвестных не превышало числа уравнений. Дополнительные уравнения составляют на основании уравнений реакций. Однако более просто, а в отношении параллельных реакций и единственно возможно, состав-

лять дополнительные уравнения на основании законов сохранения. Так, химическая реакция — это такая реакция, в которой не изменяется число атомов каждого элемента.

Пример 7. Составьте уравнения, отражающие законы сохранения атомов, для реакции



Решение. Пусть система задана через начальные исходные концентрации азота c_{N_2} , водорода c_{H_2} . Введенный в систему азот будет находиться в форме непрореагировавшего молекулярного азота N_2 и аммиака. Составим уравнение относительно числа атомов азота в единицах моль/л. Введено c_{N_2} моль/л азота, в нем содержится $2c_{\text{N}_2}$ моль/л атомов азота. В системе установится равновесная концентрация непрореагировавшего азота $[\text{N}_2]$ моль/л, которая будет содержать $2[\text{N}_2]$ моль/л атомов азота. Образуется $[\text{NH}_3]$ моль/л аммиака, в котором будет содержаться $[\text{NH}_3]$ моль/л атомов азота. Следовательно, можно составить равенство

$$2c_{\text{N}_2} = 2[\text{N}_2] + [\text{NH}_3]$$

Аналогично составляется уравнение по числу атомов водорода (моль/л):

$$2c_{\text{H}_2} = 2[\text{H}_2] + 3[\text{NH}_3]$$

Полученные два уравнения наряду с выражением константы

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

образуют систему трех уравнений с тремя неизвестными.

Пример 8. Рассчитайте равновесные концентрации в системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, если исходные концентрации $c_{\text{N}_2} = 1$ моль/л, $c_{\text{H}_2} = 0,1$ моль/л, температура 25°C .

Решение. Рассчитаем ΔG° и K_c .



$$\Delta G_{\text{собр}}^\circ, \text{ кДж/моль} \quad 0 \quad 0 \quad -16,6 \cdot 2$$

$$\Delta G^\circ = -33,2 \text{ кДж/моль}$$

$$K = e^{\frac{83200}{8,31 \cdot 298}} = 6,6 \cdot 10^5 = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}},$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = K \left[\frac{RT}{101,8} \right]^2 =$$

$$= 6,6 \cdot 10^5 \left[\frac{8,31 \cdot 298}{101,8} \right]^2 = 4 \cdot 10^3. \quad (5.6)$$

Для облегчения вычислений при решении задач такого типа удобно в качестве искомой неизвестной величины выбрать самую малую — ее легче вычислить, а пренебрегая ею в качестве слагаемой и вычитаемой, можно получить более простые уравнения. Судя по величине K_c ($K_c \gg 1$), малая величина находится в знаменателе, а сопоставляя $c_{\text{N}_2} = 1$ моль/л и $c_{\text{H}_2} = 0,1$ моль/л и уравнение реакции, приходим к выводу, что самой малой равновесной концентрацией будет $[\text{H}_2]$.

Из баланса по числу атомов водорода находим

$$2c_{\text{H}_2} = 2[\text{H}_2] + 3[\text{NH}_3]; \quad [\text{NH}_3] = \frac{2(c_{\text{H}_2} - [\text{H}_2])}{3}. \quad (5.7)$$

Из баланса по числу атомов азота находим

$$2c_{\text{N}_2} = 2[\text{N}_2] + [\text{NH}_3];$$

$$[\text{N}_2] = c_{\text{N}_2} - \frac{c_{\text{H}_2} - [\text{H}_2]}{3} = \frac{3c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2} + [\text{H}_2]}{3} \quad (5.8)$$

1) Подставим найденные величины в выражение K_c :

$$4 \cdot 10^3 = \frac{2^2(c_{\text{H}_2} - [\text{H}_2])^2}{3^2(3c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2} + [\text{H}_2])[\text{H}_2]^3}. \quad (5.9)$$

Поскольку $[\text{H}_2]$ — малая величина, это выражение можно упростить:

$$4 \cdot 10^3 \approx \frac{4c_{\text{H}_2}^2}{3(3c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2})[\text{H}_2]^3},$$

$$[\text{H}_2] = \sqrt[3]{\frac{4c_{\text{H}_2}^2}{3(3c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2})4 \cdot 10^3}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 0,1^2}{3(3 - 0,1)4 \cdot 10^3}} =$$

$$= 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$[\text{H}_2]$ действительно мала по сравнению с c_{H_2} и тем более с c_{N_2} :

$$[\text{NH}_3] = \frac{2(0,1 - 2,26 \cdot 10^{-4})}{3} = 0,067 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{3 \cdot 1 - 0,1 + 2,26 \cdot 10^{-4}}{3} = 0,967 \text{ моль/л.}$$

Следует иметь в виду, что этот расчет является теоретическим, так как при комнатной температуре из водорода и азота аммиак не образуется. Эффективный при комнатной температуре катализатор синтеза аммиака еще не найден.

Пример 9. Рассчитайте равновесные концентрации в системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при температуре 450 °С, если исходные концентрации равны: а) $c_{\text{N}_2} = 1$ моль/л, $c_{\text{H}_2} = 1$ моль/л; б) $c_{\text{N}_2} = 10$ моль/л; $c_{\text{H}_2} = 10$ моль/л.

Решение. Принимая, что ΔH° и ΔS° реакции не зависят от температуры, рассчитаем $\Delta G_{723\text{K}}^\circ$:

$$\begin{array}{rcccl} \text{N}_2 + 3\text{H}_2 & \rightleftharpoons & 2\text{NH}_3 & & \\ \Delta H^\circ, \text{ кДж/моль} & 0 & 0 & -46,2 \cdot 2 & \\ S^\circ, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} & 192 & 131 \cdot 3 & 192 \cdot 2 & \\ \Delta H^\circ, & - & 92400 \text{ Дж/моль,} & & \end{array}$$

$$\Delta S^\circ = 192 \cdot 2 - 131 \cdot 3 - 192 = -201 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G^\circ = -92400 + 201 \cdot 723 = 52900 \text{ Дж/моль,}$$

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = e^{\frac{-52900}{8,31 \cdot 723}} = 1,5 \cdot 10^{-4},$$

$$K_c = 1,5 \cdot 10^{-4} \left[\frac{RT}{101,8} \right]^2 = 1,5 \cdot 10^{-4} \left[\frac{8,31 \cdot 723}{101,8} \right]^2 = 0,53.$$

При величине константы, близкой к 1, решение задачи без программируемой вычислительной техники чрезмерно трудоемко.

Решаем задачу с помощью Mathcad'a.

а) Перепишем уравнение (5.9), $K_c = 0,53$, подставив вместо c_{N_2} и c_{H_2} величины, равные 1:

$$0,53 = \frac{2^2 \cdot (1-x)^2}{3 \cdot (3 \cdot 1 - 1+x) \cdot x^3} \quad (5.9 \text{ а})$$

И составим уравнение для решения с помощью Mathcad'a:

$$f(x) = 0,53 - \frac{4 \cdot (1-x)^2}{3(8 \cdot 1 - 1 + x) \cdot x^3} \quad (5.9 б)$$

(С техникой решения уравнения следует познакомиться либо по руководству к Mathcad'у, либо на кафедре информатики.)

Из решения уравнения (5.9 б) получаем $[H_2] = 0,568$ моль/л. Откуда $[NH_3] = 0,288$ моль/л; $[N_2] = 0,856$ моль/л.

б) В формуле (5.9 б) вместо исходных концентраций, равных 1 (моль/л), подставляем 10 (моль/л). Получаем новое решение $[H_2] = 1,95$ моль/л; $[NH_3] = 5,36$ моль/л; $[N_2] = 7,32$ моль/л.

Из вышесказанного видно, что в общем случае применение свободной энергии Гиббса для описания химических реакций представляет довольно трудоемкую задачу. Ориентировочно можно считать, что реакция идет количественно, если $K > 10^3$, и практически не идет, если $K < 10^{-3}$. При стандартной температуре $K > 10^3$ соответствует $\Delta G^\circ < -20$ кДж/моль и $K < 10^{-3}$, если $\Delta G^\circ > 20$ кДж/моль.

Задачи

350. Вычислите изменение энтропии в реакциях:

- а) $H_2O(ж) + O_2 \rightleftharpoons H_2O_2(ж) + O_2$
- б) $CH_4 + 3CO_2 \rightleftharpoons 4CO + 2H_2O(г)$
- в) $C + H_2O(г) \rightleftharpoons CO + H_2$
- г) $Br_2(г) \rightleftharpoons 2Br(г)$

351. Вычислите ΔG° образования CH_4 , C_2H_4 и NH_3 , исходя из значений $\Delta H_{\text{сж}}$ и изменения энтропии ΔS° . Полученные величины сравните с данными, приведенными в таблице.

352. Вычислите ΔG° следующих реакций и определите, в каком направлении они будут протекать, если все вещества взяты при стандартных условиях:

- а) $2N_2O + O_2 \rightleftharpoons 4NO$
- б) $N_2O + NO \rightleftharpoons NO_2 + N_2$
- в) $N_2O + NO_2 \rightleftharpoons 3NO$

- г) $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O(г)$
- д) $H_2 + Se(г) \rightleftharpoons H_2Se(г)$
- е) $2HF + O_2 \rightleftharpoons H_2O(г) + F_2 + O_2$
- ж) $O_3 + H_2O_2(ж) \rightleftharpoons 2O_2 + H_2O(ж)$
- з) $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$
- и) $MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$
- к) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$
- л) $F_2 \rightleftharpoons 2F$
- м) $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$
- н) $I_2(г) \rightleftharpoons 2I(г)$

353. Какие из перечисленных оксидов можно восстановить водородом: а) Li_2O ; б) CuO ; в) MnO ; г) PbO ?

354. В приведенных ниже реакциях под символами ионов в растворе кристаллических солей указаны их ΔG° образования в кДж/моль. Вычислите ΔG° образования соли из ионов и определите, в каком случае произойдет образование кристаллической соли, а в каком будет преобладать переход соли в раствор в виде ионов:

- а) $Ag^+(p) + F^-(p) = AgF(к)$
77,11 -276,5 -186,6
- б) $Ag^+(p) + Cl^-(p) = AgCl(к)$
77,11 -131,17 -109,6
- в) $Mg^{2+}(p) + SO_4^{2-}(p) = MgSO_4(к)$
-456,0 -743 -1171,5
- г) $Ba^{2+}(p) + SO_4^{2-}(p) = BaSO_4(к)$
-560,7 -743 -1351,4
- д) $Ca^{2+}(p) + 2F^-(p) = CaF_2(к)$
-553,0 -276,5 -1164,0
- е) $Ca^{2+}(p) + 2Cl^-(p) = CaCl_2(к)$
-553,0 -131,17 -750,2

355. Вычислите равновесные концентрации в системе $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$, если исходные концентрации NO и O_2 соответственно равны 0,01 и 0,005 моль/л.

356. Вычислите долю NO_2 , превратившегося в N_2O_4 , в системе $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ при 40°C , если исходные концентрации NO_2 равны: а) 10^{-4} моль/л; б) 1 моль/л.

357*. Вычислите равновесные концентрации в системе $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2$ при 300°C , если $c_{\text{HCl}} = 0,03$ моль/л, $c_{\text{O}_2} = 0,01$ моль/л.

358. Вычислите равновесную концентрацию $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ в закрытом сосуде, содержащем SnO и водород (начальная концентрация водорода 0,02 моль/л) при 400°C .

6. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ

6.1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Применяя химическую термодинамику к описанию реакции, можно достаточно точно и просто рассчитать равновесные концентрации. Однако связи между термодинамическими характеристиками систем и временем установления равновесия, как правило, не существует.

Время установления равновесия (или время практического завершения реакции) зависит от скорости реакции.

Скоростью реакции называется изменение концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени. Скорость реакции измеряется в моль/(л · с) или моль/(л · ч) и т. п.

Например, при взаимодействии водорода с парами иода



можно определить концентрацию паров иода в начале некоторого отрезка времени t^* , обозначив ее c_1 (моль/л), и в конце его — c_2 (моль/л). Иод в течение реакции расходуется; следовательно, $c_1 > c_2$. Скорость реакции v (моль · л⁻¹ · с⁻¹) можно найти из соотношения

$$v = \frac{c_1 - c_2}{t}$$

Скорость реакции может быть найдена не только по убыли концентрации одного из исходных веществ, например иода или водорода, но и по увеличению концентрации продукта реакции — иодоводорода в вышеприведенной реакции. В нашем случае скорость реакции, измеренная по иодоводороду, будет в два раза больше, чем измеренная по водороду или иоду, в соответствии с уравнением реакции. Вследствие изменения концентраций веществ в ходе реакции приведенное выше выражение

* Время может быть выражено, в зависимости от скорости реакции, в секундах, минутах, часах.

характеризует среднюю скорость за время τ . Истинная скорость реакции в данный момент времени выражается производной от концентрации по времени

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

Производная берется со знаком минус, если c — концентрация исходного вещества (c убывает), и со знаком плюс, если c — концентрация продукта реакции (c возрастает).

Скорость химической реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора или ингибитора.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации определяется *законом действующих масс*: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях стехиометрических коэффициентов.

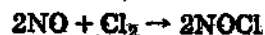
Применительно к рассматриваемому примеру взаимодействия водорода с парами иода скорость химической реакции v определяется выражением

$$v = k c_{H_2} c_{I_2}, \quad (6.1)$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости; c_{H_2} и c_{I_2} — текущие (изменяющиеся по времени) концентрации водорода и иода.

Константа скорости химической реакции не зависит от концентрации, но зависит от химической природы реагирующих веществ, температуры и катализатора.

Если произведение концентраций водорода и иода равно единице, то скорость реакции численно равна константе скорости. В этом можно видеть физический смысл константы скорости. Для реакции

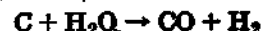


скорость v определяется выражением

$$v = k c_{NO}^2 \cdot c_{Cl_2}.$$

Сумму показателей степени при концентрациях реагирующих веществ называют *порядком реакции*. Вышеприведенная реакция — это реакция третьего порядка. Однако реакций выше третьего порядка не известно. Это обстоятельство существенно ограничивает область применения закона действующих масс. Сущность ограничения заключается в том, что зависимость скорости реакции от концентраций определяется экспериментально и редко совпадает со стехиометрическим уравнением реакции.

Для *гетерогенной системы*, в которой реагирующие компоненты разделены поверхностями, реакция может протекать только на поверхности. Скорость реакции зависит от площади поверхности. В частности, измельчение приводит к существенному увеличению скорости реакции. Однако в общем случае наблюдать за изменением поверхности в процессе реакции трудно, поэтому часто изучение реакции проводят в условиях, когда поверхности не изменяются. Тогда площадь поверхности в выражение скорости реакции не входит. Например, скорость реакции между выровненной поверхностью раскаленного угля и парами воды



зависит только от концентрации водяного пара

$$v = k c_{H_2O}.$$

В системах, где одно или несколько веществ являются газами, скорость химической реакции зависит также от внешнего давления. Так, если давление на систему, содержащую водород и иод, увеличить, например, в три раза, то во столько же раз уменьшится объем и, следовательно, во столько же раз увеличатся концентрации каждого из реагирующих веществ. Скорость реакции в этом случае возрастет в 9 раз [см. уравнение (6.1)].

Скорость химической реакции, как правило, сильно зависит от температуры. Существует эмпирическое *правило Вант-Гоффа*, согласно которому при повышении температуры на 10° скорость реакции возрастает в 2—4 раза. Число, показывающее, во сколько раз увеличи-

вается скорость химической реакции, а точнее сказать, увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10° , называют *температурным коэффициентом скорости реакции* и обозначают γ .

$$\gamma = \frac{v_{t+10}}{v_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

С повышением температуры на 100° скорость реакции возрастает в γ^{10} раз. При $\gamma = 2$ скорость возрастает в 2^{10} раз, т. е. больше чем в 1000 раз, а при $\gamma = 4$ скорость возрастает в 4^{10} раз, т. е. более чем в 1 000 000 раз. И наоборот, если известно, что при повышении температуры на 80° скорость реакции возросла в 3000 раз, то температурный коэффициент γ может быть найден из уравнения

$$\gamma^8 = 3000.$$

Логарифмируя это выражение, находим:

$$8 \lg \gamma = \lg 3000 = 3,48; \lg \gamma = 0,435; \gamma = 2,7.$$

Увеличение скорости реакции с повышением температуры объясняется тем, что для химической реакции необходимо соударение активных молекул, т. е. молекул, обладающих достаточной для осуществления взаимодействия энергией. Химическое взаимодействие возможно, если молекулы будут обладать достаточной энергией, чтобы преодолеть силы отталкивания отрицательно заряженных электронных оболочек молекул. При повышении температуры число активных молекул возрастает в геометрической прогрессии, вследствие чего скорость реакции существенно возрастает.

Ту энергию, которой должны обладать соударяющиеся молекулы, чтобы реакция произошла, называют *энергией активации*.

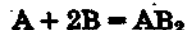
Вышеприведенные расчеты имеют приближенный характер, так как температурный коэффициент скорости, являясь функцией от энергии активации, сам зависит от температуры и уменьшается с ее увеличением.

Задачи

359. Напишите выражение скорости реакций, протекающих между: а) азотом и кислородом; б) водородом и кислородом; в) оксидом азота(II) и кислородом; г) диоксидом углерода и раскаленным углем.

360. Напишите выражение скорости реакций, протекающих по схеме $A + B = AB$, если: а) А и В — газообразные вещества; б) А и В — жидкости, смешивающиеся в любых отношениях; в) А и В — вещества, находящиеся в растворе; г) А — твердое вещество, а В — газ или вещество, находящееся в растворе.

361. Напишите выражение скорости химической реакции, протекающей в гомогенной системе по уравнению



и определите, во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если: а) концентрация А увеличится в два раза; б) концентрация В увеличится в два раза; в) концентрация обоих веществ увеличится в два раза.

362. Во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода(II) в системе $2CO = CO_2 + C$, чтобы скорость реакции увеличилась в четыре раза?

363. Во сколько раз следует увеличить концентрацию водорода в системе $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, чтобы скорость реакции возросла в 100 раз?

364. Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы скорость образования NO_2 по реакции $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ возросла в 1000 раз?

365. Напишите уравнение скорости реакции $C + O_2 = CO_2$ и определите, во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении концентрации кислорода в три раза.

366. Реакция между оксидом азота(II) и хлором протекает по уравнению $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$. Как изменится скорость реакции при увеличении: а) концентрации оксида азота в два раза; б) концентрации хлора в два раза; в) концентрации обоих веществ в два раза?

367. Во сколько раз увеличится константа скорости химической реакции при повышении температуры на 40° , если $\gamma = 3,27$?

368. На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекающей в ней реакции возросла в 30 раз ($\gamma = 2,5$)?

369. При повышении температуры на 50° скорость реакции возросла в 1200 раз. Вычислите γ .

370. Вычислите γ реакции, если константа скорости ее при 120°C составляет $5,88 \cdot 10^{-4}$, а при 170°C равна $6,7 \cdot 10^{-2}$.

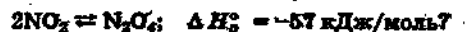
6.2. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ И РАСЧЕТ СОСТАВА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ

Изменение температуры равновесной системы, концентраций ее составных частей, а в некоторых случаях и внешнего давления приводит к нарушению равновесия. Такое состояние продолжается, как правило, недолго. Через некоторое время вновь устанавливается состояние равновесия. Однако новое состояние характеризуется другими величинами равновесных концентраций.

Направленное изменение концентраций, обусловленное внешним воздействием и проявляющееся в том, что одни концентрации уменьшаются, а другие увеличиваются, называют смещением равновесия.

Направление, в котором происходит смещение равновесия при изменении температуры, можно определить, руководствуясь *правилом Вант-Гоффа*: повышение температуры равновесной системы смещает равновесие в сторону тех веществ, при образовании которых теплота поглощается, а понижение температуры смещает равновесие в сторону веществ, образующихся с выделением теплоты.

Пример 1. Куда будет смещаться равновесие при изменении температуры для системы



Решение. В соответствии с *правилом Вант-Гоффа* равновесие для реакции, идущей с выделением теплоты, смещается влево при увеличении температуры и вправо — при ее уменьшении.

Правило Вант-Гоффа можно пояснить с позиций термодинамики и с позиций кинетики химических реакций. С позиций кинетики рассуждения ведут следующим образом. Энергии активации для прямой и обратной обратимых реакций различны: $E_{\text{акт.обр}} = E_{\text{акт.пр}} + 57 \text{ кДж/моль}$, т. е. $E_{\text{акт.обр}} > E_{\text{акт.пр}}$. Температурный коэффициент скорости тем больше, чем больше энергия активации. Следовательно, при увеличении температуры константа скорости обратной реакции увеличится больше, чем константа скорости прямой. Поэтому при увеличении температуры равновесие смещается влево.

С позиций термодинамики к этому выводу можно прийти по-другому. Константа равновесия системы выражается уравнением

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}$$

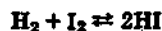
Сомножитель, зависящий от энтропии, при изменении температуры практически не изменяется. При увеличении температуры сомножитель, зависящий от энтальпии, уменьшится, так как $\Delta H^\circ < 0$, а температура находится в знаменателе показателя степени. Следовательно, при увеличении температуры константа равновесия станет меньше, а так как выражение константы равновесия имеет вид

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2},$$

то уменьшение константы равновесия является следствием того, что часть N_2O_4 перейдет в NO_2 , т. е. равновесие сместится влево.

Правило Вант-Гоффа является частным случаем *принципа Ле Шателье*: если находящуюся в равновесии систему подвергнуть внешнему воздействию (изменить температуру, концентрации или внешнее давление), то в системе происходят изменения, уменьшающие внешнее воздействие.

Пример 2. В какую сторону сместится равновесие в системе



при увеличении концентрации мода?

Решение. По принципу Ле Шателье увеличение концентрации мода в равновесной системе приводит к уменьшению, уменьшающим эту концентрацию. Это произойдет, если равновесие сместится вправо, т. е. равновесная концентрация йодоводорода станет больше, а равновесная концентрация водорода — меньше. Что касается равновесной концентрации мода, то в результате смещения равновесия новая равновесная концентрация мода станет больше прежней равновесной, но она будет меньше, чем та концентрация, которая получалась в момент введения мода.

С позиций кинетики это можно объяснить так: увеличение концентрации мода приведет в соответствии с законом действующих масс к увеличению скорости прямой реакции; скорость же обратной реакции в момент введения мода еще сохранит свою величину. Следовательно, равновесие будет смещаться вправо.

С позиций термодинамики, константа равновесия зависит только от природы равновесной системы и температуры. Чтобы константа равновесия сохранила свою величину

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

необходимо уменьшить произведение в знаменателе, а числитель увеличить. Это соответствует смещению равновесия вправо.

Изменение давления также может вызывать смещение равновесия, если в процессе реакции объем системы изменяется. Для вышеприведенной системы изменение внешнего давления не приведет к смещению равновесия.

Пример 3. Как сместится равновесие в системе



если увеличить давление?

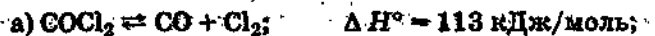
Решение. В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение внешнего давления вызовет такие изменения, которые приведут к уменьшению давления в системе. Так как из 4 моль газа (из четырех объемов) образуется 2 моль (два объема аммиака), то равновесие сместится вправо (см. пример 9 разд. 5.3).

Задачи

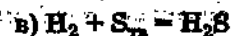
371. В каком направлении сместится равновесие системы $\text{H}_2 + \text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$, если: а) увеличить концентрацию водорода; б) понизить концентрацию сероводорода?

372. В каком направлении сместится равновесие системы $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$, если: а) увеличить концентрацию водорода; б) уменьшить концентрацию паров воды?

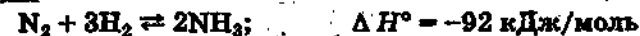
373. В каком направлении сместится равновесие при повышении температуры систем:



374. В каком направлении сместится равновесие при повышении давления в системах:



375. В каком направлении сместится равновесие системы



при понижении температуры? Как объяснить, что на практике синтез аммиака ведут при повышенной температуре (не ниже 400—500 °C)?

376. В системе $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ при 60 °C и стандартном давлении установилось равновесие. Во сколько раз следует уменьшить объем, чтобы давление возросло в 2 раза?

377. В системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при 200 °C и стандартном давлении установилось равновесие. Во сколько раз увеличится давление, если объем уменьшить в 2 раза?

378. В системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ равновесие установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 3 \text{ моль/л}$; $[\text{N}_2] = 2 \text{ моль/л}$; $[\text{NH}_3] = 4 \text{ моль/л}$. Рассчитайте равновесные концентрации после введения в 1 л смеси газов дополнительно 0,5 моль водорода.

7. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Известно, что многие свойства растворителей изменяются при растворении в них веществ: изменяются плотность, электро- и теплопроводность, давление пара растворителя, температуры кипения и замерзания, осмотическое давление, цвет и многие другие. Ряд этих свойств — давление пара растворителя, температуры кипения и замерзания, осмотическое давление — зависят от концентрации частиц (молекул, ионов) в растворе. Такие свойства называют *коллигативными*. Для разбавленных растворов веществ установлены простые зависимости между соответствующим свойством и концентрацией частиц.

7.1. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Явление осмоса обусловлено проникновением молекул растворителя через полупроницаемую перегородку*, разделяющую чистый растворитель и раствор или два раствора с различными концентрациями. Молекулы растворителя перемещаются через полупроницаемую перегородку в обоих направлениях, но число молекул растворителя, перемещающихся от чистого растворителя или из раствора с меньшей концентрацией, больше, чем проникающих обратно. Это объясняется тем, что в растворителе концентрация молекул растворителя больше, чем в растворе.

Давление, которое надо приложить к раствору, чтобы через полупроницаемую перегородку за единицу времени проходило равное число молекул в обе стороны, называют *осмотическим*. Таким образом, осмотическое давление можно наблюдать только при наличии полупроницаемой перегородки. Однако часто об осмотическом давлении говорят как о некоторой расчетной величине, которая могла проявиться, если бы полупроницаемая перегородка была.

* Перегородка, проницаемая только для молекул растворителя.

Между осмотическим давлением и давлением газа существует известная аналогия. Осмотическое давление разбавленного раствора прямо пропорционально концентрации раствора. Если раствор разбавлять растворителем, то осмотическое давление будет уменьшаться. При этом произведение осмотического давления на объем остается постоянным. Это свойство аналогично закону Бойля—Марриотта для газов.

Осмотическое давление раствора, так же как и газовое давление, пропорционально абсолютной температуре (аналогия с законом Шарля, см. с. 24).

Растворы, имеющие равные осмотические давления, называют *изотоническими*. Равные объемы изотонических растворов содержат равные числа молекул (или частиц). В этом проявляется аналогия с законом Авогадро.

Наиболее полно эта количественная аналогия между осмотическим и газовым давлением выражена в законе Вант-Гоффа: осмотическое давление разбавленного (концентрация до 0,1 моль/л) раствора неэлектролита численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимаемая в виде газа при данной температуре объем раствора.

Из закона Вант-Гоффа следует, что молярный раствор неэлектролита имел бы при 0 °C осмотическое давление 22,4 атм ($101,3 \cdot 22,4 = 2270$ кПа), а 0,1 М раствор — 2,24 атм. Пересчет этого давления к другим условиям можно производить по уравнениям для газовых законов.

Можно вывести формулу для расчета осмотического давления. В уравнении Клапейрона—Менделеева $pV = RT$ величина V по отношению к осмотическому давлению имеет смысл объема (м^3), в котором растворен 1 моль вещества. Следовательно,

$$p = \frac{1}{V}RT = cRT \text{ (Па)} = c_1RT \text{ (кПа)}, \quad (7.1)$$

где c — концентрация моль/ м^3 , c_1 — моль/л.

Пример 1. Вычислите осмотическое давление раствора при 22 °С, в 1,2 л которого содержится 20,5 мг сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($M = 342$).

Решение. Концентрация раствора составит

$$\frac{20,5 \cdot 10^{-3}}{1,2 \cdot 342} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^3.$$

Отсюда $p = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 8,31 \cdot 295 = 122 \text{ Па}$ (1,2 см. вод. ст., — см. с. 357).

Вариант решения. Раствор неэлектролита с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л имеет при 0 °С осмотическое давление $5 \cdot 10^{-5} \cdot 22,4 = 0,00112$ атм, при 22 °С 0,00121 атм (1,21 см вод. ст.), 122 Па.

Определив величину осмотического давления раствора некоторого вещества, концентрация которого нам известна, можно вычислить молярную массу вещества:

Для этого в уравнении (7.1) выразим c_1 через массу вещества m в 1 л раствора и молярную массу M :

$$c_1 = \frac{m}{M}; p = \frac{m}{M} RT; M = \frac{m}{p} RT. \quad (7.2)$$

Пример 2. В 250 мл раствора содержится 17 мг растворенного вещества. Осмотическое давление раствора при 27 °С равно 1,84 кПа. Вычислите молекулярную массу вещества.

Решение. В 1 л раствора содержится

$$\frac{17 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{250} = 0,068 \text{ г вещества.}$$

Отсюда по формуле (7.2) вычисляем

$$M = \frac{0,068 \cdot 8,31 \cdot 300}{1,84} = 92 \text{ г/моль.}$$

Молекулярная масса равна 92 а.е.м.

Задачи

379. Вычислите в паскалях и см вод. ст. осмотическое давление при 27 °С раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, 1 л которого содержит 91 мг растворенного вещества.

380. Чему равно при температуре 7 °С осмотическое давление раствора, в 1,5 л которого содержится 276 мг глицерина $C_3H_8O_3$?

381. Вычислите осмотическое давление 0,025 М раствора сахара при 38 °С.

382. При какой температуре осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 45 мг глюкозы $C_6H_{12}O_6$, составит 607,8 Па?

383. Сколько граммов сахара содержится в 250 мл раствора, осмотическое давление которого при 7 °С составляет 283,6 Па? Вычислите молярность раствора. В каком объеме раствора содержится 1 моль сахара?

384. Вычислите осмотическое давление 1%-ного раствора сахара при 30 °С. Плотность раствора принять равной единице.

385. Вычислите осмотическое давление 2,5%-ного раствора сахара при 15 °С ($\rho = 1$).

386. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ содержится в 200 мл раствора, осмотическое давление которого при 37 °С составляет 810,4 Па?

387. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 0,66 г мочевины, равно 111,1 кПа при 33 °С. Вычислите молекулярную массу мочевины.

388. Осмотическое давление некоторого раствора при 2 °С составляет 2,735 кПа. При какой температуре осмотическое давление достигнет 3,04 кПа?

389. Раствор, 1 мл которого содержит 0,0405 г некоторого растворенного вещества, изотоничен с 0,0225 М раствором сахара. Вычислите молекулярную массу растворенного вещества.

390. Сколько молекул растворенного вещества содержится в 1 мл раствора, осмотическое давление которого при 54 °С составляет 6065 Па?

391. 1 мм³ раствора содержит 10^{15} молекул растворенного вещества. Вычислите осмотическое давление раствора при 0 °С. В каком объеме содержится 1 моль растворенного вещества?

7.2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАСТВОРИТЕЛЯ НАД РАЗБАВЛЕННЫМИ РАСТВОРАМИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Давление пара растворителя над растворами ниже давления его пара над чистым растворителем при той же температуре.

Согласно закону Рауля, давление пара растворителя над раствором равно давлению пара над чистым растворителем при данной температуре, умноженному на отношение числа молей растворителя к общему числу молей:

$$p = p_0 \frac{N}{N+n}$$

где p_0 — давление пара растворителя над чистым растворителем; p — давление пара растворителя над раствором; N — число молей растворителя в данном растворе; n — число молей растворенного вещества в данном растворе.

Пример 1. Вычислите давление пара воды над раствором, содержащим 45 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 720 г воды при 25 °С. Давление пара воды при 25 °С составляет 3168 Па.

Решение. $M_{H_2O} = 18$ г/моль, $M_{C_6H_{12}O_6} = 180$ г/моль:

$$p = p_0 \frac{N}{N+n} = 3168 \frac{720}{18,0} / \left[\frac{720}{18,0} + \frac{45}{180} \right] = 3148 \text{ Па.}$$

Задачи

392. Вычислите давление пара воды над 10%-ым раствором сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ при 100 °С.

393. Давление пара воды при 25 °С составляет 3167 Па. Вычислите для той же температуры давление пара раствора, в 450 г которого содержится 90 г глюкозы.

394. Давление пара воды при 20 °С составляет 2338 Па. Сколько граммов сахара следует растворить в 720 г воды для получения раствора, давление пара которого на 18,7 Па меньше давления пара воды? Вычислите процентное содержание сахара в растворе.

395. Давление пара воды при 10 °С составляет 1228 Па. В каком количестве воды следует растворить 23 г глицерина $C_3H_8O_3$ для получения раствора, давление пара которого составляет 1200 Па при той же температуре? Вычислите массовую долю глицерина в растворе.

396. При 0 °С давление пара эфира $(C_2H_5)_2O$ составляет 2465 Па. Найдите для той же температуры: а) давление пара 5%-ного раствора анилина $C_6H_5NH_2$ в эфире; б) давление пара 10%-ного раствора бензойной кислоты C_6H_5COOH в эфире.

397. Вычислите процентное содержание глюкозы в водном растворе, если понижение давления пара составляет 2,5% от давления пара чистого растворителя. Найдите соотношение между числом молей растворенного вещества и растворителя.

398. При 32 °С давление пара водного раствора некоторого неэлектролита составляет 4721 Па, а давление пара воды при той же температуре 4753 Па. Вычислите осмотическое давление раствора при той же температуре, приняв плотность раствора равной единице.

399. Осмотическое давление водного раствора глицерина $C_3H_8O_3$ составляет при 0 °С 567,3 кПа. Приняв плотность раствора равной единице, вычислите давление пара раствора при 0 °С, если давление пара воды при той же температуре составляет 610,6 Па.

7.3. ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы кипят при температуре более высокой, чем чистые растворители. Если приготовить раствор из 1000 г растворителя и 1 моль неэлектролита, то числовое значение увеличения температуры кипения такого раствора называют молярным повышением температуры кипения данного растворителя (или его *эбулиоскопической константой*) $E_{\text{кип}}$. Эбулиоскопическая константа воды равна 0,52 К; это значит, что растворы, содержащие 1 моль любого неэлектролита на 1000 г воды, закипают при 100,52 °С.

Растворы замерзают (из раствора кристаллизуется растворитель) при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Если приготовить раствор из 1000 г растворителя и 1 моль неэлектролита, то числовое значение уменьшения температуры замерзания такого раствора называют молярным понижением температуры

кристаллизации данного растворителя (или его криоскопической константой) $E_{кр}$. Криоскопическая константа воды составляет $1,86^\circ$, это значит, что растворы, содержащие 1 моль любого неэлектролита в 1000 г воды, начинают замерзать при температуре $-1,86^\circ\text{C}$.

Зная эбулиоскопическую и криоскопическую константы растворителя, можно вычислить температуры кипения и кристаллизации растворов, если известны их моляльности*.

Пример. Вычислите $t_{кип}$ и $t_{кр}$ 4,6%-ного раствора глицерина в воде, молекулярная масса глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ равна 92.

Решение. Раствор содержит 46 г глицерина в 954 г воды:

92 г глицерина в 1000 г H_2O повышают $t_{кип}$ на $0,52^\circ$.

46 г глицерина в 954 г H_2O повышают $t_{кип}$ на $0,26^\circ$.

При содержании 92 г глицерина в растворе $t_{кип}$ повышается на $0,52^\circ$, при содержании 46 г это повышение будет соответственно меньше, т. е.

$$\frac{0,52 \cdot 46}{92} = 0,26^\circ.$$

Уменьшение массы растворителя от 1000 до 954 г скажется на увеличении искомого значения в $\frac{1000}{954}$ раз; окончательный результат:

$$x = \frac{0,52 \cdot 46 \cdot 1000}{92 \cdot 954} = 0,27^\circ.$$

Рассуждая подобным же образом, найдем понижение температуры кристаллизации:

$$\frac{1,86 \cdot 46 \cdot 1000}{92 \cdot 954} = 0,975^\circ\text{C}.$$

Искомые величины $t_{кип} = 100,27^\circ\text{C}$; $t_{кр} = -0,975^\circ\text{C}$.

Определив опытным путем повышение температуры кипения или понижение температуры кристаллизации растворов, моляльности которых нам известны, можно вычислить молекулярные массы растворенных ве-

* Моляльность определяется числом молей растворенного вещества, содержащегося в 1000 г растворителя. Для разбавленных растворов величин моляльности и молярности близки.

ществ. Эти методы определения молекулярных масс растворенных веществ называют эбулиоскопическими и криоскопическими.

Найти молекулярную массу растворенного вещества эбулиоскопическим или криоскопическим методом — это значит найти такое количество его (в граммах), которое, будучи растворено в 1000 г растворителя, повысит температуру кипения раствора на величину, равную эбулиоскопической константе растворителя, или соответственно понизит температуру кристаллизации раствора на величину, равную криоскопической константе растворителя.

Кроме приведенных рассуждений можно для вычислений повышения температуры кипения ($\Delta t_{кип}$) и понижения температуры кристаллизации ($\Delta t_{кр}$) пользоваться следующими формулами:

$$\Delta t_{кип} = E_{кип} \frac{g1000}{MA}, \quad \Delta t_{кр} = E_{кр} \frac{g1000}{MA},$$

где $E_{кип}$ и $E_{кр}$ — эбулиоскопическая и криоскопическая константы растворителя; g и A — массы растворенного вещества и растворителя, г; M — молекулярная масса растворенного вещества.

Задачи

400. Вычислите температуру кипения 5%-ного раствора сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в воде.

401. Вычислите температуру кипения раствора, содержащего 100 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 750 г воды.

402. Сколько граммов глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ следует растворить в 260 г воды для получения раствора, температура кипения которого превышает температуру кипения чистого растворителя на $0,05^\circ\text{C}$?

403. Вычислите массовую долю сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в растворе, температура кипения которого $100,13^\circ\text{C}$.

404. В каком количестве воды следует растворить 23 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, чтобы получить раствор с температурой кипения $100,104^\circ\text{C}$?

405. Какая часть моля сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ приходится на 1 моль воды в растворе, температура кипения которого $100,039^\circ\text{C}$?

406. В скольких молях воды следует растворить 0,02 моль некоторого неэлектролита для получения раствора, температура кипения которого $100,028^\circ\text{C}$?

407. Раствор, содержащий 5,4 г вещества-неэлектролита в 200 г воды, кипит при $100,078^\circ\text{C}$. Вычислите молекулярную массу растворенного вещества.

408. Температура кипения ацетона $56,1^\circ\text{C}$, а его эбулиоскопическая константа равна $1,73^\circ$. Вычислите температуру кипения 8%-ного раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в ацетоне.

409. Температура кипения эфира $34,6^\circ$, а его эбулиоскопическая константа равна $2,16^\circ$. Вычислите молекулярную массу бензойной кислоты, если известно, что 5%-ный раствор этой кислоты в эфире кипит при $35,58^\circ\text{C}$.

410. Температура кипения разбавленного раствора сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ $100,065^\circ\text{C}$. Вычислите осмотическое давление раствора при 0°C . Плотность раствора принять равной единице.

411. Вычислите температуру кристаллизации 10%-ного раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в воде.

412. Вычислите массовую долю сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в водном растворе, температура кристаллизации которого $-0,41^\circ\text{C}$.

413. Вычислите температуру кристаллизации водного раствора мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, в котором на 100 моль воды приходится 1 моль растворенного вещества.

414. Раствор сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ оказывает при 27°C осмотическое давление, равное 156 кПа. Принимая плотность раствора равной единице, вычислите температуру его кристаллизации.

415. В каком количестве воды следует растворить 0,5 кг глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ для получения раствора с температурой кристаллизации -3°C ?

416. При растворении 0,4 г некоторого вещества в 10 г воды температура кристаллизации раствора понижается на $1,24^\circ$. Вычислите молекулярную массу растворенного вещества.

417. Раствор сахара в воде показывает повышение температуры кипения на $0,312^\circ$. Вычислите величину понижения температуры кристаллизации этого раствора.

418. Температура кристаллизации бензола $5,5^\circ\text{C}$, а раствор 6,15 г нитробензола в 400 г бензола кристаллизуется при $4,86^\circ\text{C}$. Криоскопическая константа бензола $5,12^\circ$. Вычислите молекулярную массу нитробензола.

419. Водный раствор глицерина кристаллизуется при температуре $-2,79^\circ\text{C}$. Вычислите число молей глицерина, приходящихся на каждый 100 моль воды, и давление пара раствора при 20°C . Давление пара воды при 20°C равно 2,34 кПа.

420. Давление пара водного раствора глицерина составляет 98% от давления пара воды при той же температуре. Вычислите массовую долю глицерина в растворе и температуру кристаллизации раствора.

7.4. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитами называют такие вещества, которые в растворах в большей или меньшей степени диссоциируют на ионы. Вследствие этого в растворе электролита число частиц в некотором объеме будет больше, чем в равном ему по молярной концентрации растворе неэлектролита.

Если для раствора электролита, концентрация которого известна, найти опытным путем осмотическое давление ($p_{\text{ос}}$), понижение давления пара ($\Delta p_{\text{ос}}$), повышение температуры кипения ($\Delta t_{\text{кип. ос}}$), понижение температуры кристаллизации ($\Delta t_{\text{крист. ос}}$), то окажется, что эти величины больше теоретически вычисленных в определенное число раз, а именно:

$$\frac{p_{\text{ос}}}{p_{\text{теор}}} = \frac{\Delta p_{\text{ос}}}{\Delta p_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип. ос}}}{\Delta t_{\text{кип. теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{крист. ос}}}{\Delta t_{\text{крист. теор}}} = i.$$

Множитель i , на который следует помножить вычисленные величины для того, чтобы они соответствовали опытным данным, называют *изотоническим коэффициентом*, или *коэффициентом Вант-Гоффа*.

Для растворов электролитов полученные экспериментально значения p , Δp , $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{крист}}$ всегда больше теоретически вычисленных, иными словами, коэффициент $i > 1$. При близком значении опытных и вычисленных величин можно говорить о том, что данное вещество является неэлектролитом.

Согласно теории Аррениуса, физический смысл коэффициента i заключается в том, что он показывает, во сколько раз увеличилось общее число частиц в растворе в результате происшедшего частичного или полного распада на ионы. При этом под частицами подразумеваются как нераспавшиеся молекулы, так и отдельные ионы. Для электролита, распадающегося на два иона (HCl , KNO_3 , MgSO_4), максимальное значение коэффициента i при полной диссоциации равно 2, так как из n молекул получается $2n$ ионов. Для электролитов типа MgCl_2 , Na_2SO_4 максимальное значение i равно 3, для AlCl_3 — 4 и т. д.

Найдя опытным путем коэффициент i одним из четырех рассмотренных методов, основанных на превышении опытных величин — осмотического давления, понижения давления пара, повышения температуры кипения, понижения температуры кристаллизации, над теоретически вычисленными, можно для данного раствора электролита установить относительную долю молекул, распавшихся на ионы, или, иначе говоря, степень диссоциации электролита в растворе. Степень диссоциации показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул.

Следует отметить, что применительно к сильным электролитам понятия «степень диссоциации электролита» и «недиссоциированная часть электролита» носят условный характер.

Определяемая экспериментально степень диссоциации α для сильных электролитов не отражает истинной картины относительного распада электролита на ионы. Опытным путем определяется так называемая кажущаяся степень диссоциации; она всегда ниже ис-

тинной степени диссоциации, которая для растворов сильных электролитов близка к единице. Кристаллические решетки многих сильных электролитов, как показывают рентгенографические исследования, построены из ионов, и уже одно это обстоятельство говорит о том, что в растворе не может быть недиссоциированных молекул. Однако с увеличением концентрации сильного электролита в растворе усиливается взаимное притяжение разноименно заряженных ионов, которое при некотором достаточном приближении их друг к другу приводит к образованию ионных пар. В растворах сильных электролитов ионные пары ведут себя подобно отдельным молекулам, хотя не являются ими. Следовательно, недиссоциированную часть сильного электролита можно рассматривать как часть электролита, которая принимает участие в образовании ионных пар.

В общем виде связь между коэффициентами i и α определяется уравнениями

$$i = 1 + \alpha(k - 1) \text{ или } \alpha = \frac{i - 1}{k - 1},$$

где k — число ионов, образующих молекулу данного электролита. Так, для NaCl $k = 2$, для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $k = 5$ и т. д.

Пример 1. Вычислите осмотическое давление (при 17°C) раствора Na_2SO_4 , в 1 л которого содержится 7,1 г растворенной соли. Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе составляет 0,69.

Решение. Вычисляем осмотическое давление, исходя из предположения, что никакой диссоциации в растворе нет. В этом случае

$$p_{\text{теор}} = \frac{2270 \cdot 7,1 \cdot 290}{142 \cdot 273} \text{ кПа.}$$

Полученное значение следует увеличить в i раз. Коэффициент i можно вычислить либо по приведенной выше формуле, либо исходя из следующих простых рассуждений. Из 100 молекул Na_2SO_4 69 претерпевают распад на ионы, образуя $69 \cdot 3 = 207$ ионов. Общее число частиц, ионов и недиссоциированных молекул равно $207 + 31 = 238$, и, следовательно, коэффициент i составляет 2,38.

* См. ст. 135.

Осмос

$$P_{\text{ос}} = \frac{2270 \cdot 7,1 \cdot 290 \cdot 2,38}{142 \cdot 273} = 286,7 \text{ кПа.}$$

Пример 2. Температура кипения 3,2%-ного раствора BaCl_2 100,208 °С. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

Решение. Раствор содержит 32 г соли на 968 г воды. Найдем повышение температуры кипения без учета диссоциации соли:

$$t_{\text{кип. выч}} = \frac{0,52 \cdot 32 \cdot 1000}{208 \cdot 968} = 0,082 \text{ °С.}$$

Найденное экспериментальное повышение температуры кипения, т. е. $\Delta t_{\text{кип. ос}}$ составляет, согласно условию задачи, 0,208 °С, что дает для i значение

$$i = \frac{0,208}{0,082} = 2,54; \quad \alpha = \frac{2,54 - 1}{8 - 1} = 0,77.$$

Для вычисления давления пара растворов электролитов (p) или величин понижения давления пара (Δp) следует руководствоваться формулой

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{i n}{N + i \cdot n}.$$

Решая это уравнение относительно p или i , получаем соответственно:

$$p = p_0 \frac{N}{N + i \cdot n} \quad \text{или} \quad i = \frac{N(p_0 - p)}{p n}.$$

Задачи

421. Вычислите осмотическое давление при 18,5 °С раствора, в 5 л которого содержится 62,4 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе 0,38.

422. Раствор KIO_3 в 500 мл которого содержится 5,35 г соли, имеет при 17,5° осмотическое давление, равное 221 кПа. Вычислите коэффициент i и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

423. В каком объеме раствора должен быть растворен 1 моль сахара, чтобы раствор был изотоничен с 0,1 л раствором LiCl , кажущаяся степень диссоциации которого в растворе равна 0,9?

424. Вычислите молярность раствора неэлектролита, изотоничного 0,05 л раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе 0,72.

425. Вычислите давление пара 10%-ного раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при 28 °С. Давление пара воды при той же температуре составляет 3779 Па. Кажущаяся степень диссоциации соли 0,575.

426. Давление пара раствора, содержащего 16,72 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в 250 г воды, составляет 1903 Па. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли, если известно, что давление пара воды при той же температуре составляет 1937 Па.

427. Давление пара 4%-ного раствора KCl и давление пара воды при той же температуре составляют соответственно 2297 и 2338 Па. Вычислите осмотическое давление раствора при 20 °С, если плотность его равна 1,026.

428. Раствор, содержащий 33,2 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в 300 г воды, кипит при 100,466 °С. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

429. Раствор KNO_3 , содержащий 8,44% соли, показывает прирост температуры кипения на 0,797° по сравнению с температурой кипения воды. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

430. Кажущаяся степень диссоциации соли в 3,2%-ном растворе KCl составляет 0,68. Вычислите температуру кипения раствора.

431. Давление пара раствора, приготовленного из 0,408 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 1000 г воды, равно 99,56 кПа при 100 °С. При какой температуре давление пара раствора достигнет 101,3 кПа и раствор закипит?

432. Раствор содержит 3,38% нитрата кальция, кажущаяся степень диссоциации которого составляет 0,65. Вычислите: а) осмотическое давление раствора при 0 °С, приняв плотность его равной 1,01; б) температуру кипения раствора.

433. Если растворить 55,8 г ZnCl_2 в 5 кг воды, получится раствор, кристаллизующийся при -0,385 °С. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

434. Вычислите кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 в растворе, содержащем 0,0995 моль CaCl_2 в 500 г воды. Температура кристаллизации такого раствора $-0,740^\circ\text{C}$.

435. Если растворить 25,5 г BaCl_2 в 750 г воды, то получится раствор, кристаллизующийся при $-0,756^\circ\text{C}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

436. Какова температура кристаллизации раствора, содержащего 84,9 г NaNO_3 в 1000 г воды? Давление пара раствора составляет 2268 Па, а давление пара воды при той же температуре 2388 Па.

8. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

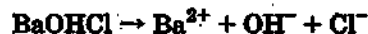
8.1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ

При растворении в воде или других растворителях кислоты, основания и соли подвергаются электролитической диссоциации, полностью или частично распадаясь на ионы. Отношение числа продиссоциированных молекул к числу растворенных называют степенью диссоциации*. В зависимости от величины степени диссоциации электролиты делятся на сильные и слабые.

Сильные электролиты диссоциированы полностью, т. е. имеют степень диссоциации, равную единице**. Слабые электролиты диссоциированы частично. Список сильных электролитов приведен в Приложении.

Уравнения диссоциации сильных электролитов представляют диссоциацию как необратимый процесс***.

С точки зрения электролитической диссоциации кислотой является вещество, отщепляющее в водном растворе катионы водорода H^+ , а основанием — вещества, отщепляющие гидроксид-ионы.



* По отношению к полностью диссоциированным соединениям это утверждение часто условно и означает, что все введенное в раствор вещество распадается на ионы: соли или щелочи не вводятся в раствор в виде молекул.

** В растворах сильных электролитов образуются ассоциаты, т. е. соединенные через гидратные оболочки ионы. Их образование не оказывает решающего влияния на течение ионных реакций, поэтому в этом разделе они не рассматриваются.

*** В этих уравнениях отражено, что было взято и что после растворения стало.

Малорастворимые соли относятся к сильным электролитам. В растворе они диссоциированы практически нацело. Однако процесс растворения и диссоциации в этом случае обратимый — обратимая реакция происходит на границе раздела твердого вещества и раствора. Константы равновесия, описывающие обратимый процесс растворения малорастворимых солей, называют *произведениями растворимости*:



$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$



$$\text{ПР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]$$

Слабые электролиты диссоциируют обратимо, при этом обычно степень диссоциации бывает небольшой, и значительная часть слабого электролита существует в недиссоциированном состоянии. Константы равновесия, описывающие диссоциацию слабых электролитов, называют *константами диссоциации*:



$$K_{\text{HClO}} = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 5 \cdot 10^{-8};$$



$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, т. е. степени диссоциации первой, второй и т. д. ступеней различаются количественно:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,9 \cdot 10^{-8};$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13}.$$

Слабые основания — гидроксиды металлов — тоже диссоциируют ступенчато. Но вследствие того, что они малорастворимы, степени диссоциации находящихся в растворе соединений определяются обычно продуктами диссоциации воды. Константы диссоциации слабых оснований характеризуют молекулы и ионы, находящиеся в растворе:



$$K_2 = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]} = 6,2 \cdot 10^{-6};$$



$$K_1 = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{FeOH}^+]} = 2,8 \cdot 10^{-6}.$$

При этом обычно нумерация констант имеет обратный порядок по сравнению с кислотами.

Малорастворимые гидроксиды характеризуются и произведениями растворимости:



$$\text{ПР} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-15};$$



$$\text{ПР} = [\text{FeOH}^+][\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-10}.$$

Однако в растворах гидроксидов концентрации молекул, например $\text{Fe}(\text{OH})_2$, и ионов, FeOH^+ и Fe^{2+} , обычно соизмеримы.

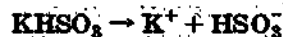
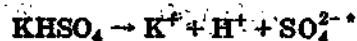
Из произведения растворимости и произведения констант диссоциации можно рассчитать концентрацию молекул $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в растворе. Концентрация молекул гидроксида над осадком зависит от природы гидроксида и температуры и не зависит от состава раствора:

$$[\text{Fe}(\text{OH})_2] = \frac{\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{K_1 K_2} = \frac{10^{-15}}{1,7 \cdot 10^{-10}} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Электролитическая диссоциация кислых солей* описывается уравнениями реакций, различающимися

* Основные соли в обращении практически не встречаются.

в зависимости от того, сильными или слабыми кислотами они образованы:



Вода является слабым электролитом, ее электролитическая диссоциация описывается уравнением



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ при } 25^\circ\text{C}.$$

Вследствие малой степени диссоциации концентрацию недиссоциированных молекул можно принять равной общей концентрации воды, ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 1000/18$) и общую концентрацию воды, как величину постоянную в разбавленных растворах, объединить с константой равновесия

$$1,8 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{1000}{18} = 10^{-14} = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (8.1)$$

Таким образом, в воде и разбавленных водных растворах произведение концентрации ионов водорода на концентрацию гидроксид-ионов есть величина постоянная, при 25°C равная 10^{-14} . Это произведение называют *ионным произведением воды* и обозначают K_w . Концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в этом произведении выражены в моль/л.

В химии принято концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов выражать в логарифмических едини-

* Вторая ступень диссоциации серной кислоты характеризуется константой диссоциации 0,012, но существует очень мало систем, в которых проявляется влияние образования гидросульфат-ионов. В разбавленных растворах, особенно гидросульфатов, серную кислоту лучше рассматривать как сильный электролит.

цах, в виде так называемых *водородного показателя pH* и *гидроксильного показателя pOH*:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ и } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Здесь $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ выражены в моль/л.

Логарифмируя равенство (8.1), можно показать, что

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Пример 1. Рассчитайте pH и pOH 10^{-3} М раствора HCl.

Решение. Хлороводородная кислота является сильным электролитом; следовательно, $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л, а

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-3} = 3;$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-11} = 11.$$

Задачи

437. Напишите уравнения электролитической диссоциации следующих электролитов (для слабых электролитов напишите выражения констант равновесия): а) NaOH; б) KOH; в) RbOH; г) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; д) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; е) $\text{Sr}(\text{OH})_2$; ж) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; з) $\text{Be}(\text{OH})_2$; и) HF; к) HCl; л) HBr; м) HNO_3 ; н) HClO_4 ; о) H_3AsO_4 ; п) KNO_3 ; р) FeCl_2 ; с) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; т) CoSO_4 ; у) H_2SO_4 ; ф) KHSO_3 ; х) KH_2PO_4 ; ц) K_2HPO_4 ; ч) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; ш) $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

438. Вычислите концентрацию ионов OH^- , если концентрация ионов H^+ (моль/л) равна: а) 10^{-8} ; б) $2 \cdot 10^{-4}$; в) $8 \cdot 10^{-7}$; г) $0,4 \cdot 10^{-11}$.

439. Вычислите концентрацию ионов H^+ , если концентрация ионов OH^- (моль/л) равна: а) $4 \cdot 10^{-10}$; б) $1,6 \times 10^{-13}$; в) $5 \cdot 10^{-6}$; г) $3,2 \cdot 10^{-7}$.

440. Вычислите pH растворов, в которых концентрации ионов H^+ (моль/л) равны: а) 10^{-5} ; б) $2 \cdot 10^{-7}$; в) $4,8 \cdot 10^{-11}$; г) $7,7 \cdot 10^{-3}$; д) $3 \cdot 10^{-14}$.

441. Вычислите pH растворов, в которых концентрации ионов OH^- (моль/л) равны: а) $6,5 \cdot 10^{-6}$; б) $9 \cdot 10^{-9}$; в) $1,4 \cdot 10^{-3}$; г) $8,7 \cdot 10^{-8}$.

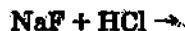
8.2. УРАВНЕНИЯ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ

Ионными называют реакции в растворах электролитов, при которых степени окисления элементов, участвующих в реакции соединений*, не изменяются.

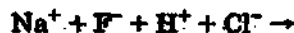
Ионные реакции происходят, если в растворе образуются слабые электролиты или малорастворимые соли**. Если же такие соединения образоваться не могут, то ионная реакция не идет.

В уравнениях ионных реакций слабые электролиты (в том числе ионы типа HCO_3^- , H_2PO_4^- , FeOH^+) и малорастворимые соли записываются в молекулярном виде (или в виде сложных ионов, как HCO_3^-).

Можно рекомендовать следующую форму записи ионных реакций. Сначала записываются формулы тех веществ, взаимодействие между которыми надо проанализировать:



Затем соединения представляют в том виде, в каком они существуют в растворе, и устанавливают, возможно ли образование какого-либо соединения — слабого электролита или малорастворимой соли:



Из этих ионов может образоваться слабый электролит — фтороводородная кислота:



* Название «ионные реакции» мы взяли из «Основ общей химии» В. В. Некрасова. Более распространенное название «обменные реакции» нам представляется менее пригодным.

** В число причин, обуславливающих течение ионных реакций, не включено образование малорастворимых гидроксидов, так как их выпадению предшествует образование молекул, например $\text{Fe}(\text{OH})_2$, и только при достаточно высокой их концентрации (больше $5,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л) выпадает осадок, но может и не выпадать, как при гидролизе FeCl_3 .

Летучие соединения как таковые в растворах также не образуются — выделению летучих предшествует образование слабых электролитов.

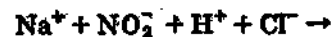
Уравнение освобождается от неработающих ионов, т. е. тех, которые не изменили своего состояния:



На основании уравнения (8.2) можно составить и молекулярную форму уравнения:

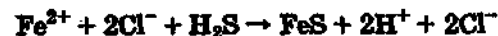
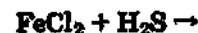


Приведем пример такой смеси электролитов, в которой реакция не идет:



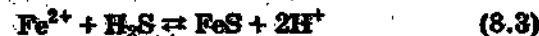
Из возможных соединений NaCl — растворимая соль, HNO_3 — сильный электролит.

Ионные реакции можно разделить на две группы по следующим признакам. Существуют ионные реакции, в результате которых образуются ионы, обуславливающие неполноту превращения, например:



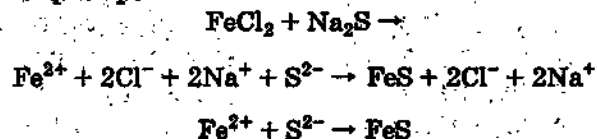
Образующиеся в результате осаждения сульфида железа ионы водорода создают кислую среду, и осаждение сульфида железа прекращается при концентрации ионов водорода $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Такие реакции называют обратимыми ионными реакциями:



* При изучении ионных реакций методически было бы правильно молекулярные формы уравнений не писать, так как в этих формах представлено и то, что есть в растворе (молекулы HF , например), и то, чего в нем нет (NaF , HCl , NaCl). В этом смысле молекулярные формы можно понимать как подготовку к анализу, когда в правой части написаны те соединения, которые надо проверить: не слабые ли это электролиты или не малорастворимые ли соли.

Им можно противопоставить необратимые ионные реакции, например:



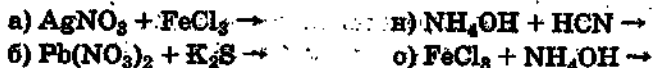
В результате необратимых ионных реакций не образуется ионов, которые препятствовали бы течению реакции*.

В реакции (8.3) можно существенно увеличить степень осаждения, если связывать ионы H^+ с помощью, например, ацетат-ионов, добавив в раствор ацетат натрия. Так, из 0,1 М раствора FeCl_2 пропусканием сероводорода ($\text{C}_{\text{H}_2\text{S}} = 0,1$ моль/л) можно осадить 2,4% ионов Fe^{2+} в форме сульфида. Но если в раствор добавить 1 моль/л ацетата натрия, то остаточная концентрация неосажденных ионов Fe^{2+} будет $8 \cdot 10^{-8}$ моль/л, т. е. останется неосажденным около $10^{-4}\%$ ионов Fe^{2+} .

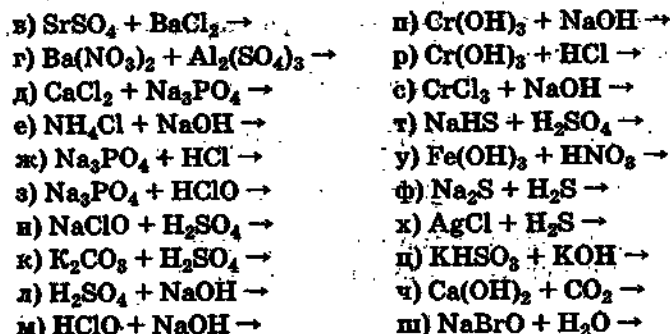
Следует отметить, что амфотерные гидроксиды, растворяясь в щелочах, образуют гидроксокомплексы типа $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ и т. п.

Упражнения

442. Напишите уравнения ионных реакций:



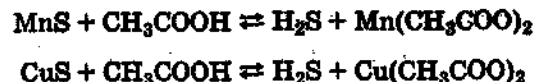
* Следует отметить, что понятия «обратимая ионная реакция» и «обратимый процесс диссоциации» имеют различное содержание. Необратимая ионная реакция $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$ может быть описана обратимым процессом диссоциации — растворения сульфида железа $\text{FeS} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$ и соответствующей константой равновесия. Однако обратной ионной реакцией мы назовем такую, которая создает ионы или молекулы, уменьшающие степень превращения веществ в этой же реакции. По-видимому, обратной следует назвать такую ионную реакцию, которая идет и слева направо (образуется малорастворимая соль FeS), и справа налево (образуется слабый электролит H_2S).



8.3. СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ИОННЫХ РЕАКЦИЯХ

Если ионная реакция происходит между сильными электролитами, то можно считать, что она идет до конца. Если же реакция происходит с участием слабых электролитов, то качественных представлений для оценки степени превращения часто оказывается недостаточно.

Две принципиально одинаковые ионные реакции



по степени превращения совершенно различны: сульфид марганца(II) в уксусной кислоте растворяется полностью, а сульфид меди(II) — практически не растворяется.

Поэтому для определения степени превращения вещества в ионных реакциях с участием слабых электролитов и малорастворимых солей необходимо производить расчеты, которые описаны в разд. 5. Константы равновесия ионных реакций обычно рассчитываются не по изменению свободной энергии Гиббса, а с помощью констант равновесия (константы диссоциации, произведения растворимости) индивидуальных веществ.

Пример 1. Напишите выражения констант равновесия и рассчитайте их величины для реакций: а) между гидросульфидом натрия и уксусной кислотой; б) между гидросульфитом натрия и уксусной кислотой.

Решение. а) Напишем уравнение реакции и выведем выражение константы равновесия:



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HS}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (8.4)$$

На течение этой реакции влияют свойства иона HS^- , молекул CH_3COOH и H_2S . Очевидно, от индивидуальных констант равновесия, характеризующих эти вещества, зависит и величина константы равновесия реакции. Следовательно, выражение константы равновесия надо умножить и разделить на такие концентрации, чтобы в ней получились константы диссоциации уксусной и сероводородной кислот. Выражение (8.4) надо умножить и разделить на $[\text{H}^+]$:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-][\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_1 \cdot K_2} =$$

$$= \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{8,9 \cdot 10^{-8}} = 195.$$

б) Для реакции



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3^-][\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_1 \cdot K_{\text{H}_2\text{SO}_3}} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{1,7 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2}.$$

По величинам констант равновесия можно судить о том, что уксусная кислота переводит ион HS^- в молекулы H_2S практически полностью, а ионы HSO_3^- в H_2SO_3 практически не переводит.

Таким образом, вычисление констант равновесия помогает оценить степень превращения в ионных реакциях.

Кстати, умножение и деление выражения константы равновесия на некоторые концентрации производить необязательно. В уравнении (8.5) слабыми электролитами являются ионы HSO_3^- и молекулы CH_3COOH и

H_2SO_3 . Константы диссоциации слабых электролитов левой части уравнения реакции следует написать в числителе дроби, а правой части — в знаменателе:

$$K = \frac{K_2 K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_1 K_2} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_1},$$

где K_1 и K_2 — первая и вторая константы диссоциации сернистой кислоты. Получив такую формулу для расчета константы, ее можно (и желательно) проверить, подставив вместо $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ и K_1 их выражения и сравнив с формулами (8.5).

Однако в отдельных случаях применять константу равновесия для оценки степени превращения следует осторожно.

Пример 2. Определите, какие продукты образуются при взаимодействии угольной кислоты и гидроксида аммония.

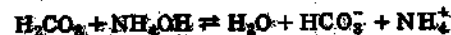
Решение. Рассчитаем константу равновесия реакции



$$K_1 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{NH}_4^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{NH}_4\text{OH}]^2} = \frac{K_1 K_2 \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{NH}_4\text{OH}}^2}{K_w^2} =$$

$$= \frac{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot (1,8 \cdot 10^{-5})^2}{10^{-28}} = 70.$$

По величине константы равновесия, казалось бы, можно судить о том, что гидроксид аммония способен отнять два протона у молекул угольной кислоты. Но это не так. В действительности константа равновесия первой стадии реакции равна



$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{K_1 \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{K_w} =$$

$$= \frac{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 810.$$

Она показывает, что равновесие существенно смещено вправо.

Для следующей стадии реакции константа равновесия значительно меньше:

$$\text{HCO}_3^- + \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_4^+$$

$$K_{\text{ш}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{NH}_4^+]}{[\text{HCO}_3^-][\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{K_2 \cdot K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$= \frac{4,8 \cdot 10^{-7} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 8,6 \cdot 10^{-2}$$

И эта константа показывает, что вторая стадия реакции проходит далеко не полно, тем более что накопившиеся в растворе из первой стадии ионы NH_4^+ существенно тормозят вторую стадию.

Таким образом, взаимодействие угольной кислоты с гидроксидом аммония в основном идет по схеме



Задачи и упражнения

443. Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций и, не составляя выражений констант равновесия, вычислите величины констант, исходя из констант равновесия индивидуальных веществ. Проверьте полученные формулы, подставляя в них выражения констант равновесия индивидуальных веществ.

- | | |
|---|--|
| а) $\text{MnS} + \text{HCl} \rightarrow$ | л) $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ |
| б) $\text{CuS} + \text{HCl} \rightarrow$ | м) $\text{CaSO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ |
| в) $\text{MnS} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ | н) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} \rightarrow$ |
| г) $\text{CuS} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ | о) $\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| д) $\text{CaCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ | п) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN} \rightarrow$ |
| е) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ | р) $\text{KNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ |
| ж) $\text{NaF} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ | с) $\text{AlPO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ |
| з) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ | т) $\text{FeAsO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |
| и) $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ | у) $\text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ |
| к) $\text{AgCl} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ | ф) $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ |

444. Напишите уравнение реакции между мышьяковой кислотой и избытком NH_4OH .

445. Напишите уравнение реакции между ортофосфатом кальция и уксусной кислотой.

8.4. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

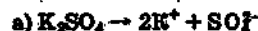
Концентрации ионов в растворах сильных электролитов. Сильные электролиты в разбавленных водных растворах диссоциируют нацело. Поэтому концентрации ионов в растворах определяются молярной концентрацией сильного электролита и числом ионов данного вида в молекулярной формуле.

Пример 1. Рассчитайте концентрации ионов: а) в 0,01 М растворе K_2SO_4 ; б) в 0,02 М растворе CrCl_3 .

Решение. Если в общем случае концентрацию ионов в моль/л обозначить $[I]$, то ее можно выразить соотношением

$$[I] = n \cdot c,$$

где n — число ионов данного вида в молекулярной формуле; c — молярная концентрация электролита. Поэтому решаем задачу следующим образом:



$$[\text{K}^+] = 2c_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = c_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ моль/л.}$$



$$[\text{Cr}^{3+}] = c_{\text{CrCl}_3} = 0,02 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Cl}^-] = 3c_{\text{CrCl}_3} = 0,02 \cdot 3 = 0,06 \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов можно также выражать в г/л, г/мл, мг/мл.

Пример 2. Рассчитайте концентрацию иодид-ионов в г/мл и мг/мл в 0,03 М растворе BaI_2 .

Решение. Концентрация иодид-ионов в моль/л составляет

$$[I^-] = 2c_{\text{BaI}_2} = 2 \cdot 0,03 = 0,06 \text{ моль/л.}$$

Молярная масса иодид-ионов равна 127 г/моль. Следовательно, концентрация иодид-ионов в г/л составляет $127 \cdot 0,06 = 7,62$ г/л. В 1 мл содержится иодид-ионов в 1000 раз меньше, т. е. 0,00762 г/мл, или 7,62 мг/мл.

Задачи

446. Вычислите концентрации ионов в следующих растворах:

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| а) 0,01 М НСl | л) 0,12 М K_3PO_4 |
| б) 0,02 М HNO_3 | м) 0,35 М K_2CrO_4 |
| в) 0,001 М H_2SO_4 | н) 0,1 М $KMnO_4$ |
| г) 0,3 М KOH | о) 0,17 М $Cr(NO_3)_3$ |
| д) 0,01 М $FeCl_2$ | п) 1,2 М NH_4NO_3 |
| е) 0,015 М K_2SO_3 | р) 0,2 М K_2HPO_4 |
| ж) 0,2 М $FeCl_3$ | с) 0,1 М $K_2Cr_2(SO_4)_2$ |
| з) 0,07 М $Ca(NO_3)_2$ | т) 0,001 М $KHSO_4$ |
| и) 0,05 М $Cr_2(SO_4)_3$ | у) 0,03 М KHS |
| к) 0,03 М $Fe(ClO_4)_3$ | ф) 0,24 М $(NH_4)_2SO_4$ |

Концентрации ионов в растворах слабых электролитов. Характерной особенностью электролитической диссоциации слабых электролитов является ее неполнота:



Отсюда следует, что для расчета концентраций в растворах слабых электролитов необходимо пользоваться константами диссоциации.

Термодинамические константы и активности. В справочной литературе приводятся величины так называемых термодинамических констант — в них концентрации заменены на активности. Для уравнения (8.6) термодинамическая константа диссоциации имеет вид

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{ClO^-}}{a_{HClO}} = 5 \cdot 10^{-8}, \quad (8.7)$$

где a_{H^+} , a_{ClO^-} и a_{HClO} — активности ионов H^+ и ClO^- и молекул $HClO$.

Введение активностей в (8.7) делает величину этого уравнения постоянной, ибо выражение, аналогичное (8.7), но содержащее концентрации, не является постоянным по величине.

Активность ионов a_i связана с концентрацией ионов $[i]$ соотношением

$$a_i = f_i \cdot [i], \quad (8.8)$$

где f_i — коэффициент активности, л/моль (активность — величина безразмерная).

Коэффициенты активности зависят от ионной силы — характеристики раствора, учитывающей концентрации всех ионов в растворе.

Ионная сила μ выражается уравнением:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum [Z]^2, \quad (8.9)$$

где $[i]$ — концентрации ионов в молях на кг растворителя*; Z — заряд соответствующего иона.

Пример 1. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,02 моль/л K_2SO_4 и 0,03 моль/л $MgCl_2$.

Решение. Сильные электролиты K_2SO_4 и $MgCl_2$ диссоциированы нацело. Поэтому $[K^+] = 0,04$ моль/л, $[SO_4^{2-}] = 0,02$ моль/л, $[Mg^{2+}] = 0,03$ моль/л, $[Cl^-] = 0,06$ моль/л. Отсюда

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} ([K^+] \cdot 1^2 + [SO_4^{2-}] \cdot 2^2 + [Mg^{2+}] \cdot 2^2 + [Cl^-] \cdot 1^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,04 + 0,02 \cdot 4 + 0,03 \cdot 4 + 0,06) = 0,15. \end{aligned}$$

Значение ионной силы зависит от концентрации сильного электролита c и типа электролита.

Для растворов бинарных электролитов, диссоциирующих на однозарядные ионы ($Z=1$), например $NaNO_3$, концентрация каждого из ионов равна c моль/л. Следовательно,

$$\mu = \frac{1}{2} (c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2) = c.$$

Ионная сила численно равна молярной концентрации электролита.

* Для приближенных расчетов молярные концентрации можно заменить молярными.

Если бинарный электролит диссоциирует на двухзарядные ионы, например ZnSO_4 , то

$$\mu = \frac{1}{2}(c \cdot 2^2 + c \cdot 2^2) = 4c.$$

Для растворов трехионных сильных электролитов типа Na_2SO_4 , CaCl_2 $\mu = 3c$, а для растворов электролитов типа CrCl_3 , K_3PO_4 $\mu = 6c$.

Пример 1 можно решить так:

$$\mu = 3c_{\text{K}_2\text{SO}_4} + 3c_{\text{MgCl}_2} = 0,06 + 0,09 = 0,15.$$

В разбавленных растворах коэффициент активности иона не зависит от его природы, а зависит от заряда иона и ионной силы раствора.

Если $\mu < 0,01$, то для расчета коэффициента активности можно применить соотношение, выведенное Дебаем и Гюккелем:

$$\lg f_i = -0,509 \sqrt{\mu} Z^2. \quad (8.10)$$

При высоких ионных силах* можно применять полуэмпирическое уравнение, предложенное Дэвисом:

$$\lg f_i = Z^2 \left[0,2\mu - \frac{0,51\sqrt{\mu}}{1 + 1,5\sqrt{\mu}} \right]. \quad (8.11)$$

Пример 2. Рассчитайте активность ионов H^+ и pH раствора, содержащего 0,01 моль/л HCl и 0,2 моль/л FeCl_2 .

Решение. $[\text{H}^+] = 0,01$ моль/л. Следовательно,

$$\mu = c_{\text{HCl}} + 3c_{\text{FeCl}_2} = 0,01 + 0,6 = 0,61.$$

По формуле Дэвиса рассчитаем коэффициент активности:

$$\lg f_{\text{H}^+} = 1 \left[0,2 \cdot 0,61 - \frac{0,511\sqrt{0,61}}{1 + 1,5\sqrt{0,61}} \right] = -0,062;$$

$$f_{\text{H}^+} = 0,87.$$

* Коэффициенты активности зависят от природы ионов и тем значительней, чем выше ионная сила.

Отсюда

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] = 0,87 \cdot 0,01 = 8,7 \cdot 10^{-3},$$

$$\text{pH} = -\lg 8,7 \cdot 10^{-3} = 2,06.$$

Применение термодинамических констант диссоциации создает следующую, в общем случае непростую, проблему.

В выражении (8.7) содержатся три неизвестные величины активностей. Два дополнительных уравнения можно получить из уравнения (8.6), но они содержат концентрации:

$$[\text{H}^+] = [\text{ClO}^-] \quad (8.12)$$

$$c_{\text{HClO}} = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-]; [\text{HClO}] = c_{\text{HClO}} - [\text{ClO}^-]. \quad (8.13)$$

С одной стороны, коэффициенты активности и, следовательно, активности зависят от ионной силы раствора, т. е. от концентраций ионов. С другой стороны, концентрации ионов уравнения (8.6) сами зависят от коэффициентов активности. Если к раствору хлорноватистой кислоты добавлять, например, нитрат натрия, то степень диссоциации кислоты будет изменяться.

Из возникающей ситуации можно найти несколько выходов, оптимальных в каждом конкретном случае.

В равенствах (8.12) и (8.13) можно концентрации заменить активностями из уравнения (8.8).

Пример 3. Рассчитайте активность и концентрацию ионов H^+ : а) в 1 М растворе HClO ; б) после добавления 0,2 моль KNO_3 в литр предыдущего раствора.

Решение. Для расчета воспользуемся уравнением (8.7)

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{ClO}^-}}{a_{\text{HClO}}}; K \cdot a_{\text{HClO}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{ClO}^-} \quad (8.13 \text{ а})$$

$$[\text{H}^+] = [\text{ClO}^-]; \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{ClO}^-}}{f_{\text{ClO}^-}}; a_{\text{H}^+} = a_{\text{ClO}^-}$$

Последнее равенство является следствием того, что коэффициенты активности зависят от квадрата заряда, следовательно,

$$f_{\text{H}^+} = f_{\text{ClO}^-}. \text{ Из (8.13) находим } [\text{HClO}] = c_{\text{HClO}} - [\text{H}^+] = c_{\text{HClO}} - \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}^+}}.$$

Концентрации молекул численно равны активностям вследствие отсутствия у молекул заряда; поэтому $[\text{HClO}] = a_{\text{HClO}}$. Из формулы (8.13 а) выводим

$$K \cdot \left(c_{\text{HClO}} - \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}^+}} \right) = a_{\text{H}^+}^2$$

f_{H^+} находим по формуле (8.11). Ионная сила раствора μ равна

$$\mu = c_{\text{HClO}_2} + \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}^+}}$$

Решение полученных уравнений по программе Mathcad дает:

$$\text{а) } a_{\text{H}^+} = 2,23531 \cdot 10^{-4}; [\text{H}^+] = 2,27472 \cdot 10^{-4}; f_{\text{H}^+} = 0,983;$$

$$\text{б) } a_{\text{H}^+} = 2,23575 \cdot 10^{-4}; [\text{H}^+] = 2,793838 \cdot 10^{-4}; f_{\text{H}^+} = 0,80.$$

Большое число значащих цифр в ответах приведено для того, чтобы показать различие активности ионов H^+ в этих растворах.

В реальном масштабе точности ответы следует представить так:

$$\text{а) } a_{\text{H}^+} = 2,2 \cdot 10^{-4}; [\text{H}^+] = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; f_{\text{H}^+} = 1;$$

$$\text{б) } a_{\text{H}^+} = 2,2 \cdot 10^{-4}; [\text{H}^+] = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; f_{\text{H}^+} = 0,8.$$

Сделаем некоторые выводы из этого расчета.

1. В растворе HClO коэффициенты активности практически равны 1, а активности и концентрации численно равны. Поэтому для растворов слабых кислот в выражения констант диссоциации можно вместо активностей записать концентрации.

2. При введении в растворы солей, не взаимодействующих с продуктами диссоциации слабых электролитов, активности продуктов диссоциации практически не изменяются, но именно активности влияют на степени превращения в химических реакциях.

Влияние ионной силы раствора на химические процессы называют солевым эффектом. Практически значимо солевой эффект влияет на растворимость малорастворимых солей.

По уравнению Дависа (8.11) коэффициенты активности равны 1 при ионной силе, равной нулю и 1,02. Поэтому преобладающее большинство расчетов, если условия особо не оговариваются, производится в предположении, что ионная сила раствора равна 1. В этом случае также можно в выражение константы записать равновесные концентрации.

Задачи

447. Какую долю моли составляют: а) 4,18 г ионов Bi^{3+} ; б) 0,13 г ионов Cr^{3+} ; в) 0,57 г ионов F^- ; г) 1,16 г ионов CrO_4^{2-} ; д) 2,48 г ионов NO_3^- ?

448. Выразите в граммах: а) 0,05 моль ртути; б) $\frac{1}{120}$ моль CO_3^{2-} ; в) 0,2 моль NO_2^- ; г) 0,03 моль OH^- .

449. Вычислите активность ионов K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} в 10^{-5} М растворе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, считая, что их коэффициенты активности практически равны единице.

450. Активность иона Al^{3+} в растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ составляет $1 \cdot 10^{-6}$. Чему равны активность сульфат-иона и концентрация соли (в моль/л)?

451. Вычислите ионную силу растворов и активность ионов: а) 0,05 М AgNO_3 ; б) $1,25 \cdot 10^{-3}$ М CaSO_4 ; в) $2,5 \cdot 10^{-3}$ М MgCl_2 .

452. Вычислите активности ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в 1×10^{-3} М растворе CaSO_4 , содержащем, кроме того, 1×10^{-3} моль/л HCl .

453. 1 л раствора содержит по 0,01 моль AlCl_3 и MgSO_4 . Вычислите ионную силу раствора и активность ионов. Как изменятся μ и активность ионов после добавления к раствору 1 л воды?

454. Вычислите активность ионов Ca^{2+} и NO_3^- в 0,05 М растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, содержащем, кроме того, 0,05 моль/л HNO_3 .

455. Вычислите активность ионов Al^{3+} и Cl^- в 0,01 М растворе AlCl_3 , содержащем, кроме того, 0,04 моль/л HCl .

456. Вычислите ионную силу и активность ионов в 1%-ном растворе Na_2SO_4 .

457. Вычислите ионную силу и активность ионов в 0,12 н растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащем, кроме того, 0,01 моль/л H_2SO_4 .

458. Вычислите ионную силу и активность ионов Na^+ и CO_3^{2-} в 0,1 н растворе Na_2CO_3 , содержащем, кроме того, 0,1 моль/л NaOH .

459*. Рассчитайте активность и концентрацию ионов H^+ в 0,1 М растворе CH_3COOH , содержащем еще 0,1 моль NaCl в 1 л раствора.

460. Вычислите pH следующих растворов: а) 0,01 н HCl ; б) 0,005 н HCl ; в) $\frac{1}{400}$ н HCl .

461. Вычислите нормальности растворов сильной кислоты, имеющих следующие значения pH: а) 1,6; б) 3,0; в) 3,7.

462. Вычислите pH растворов щелочей: а) 0,1 н KOH ; б) 0,2 н KOH ; в) $\frac{1}{200}$ н NaOH .

463. Вычислите нормальности растворов щелочей, имеющих следующие значения pH: а) 11; б) 10,3; в) 10,7.

Расчет концентраций в растворах слабых кислот. В растворах слабых электролитов концентрации рассчитывают, предполагая, что ионная сила раствора (иногда гипотетическая) равна единице; тогда в выражения констант равновесия ставятся концентрации. Дополнительные уравнения получаем из уравнений реакций.

* Задачи 459—463 следует решать исходя из того, что $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$. Для решения задач 461 и 463 следует пользоваться программой А1 Приложения.

Пример 1. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ и pH в 1 М растворе HClO .

Решение. Напишем уравнение электролитической диссоциации и выражение константы диссоциации:



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

В выражении константы диссоциации все величины представим через $[\text{H}^+]$ и c_{HClO} . По уравнению реакции $[\text{H}^+] = [\text{ClO}^-]$.

Введенная в раствор хлорноватистая кислота частично останется в форме молекул HClO , частично продиссоциирует и будет существовать в форме ионов ClO^- . Отсюда

$$c_{\text{HClO}} = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-]; [\text{HClO}] = c_{\text{HClO}} - [\text{H}^+].$$

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HClO}} - [\text{H}^+]}. \quad (8.14)$$

Уравнения этого типа можно упростить, если $c/K > 100$. В нашем случае $c/K = 2 \cdot 10^3$. Поэтому

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HClO}}}. \quad (8.15)$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot c} = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} \cdot 1} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \text{pH} = 3,7.$$

Сравните с ответами примера 3 предыдущего раздела. При таком простом решении получится тот же ответ.

Пример 2. Вычислите концентрацию ионов H^+ и степень диссоциации 0,05 М раствора хлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH ($K = 1,4 \cdot 10^{-3}$).

Решение. Напишем уравнение электролитической диссоциации CH_2ClCOOH и в выражении константы все величины представим через $[\text{H}^+]$ и $c_{\text{CH}_2\text{ClCOOH}}$:



$$K = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{CH}_2\text{ClCOOH}} - [\text{H}^+]} = 1,4 \cdot 10^{-3}.$$

В данном случае $c/K = 0,05/(1,4 \cdot 10^{-3}) = 36 < 100$. Поэтому

$$[H^+]^2 + K[H^+] - Kc = 0$$

$$[H^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}{2}$$

$$= \frac{\sqrt{(1,4 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05} - (1,4 \cdot 10^{-3})}{2}$$

$$= 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

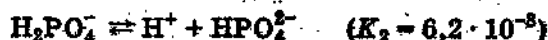
Степень диссоциации α будет равна

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{c_{CH_3COOH}} = \frac{[H^+]}{c_{CH_3COOH}} = \frac{7,7 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,154 = 15,4\%.$$

В растворах многоосновных кислот устанавливается несколько равновесий, каждое из которых отвечает определенной ступени диссоциации многоосновной кислоты и характеризуется соответствующей константой. Так, двум ступеням диссоциации сероводородной кислоты



отвечают первая и вторая константы диссоциации ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$), а трем ступеням диссоциации ортофосфорной кислоты отвечают три константы диссоциации:



Из этих данных видно, что преобладающее значение имеет диссоциация по первой ступени и, следовательно, для приближенного сопоставления относительной силы многоосновных кислот можно руководствоваться значениями их первых констант диссоциации K_1 . По второй ступени диссоциация многоосновной кислоты протекает в значительно меньшей мере, чем по первой: $K_2 \ll K_1$. Это характерно для подавляющего большинства много-

основных кислот, что дает возможность приближенно оценить концентрацию каждого вида ионов в растворах этих кислот.

Пример 3. Концентрация насыщенного при 20 °C раствора H_2S составляет 0,13 моль/л. Вычислите $[H^+]$, $[HS^-]$ и $[S^{2-}]$.

Решение. В растворах слабых многоосновных кислот концентрация ионов H^+ создается практически только первой ступенью диссоциации (в этом смысле все слабые кислоты в индивидуальных растворах проявляют себя как одноосновные), поэтому по аналогии с решением примера 1 можно написать

$$[H^+] = [HS^-] = \sqrt{K_1 \cdot c} = \sqrt{8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,13} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Для вычисления $[S^{2-}]$ воспользуемся выражением второй константы диссоциации сероводородной кислоты

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13}.$$

Так как $[H^+] = [HS^-]$, то $[S^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Следует отметить, что в растворах индивидуальных веществ, характеризующихся ступенчатыми равновесными процессами, концентрации продуктов реакций, образованных по вторым ступеням, численно равны константам, относящимся ко вторым ступеням.

Пример 4. Вычислите концентрации ионов H^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} в 0,1 М растворе H_3PO_4 .

Решение. Как и в предыдущем примере, считая, что диссоциация идет в основном по первой ступени: $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$, и пренебрегая последующими ступенями, можно принять, что $[H^+] \approx [H_2PO_4^-]$. Учитывая, что в этом случае отношение $\frac{c}{K_1} = \frac{0,1}{7,6 \cdot 10^{-3}} < 10^3$, расчет следует вести по формуле

$$[H^+]^2 + K_1[H^+] - Kc = 0,$$

откуда

$$[H^+] \approx [H_2PO_4^-] = \frac{-7,6 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(7,6 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}}{2} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов HPO_4^{2-} определяется по значению K_2 :

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \approx [\text{HPO}_4^{2-}] = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

Для вычисления концентрации ионов PO_4^{3-} используется значение K_3 :

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad \text{или} \quad [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_3[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]}$$

Исходя из того, что $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx K_2$, а $[\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, найдем

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_3 K_2}{2,4 \cdot 10^{-2}} = \frac{4,4 \cdot 10^{-13} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}}{2,4 \cdot 10^{-2}} = 1,1 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

Задачи

464. Ниже приведены значения α для растворов уксусной кислоты разной концентрации

$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	0,1	0,08	0,03	0,01
α	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$

Вычислите в каждом случае величину K .

465. Вычислите $[\text{H}^+]$ в 0,1 М растворе HCN . Сколько граммов CN^- в виде ионов содержится в 0,6 л указанного раствора?

466. При какой молярной концентрации уксусной кислоты в растворе ее степень диссоциации равна 0,01? При какой концентрации α увеличится в два раза?

467. Вычислите α и $[\text{H}^+]$ в 0,05 М растворе азотистой кислоты.

468. Во сколько раз $[\text{H}^+]$ в растворе муравьиной кислоты больше, чем в растворе уксусной кислоты той же концентрации?

469. При какой молярной концентрации муравьиной кислоты 95% ее находится в недиссоциированном состоянии?

470. Вычислите $[\text{H}^+]$ и α в 1%-ном растворе уксусной кислоты, приняв $\rho = 1$.

471. При каком процентном содержании муравьиной кислоты в растворе ($\rho \approx 1$) $[\text{H}^+] = 8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

472. Вычислите α и $[\text{H}^+]$ в 1 М растворах кислот: а) дихлоруксусной CHCl_2COOH ; б) трихлоруксусной CCl_3COOH ; в) хлористой HClO_2 ; г) подноватой HIO_3 .

473. Вычислите α и $[\text{H}^+]$: а) в 0,3 М растворе HF ; б) в 0,01 М растворе той же кислоты.

474. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов HS^- , если к 1 л 0,1 М раствора H_2S прибавить 0,1 моль HCl ? Коэффициенты активности ионов $\text{H}^+ / f_{\text{H}^+} = 0,81$.

475. Вычислите концентрацию ионов H^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} в $2 \cdot 10^{-3}$ М растворе угольной кислоты.

476. Вычислите концентрацию ионов H^+ , HSe^- и Se^{2-} в 0,7 М растворе H_2Se .

477. Вычислите концентрацию ионов H^+ , HSeO_3^- и SeO_3^{2-} в растворе H_2SeO_3 при концентрации: а) 0,6 М; б) 0,1 М.

478. Вычислите концентрацию ионов H^+ , H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-} и AsO_4^{3-} в растворе H_3AsO_4 , концентрация которого: а) 1 М; б) 0,3 М.

Расчет концентраций в смесях электролитов. Буферные растворы. В соответствии с принципом Ле Шателье степень диссоциации слабого электролита значительно уменьшается при добавлении к его раствору сильного электролита, содержащего одноименный ион.

При вычислении концентраций ионов в смесях растворов сильной и слабой кислот можно исходить из того, что концентрация ионов водорода определяется диссоциацией только сильной кислоты.

Пример 1. Вычислите концентрации ионов HS^- и S^{2-} в 0,13 М растворе H_2S , содержащем 0,01 моль/л HCl .

Решение. $[\text{H}^+] = 0,01$ моль/л. На основании уравнения



найдем выражение для K_1 :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]},$$

откуда

$$[\text{HS}^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]} = \frac{8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,13}{0,01} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Найденную величину $[\text{HS}^-]$ подставляем в выражение $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$ и

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_2[\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-13} \cdot 1,2 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

В тех случаях, когда в растворе слабой кислоты H_2A присутствует сильная кислота, которая и задает концентрацию ионов водорода, концентрация A^{2-} может быть непосредственно вычислена из выражения, получающегося от перемножения констант диссоциации. Так, для рассмотренного выше примера

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]},$$

откуда

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} \cdot 0,13}{0,01^2} = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Вычислите $[\text{H}^+]$, pH и степень диссоциации в 0,1 М растворе CH_3COOH . Какими станут $[\text{H}^+]$, pH и как изменится степень диссоциации после добавления к 1 л 0,1 М CH_3COOH 0,2 моль NaCH_3COO ?

Решение. Так как $c/K = 0,1/(1,74 \cdot 10^{-5}) = 5740 > 100$, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{Kc} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = 2,87;$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-2} = 1,3\%.$$

Добавление NaCH_3COO к раствору CH_3COOH уменьшит диссоциацию кислоты. Если учитывать изменение коэффициентов активности*, то при добавлении 0,2 моль/л ацетата натрия ионная сила равна $\mu = 0,2$. Этому значению ионной силы соответствуют коэффициенты активности $f_{\text{H}^+} = f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,8$. Следовательно,

$$a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,2 \cdot 0,8 = 0,16. \text{ Тогда}$$

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot 0,16}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

$$a_{\text{H}^+} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,16} = 1,1 \cdot 10^{-5}, \text{ pH} = 5,0,$$

$$[\text{H}^+] = \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}^+}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-5}}{0,8} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 1,4 \cdot 10^{-4}.$$

Степень диссоциации уменьшилась:

$$\frac{1,3 \cdot 10^{-2}}{1,4 \cdot 10^{-4}} = 93 \text{ раза.}$$

Растворы, содержащие слабый электролит и его соль, обладают буферным действием, т. е. способны поддерживать постоянным pH, несмотря на реакции, проходящие в растворе. Такие растворы называют *буферными растворами*.

В буферном растворе, содержащем, например, уксусную кислоту и ацетат натрия, при добавлении кислот или щелочей происходят следующие изменения. Добавляемая кислота переводит ацетат-ионы в уксусную кислоту, и количество ионов H^+ , которое может быть связано, соответствует количеству ацетат-ионов, содержащемуся в растворе. При добавлении щелочи молекулы уксусной кислоты связывают гидроксид-ионы в воду, и количество гидроксид-ионов, которое может быть связа-

* Другая возможность заключается в том, что расчеты производятся для гипотетического раствора, для которого все коэффициенты активности равны единице.

но, соответствует количеству уксусной кислоты, содержащемуся в растворе. Буферные растворы характеризуются *буферной емкостью*. Буферной емкостью называют количество сильных кислоты или основания, которое изменяет pH буферного раствора на единицу. Очевидно, буферная емкость раствора будет тем больше и, следовательно, способность поддерживать постоянство pH тем лучше, чем больше концентрации компонентов буферного раствора.

pH буферного раствора, состоящего из кислоты и ее соли, рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{c_c}{c_k}, \quad (8.16)$$

где c_c — молярная концентрация соли; c_k — молярная концентрация кислоты.

Если $c_c = c_k$, то $\text{pH} = \text{pK}$. Это важно для пользования буферными растворами соотношение. Оно показывает, что pH буферного раствора приблизительно равен pK (практически pH буферного раствора имеет величину в пределах $\text{pK} \pm 1$), а $[\text{H}^+] = K_a$ кислоты.

Пример 3. Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего в 1 л 0,1 моль CH_3COOH и 0,2 моль NaCH_3COO . Рассчитайте буферную емкость этого раствора по кислоте.

Решение. Рассчитаем pH по формуле (8.16):

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{c_c}{c_k} = 4,76 + \lg \frac{0,2}{0,1} = 4,76 + 0,3 = 5,06.$$

(Сравните ответ с примером 2. Небольшое различие pH обусловлено тем, что в этом примере не учитывалась ионная сила.)

При добавлении кислоты pH буферного раствора будет уменьшаться. Если обозначить буферную емкость δ , то расчет ее следует провести по соотношению

$$5,06 - 1 = 4,76 + \lg \frac{0,2 - \delta}{0,1 + \delta},$$

$$-0,7 = \lg \frac{0,2 - \delta}{0,1 + \delta},$$

отсюда $\delta = 0,15$ моль/л кислоты.

Задачи

479. Вычислите концентрации ионов HSe^- и Se^{2-} в 0,1 М растворе H_2Se , содержащем, кроме того, 0,1 моль/л HCl .

480. Вычислите концентрации ионов H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} и молекул H_3PO_4 в 0,1 М растворе H_3PO_4 , содержащем 1 моль/л HNO_3 .

481. Вычислите концентрацию ионов CH_3COO^- в 0,5 М растворе CH_3COOH , содержащем 0,1 моль/л HCl .

482. Вычислите концентрацию ионов NH_4^+ в 2 М растворе NH_4OH , содержащем 0,1 моль/л KOH .

483. Вычислите α и $[\text{H}^+]$ в 0,3 М растворе уксусной кислоты. Какие значения примут эти величины после добавления к 1 л раствора кислоты 0,2 моль CH_3COONa ? Коэффициент активности ионов $f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,7$.

484. Вычислите концентрацию ионов HSe^- и Se^{2-} в 0,2 М растворе H_2Se , содержащем $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л HCl .

485. Какой должна быть концентрация ионов H^+ в 0,1 М растворе H_2S , подкисленном серной кислотой, чтобы концентрация ионов S^{2-} составила $2,5 \cdot 10^{-19}$ моль/л? Сколько молей H_2SO_4 содержится в 1 л раствора и чему равна при этом концентрация ионов HS^- ?

486. Вычислите концентрацию ионов H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} в 0,4 М растворе H_3PO_4 , в котором $[\text{H}^+]$ после добавления HCl составила 0,1 моль/л.

487. Сколько молей NH_4Cl следует добавить к 1 л 0,1 М раствора NH_4OH для того, чтобы концентрация ионов OH^- стала численно равна константе диссоциации?

488. Сколько граммов HCOONa следует прибавить к 0,4 М раствору HCOOH для того, чтобы $[\text{H}^+]$ в растворе стала равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

489. Вычислите $[H^+]$ и α в 1,5%-ном растворе уксусной кислоты ($\rho \approx 1$), к 1 л которого добавлено 0,82 г CH_3COONa ($f_{CH_3COO^-} = 0,9$).

490. Вычислите pH ацетатного буферного раствора, содержащего 0,5 моль/л $NaCH_3COO$ и 1 моль/л CH_3COOH .

491. Вычислите pH фосфатного буферного раствора, содержащего 0,1 моль/л Na_2HPO_4 и 0,3 моль/л KH_2PO_4 .

492. Вычислите pH раствора, содержащего 0,2 моль/л $NaHCO_3$ и 1 моль/л Na_2CO_3 .

493. Выведите формулу для расчета pH аммиачного буферного раствора, содержащего NH_4OH и NH_4NO_3 .

494. Вычислите pH аммиачного буферного раствора, содержащего 2 моль/л NH_4OH и 0,3 моль/л NH_4NO_3 .

495. Вычислите pH раствора, полученного растворением 0,65 моль $CaCO_3$ в 1 л 0,2 М раствора CH_3COOH .

496. Вычислите pH раствора, полученного сливанием 0,5 л 0,02 М раствора $AlCl_3$ и 0,5 л 1,5 М раствора NH_4OH .

Реакция среды растворов солей. В водных растворах солей катионы или анионы, а иногда и те и другие, могут оказывать влияние на равновесие диссоциации воды:



При этом равенство концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов нарушается и реакция среды оказывается кислой или щелочной.

Очевидно, что те ионы солей, которые влияют на равновесие диссоциации воды, являются остатками слабых электролитов — кислот или оснований. В растворах солей, образованных сильными кислотами и основаниями, ни катион, ни анион не связывают ионы H^+ или OH^- . В растворах средних солей сильных кислот и оснований реакция среды остается нейтральной.

Константа и степень гидролиза. В тех случаях, когда соли образованы: а) сильным основанием и слабой кислотой, например NaF , $Ba(ClO)_2$; б) сильной кислотой и слабым основанием, например NH_4Cl , $AgNO_3$; в) сла-

бой кислотой и слабым основанием, например NH_4F , NH_4CN , — соли подвергаются гидролизу:



Катионы сильных оснований, например Na^+ , Ba^{2+} , и анионы сильных кислот, например NO_3^- , Cl^- , не принимают участия в этих реакциях, поскольку не могут образовать с ионами воды H^+ и OH^- малодиссоциированных соединений. Таким образом, водные растворы фторидов, образованных сильными основаниями, имеют щелочную реакцию среды, а растворы солей аммония сильных кислот — кислую реакцию среды. В случае фторида аммония и катион, и анион принимают участие в реакциях гидролиза — для определения реакции среды в таких случаях следует сопоставить константы диссоциации кислоты и основания или произвести расчет.

Количественной характеристикой гидролиза солей могут служить константы равновесий, которые для реакций (8.17) и (8.18) имеют вид:

$$K_F = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} \quad \text{и} \quad K_{NH_4^+} = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]}$$

Формулу для вычисления величины константы гидролиза NaF можно получить, если выражение константы гидролиза умножить и разделить на $[H^+]$:

$$K_{гидр} = \frac{[HF][OH^-][H^+]}{[F^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_{HF}}$$

Выражение константы гидролиза хлорида аммония надо умножить и разделить на $[OH^-]$:

$$K_{гидр} = \frac{[NH_4OH][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_{NH_4OH}}$$

Представляется рациональным научиться рассчитывать константы равновесия не только без умножения и деления на некоторые концентрации, но и без того, чтобы иметь написанными выражения констант равновесия, как это изложено в примере 1 разд. 8.3 (см. с. 158).

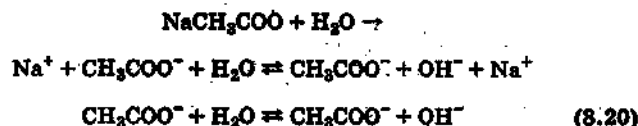
Константа гидролиза ацетата аммония имеет величину [см. уравнение (8.19)] и выражение

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}} K_{\text{HF}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 6,8 \cdot 10^{-4}} = 8,2 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HF}]}{[\text{NH}_4^+][\text{F}^-]}$$

Из выражения константы гидролиза можно вычислить pH и степень гидролиза соли h , т. е. отношение числа ионов, подвергшихся гидролизу, к общему числу введенных в раствор ионов.

Пример 1. Рассчитайте pH и степень гидролиза h 0,1 М раствора NaCH_3COO .

Решение. Уравнение реакции гидролиза ацетата натрия имеет вид:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10}$$

Из уравнения реакции гидролиза (8.20) следует:

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= [\text{OH}^-]; c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \\ &= [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]; \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= c_{\text{CH}_3\text{COONa}} - [\text{CH}_3\text{COOH}] = \\ &= c_{\text{CH}_3\text{COONa}} - [\text{OH}^-]. \end{aligned}$$

Отсюда

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}} - [\text{OH}^-]}$$

Отношение $c_{\text{CH}_3\text{COONa}}/K_{\text{гидр}} = 0,1/(5,9 \cdot 10^{-10}) = 1,74 \cdot 10^8 > 100$,

$$\text{Поэтому } K_{\text{гидр}} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \sqrt{5,9 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pOH} = 5,1; \text{pH} = 8,9,$$

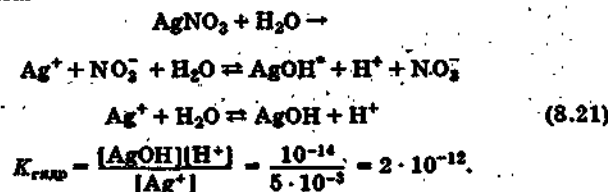
$$h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \frac{[\text{OH}^-]}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \frac{7,6 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 7,6 \cdot 10^{-5} = 7,6 \cdot 10^{-3}\%$$

Для вычисления степени гидролиза можно вывести формулу

$$h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \frac{\sqrt{K_{\text{гидр}} c_{\text{CH}_3\text{COONa}}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}}}$$

Пример 2. Рассчитайте pH и степень гидролиза 0,1 М раствора AgNO_3 .

Решение. Напишем уравнение реакции и выражение константы гидролиза:



По уравнению реакции (8.21)

$$[\text{AgOH}] = [\text{H}^+]; c_{\text{AgNO}_3} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgOH}],$$

откуда

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{AgNO}_3} - [\text{H}^+]} = 2 \cdot 10^{-12}$$

Отношение $c_{\text{AgNO}_3}/K_{\text{гидр}} = 0,1/(2 \cdot 10^{-12}) = 5 \cdot 10^{10} > 100$, поэтому

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{AgNO}_3}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot c_{\text{AgNO}_3}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-12} \cdot 0,1} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg 4,5 \cdot 10^{-7} = 6,3.$$

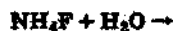
* Здесь AgOH обозначает молекулы в растворе.

Степень гидролиза

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{c_{\text{AgNO}_3}}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 4,5 \cdot 10^{-6}$$

Пример 3. Вычислите pH и степень гидролиза 0,1 М растворов: а) NH_4F ; б) NH_4CN .

Решение. а) Уравнение реакции гидролиза NH_4F имеет вид:



Константу гидролиза определяем по уравнению

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HF}]}{[\text{NH}_4^+][\text{F}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}K_{\text{HF}}} =$$

$$= \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 6,8 \cdot 10^{-4}} = 8,2 \cdot 10^{-7}$$

Непосредственно из $K_{\text{гидр}}$ концентрацию ионов H^+ рассчитать нельзя, ее вычисляют после того, как будут найдены концентрации, например, ионов F^- и молекул HF .

Вследствие того что $K_{\text{NH}_4\text{OH}} < K_{\text{HF}}$, реакция среды раствора NH_4F будет кислой. Несмотря на это, с хорошей точностью можно принять

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HF}] = x$$

Тогда $[\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_4\text{F}} - x = [\text{F}^-] + x$

$$\frac{x^2}{(c_{\text{NH}_4\text{F}} - x)^2} = 8,4 \cdot 10^{-7}; \quad \frac{x}{c_{\text{NH}_4\text{F}} - x} = 9,1 \cdot 10^{-4}$$

отсюда

$$x = \frac{c_{\text{NH}_4\text{F}} \cdot 9,1 \cdot 10^{-4}}{1 + 9,1 \cdot 10^{-4}} = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно,

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HF}] = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{F}^-] = 0,1 - 9,1 \cdot 10^{-5} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Находим $[\text{H}^+]$:

$$K_{\text{HF}} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}; [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HF}}[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = \frac{6,8 \cdot 10^{-4} \cdot 9,1 \cdot 10^{-5}}{0,1} =$$

$$= 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л; pH} = 6,2.$$

Находим степень гидролиза:

$$h = \frac{[\text{HF}]}{c_{\text{NH}_4\text{F}}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{c_{\text{NH}_4\text{F}}} = \frac{9,1 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 9,1 \cdot 10^{-4}$$

[Степень гидролиза 0,1 М раствора NH_4NO_3 равна $7,5 \cdot 10^{-5}$, а 0,1 М раствора NaF — $1,2 \cdot 10^{-5}$. Ионы NH_4^+ (остатки слабых оснований) и ионы F^- (остатки слабых кислот) взаимно усиливают гидролиз друг друга, т. е. увеличивают степень гидролиза.]

б) Уравнение реакции и константа гидролиза NH_4CN имеют вид:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 6,2 \cdot 10^{-10}} = 0,92$$

Из уравнения (8.22) находим

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HCN}] = x, [\text{NH}_4^+] = [\text{CN}^-] = c_{\text{NH}_4\text{CN}} - x$$

Подставляем найденные концентрации в $K_{\text{гидр}}$:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{x^2}{(c_{\text{NH}_4\text{CN}} - x)^2} = 0,92; \quad \frac{x}{c_{\text{NH}_4\text{CN}} - x} = 0,96,$$

отсюда

$$x = \frac{0,96 \cdot 0,1}{1,96} = 0,049 \text{ моль/л.}$$

Следовательно,

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HCN}] = 0,049 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CN}^-] = 0,051 \text{ моль/л.}$$

Находим $[\text{H}^+]$:

$$K_{\text{HCN}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 6,2 \cdot 10^{-10}; [\text{H}^+] = \frac{6,2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,49}{0,051} =$$

$$= 6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л; pH} = 9,2.$$

Находим степень гидролиза:

$$h = \frac{[\text{HCN}]}{c_{\text{NH}_4\text{CN}}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{c_{\text{NH}_4\text{CN}}} = \frac{0,049}{0,1} = 0,49 = 49\%.$$

В присутствии сильно гидролизующихся ионов CN^- существенно увеличилась и степень гидролиза ионов NH_4^+ (см. а) этого же примера).

Задачи

497. Какие из приведенных ниже солей гидролизуются? Для каждой из гидролизующихся солей напишите в молекулярно-ионной форме уравнение гидролиза и укажите реакцию водного раствора соли: а) NaBr ; б) KNO_3 ; в) NaClO_3 ; г) NH_4ClO_4 ; д) HCOONH_4 ; е) KI ; ж) CH_3COOK ; з) $\text{Ca}(\text{CN})_2$; и) $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$; к) $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; л) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; м) $\text{Ca}(\text{ClO})_2$; н) NaClO_4 ; о) KBrO_3 ; п) $\text{CaCl}(\text{OCl})$.

498. Вычислите константу гидролиза формиата натрия HCOONa . Какова степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH раствора?

499. Вычислите константу гидролиза гипохлорита калия. Каковы степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH раствора?

500. Вычислите константу гидролиза хлорида аммония. Каковы степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH раствора?

501. Вычислите pH и степень гидролиза 0,1 М раствора NaF .

502. Вычислите pH и степень гидролиза 0,2 М раствора $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

503. Вычислите pH и степень гидролиза 0,05 М раствора NH_4NO_2 .

504. Вычислите pH и степень гидролиза 0,1 М раствора NH_4HCOO .

505. Вычислите pH и степень гидролиза 0,5 М раствора AgF .

506. Вычислите pH и степень гидролиза 0,2 М раствора NaNO_2 с учетом ионной силы раствора*.

507. Вычислите pH и степень гидролиза 0,4 М раствора NH_4CN с учетом ионной силы*.

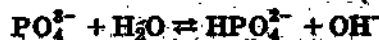
Гидролиз средних солей, образованных сильными основаниями и слабыми многоосновными кислотами. Эта группа включает средние соли, образованные основаниями щелочных металлов и многоосновными слабыми кислотами, например Na_2CO_3 , K_2SO_3 , Na_2S , Na_3PO_4 и т. п. Соли слабых многоосновных кислот, образованные сильными основаниями щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba), в подавляющем большинстве малорастворимы.

В водном растворе Na_2CO_3 устанавливается равновесие:



Так как реакции гидролиза представляют интерес в основном потому, что они обуславливают отличающуюся от нейтральной реакцию среды раствора, то вторую степень гидролиза можно не рассматривать — добавка гидроксид-ионов, обусловленная второй ступенью, очень мала — она не превышает погрешности приготовления раствора заданной концентрации, или погрешности определения констант диссоциации.

Такие же соотношения между первой и последующими степенями гидролиза существуют и в растворах солей слабых трех- и четырехосновных кислот, например, гидролиз ортофосфата натрия достаточно полно описывается первой ступенью:



Но и эти равновесия в не очень разбавленных растворах оказываются смещенными влево.

* Ионная сила создается только названным веществом и продуктами его превращения.

Константы гидролиза карбоната и фосфата щелочного металла равны:

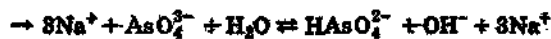
$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2 \text{ H}_2\text{CO}_3} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4},$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{K_w}{K_3 \text{ H}_3\text{PO}_4} = \frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-13}} = 2,3 \cdot 10^{-2}.$$

Растворы солей, образованных сильными основаниями и слабыми многоосновными кислотами, имеют щелочную реакцию. Расчет pH и степеней гидролиза в растворах солей многоосновных слабых кислот аналогичен расчету для растворов одноосновных слабых кислот.

Пример 1. Вычислите pH и степени гидролиза по всем ступеням в 0,03 М растворе ортоарсената натрия.

Решение. Напишем уравнение реакции и выражение константы гидролиза ортоарсената натрия:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} = \frac{K_w}{K_3 \text{ H}_3\text{AsO}_4} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-12}} = 3,3 \cdot 10^{-3}.$$

Из уравнения (8.23) видно, что $[\text{HAsO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]$, а

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = c_{\text{Na}_3\text{AsO}_4} - [\text{HAsO}_4^{2-}] = c_{\text{Na}_3\text{AsO}_4} - [\text{OH}^-],$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{Na}_3\text{AsO}_4} - [\text{OH}^-]} = 3,3 \cdot 10^{-3}.$$

Отношение $c_{\text{Na}_3\text{AsO}_4} / K_{\text{гидр}} = 8,9 < 100$. Следовательно, надо решать полное уравнение:

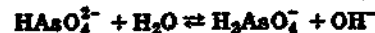
$$[\text{OH}^-]^2 + K_{\text{гидр}} [\text{OH}^-] - K_{\text{гидр}} c_{\text{Na}_3\text{AsO}_4} = 0,$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{гидр}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{гидр}}}{2}\right)^2 + c_{\text{Na}_3\text{AsO}_4} K_{\text{гидр}}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } \text{pOH} = 2,3; \text{pH} = 11,7.$$

Степень гидролиза

$$\lambda = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{c_{\text{Na}_3\text{AsO}_4}} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3}}{0,03} = 0,188 = 18,8\%.$$

Концентрация продукта гидролиза, образованного по второй ступени



равна (см. пример 3, с. 174) второй константе гидролиза:

$$[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = K_{2\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{1,05 \cdot 10^{-7}} = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Концентрация продуктов гидролиза, образованных по третьей ступени гидролиза,



определяется из выражения третьей константы гидролиза арсената натрия:

$$K_{3\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = \frac{K_w}{K_1 \text{ H}_3\text{AsO}_4} = \frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-12}.$$

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] K_{3\text{гидр}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{2\text{гидр}} K_{3\text{гидр}}}{5,6 \cdot 10^{-3}} = 2,8 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

Из этого расчета видно, что концентрация гидроксид-ионов, соответствующая первой ступени, равна $[\text{OH}^-]_1 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Она существенно превышает концентрацию гидроксид-ионов, образованных по второй ступени $[\text{OH}^-]_2 = [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$, и еще более превышает концентрацию гидроксид-ионов, образованных по третьей ступени гидролиза: $[\text{OH}^-]_3 = [\text{H}_3\text{AsO}_4] = 2,8 \times 10^{-17} \text{ моль/л}$.

Как отмечалось выше, по этой причине гидролиз солей слабых многоосновных кислот и описывается только первой ступенью гидролиза.

Задачи

508. Напишите в молекулярно-ионной форме уравнения гидролиза солей и укажите реакцию среды их водных растворов: а) Na_2SO_3 ; б) K_2S ; в) K_2CO_3 ; г) Na_3AsO_4 ; д) Li_2S ; е) K_3PO_4 ; ж) BaS ; з) K_2SO_3 .

509. Вычислите константу гидролиза карбоната натрия, степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH раствора.

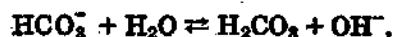
510. Вычислите константу гидролиза ортофосфата натрия. Каков pH: а) 2,4 М раствора Na_3PO_4 ; б) 0,1 М раствора той же соли? Определите в обоих случаях степень гидролиза соли.

511. Вычислите константу гидролиза сульфита натрия, степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH раствора.

512. Вычислите pH и степень гидролиза в 0,05 М растворе K_2CO_3 .

513. Вычислите pH и степень гидролиза в 0,01 М растворе Na_3PO_4 .

Гидролиз кислых солей и реакция среды их водных растворов. Кислые соли тоже подвергаются гидролизу. Так, в водном растворе NaHCO_3 устанавливается равновесие

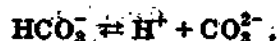


константа которого

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w}{K_1 \text{ H}_2\text{CO}_3} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

Константа гидролиза NaHCO_3 количественно характеризует тенденцию иона HCO_3^- присоединять ионы H^+ из воды, освобождая эквивалентное число ионов OH^- .

Однако ион HCO_3^- участвует и в процессе электролитической диссоциации

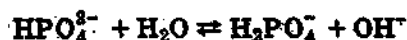


константа диссоциации которого

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

количественно характеризует противоположную тенденцию этого иона — отщеплять протоны. Для раствора NaHCO_3 $K_{\text{гидр}} > K_2$ ($2,2 \cdot 10^{-8} > 4,8 \cdot 10^{-11}$), и, следовательно, несколько преобладает тенденция ионов HCO_3^- присоединять протоны из воды. Это находится в полном согласии с опытом, показывающим, что раствор NaHCO_3 имеет слабощелочную реакцию среды.

Повторяя те же рассуждения по отношению к Na_2HPO_4 , в растворе которого устанавливаются равновесия



приходим к выводу, что для сравнительной характеристики двух тенденций необходимо сравнить константы гидролиза и диссоциации иона HPO_4^{2-} . Константа гидролиза определяется выражением

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2 \text{ H}_2\text{PO}_4} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,67 \cdot 10^{-7}.$$

Константа диссоциации иона HPO_4^{2-} — это третья константа диссоциации фосфорной кислоты K_3 — $4,4 \cdot 10^{-13}$.

В случае дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 реакцию среды определяют следующие равновесия:



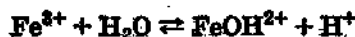
И необходимо сопоставить вторую константу диссоциации фосфорной кислоты, равную $6,2 \cdot 10^{-8}$, с константой гидролиза, которая в данном случае равна

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4]} = \frac{K_w}{K_1 \text{ H}_3\text{PO}_4} = \frac{10^{-14}}{7,6 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-12}.$$

Задачи

514. Напишите в молекулярно-ионной форме уравнения гидролиза гидросолей и определите реакцию их водных растворов: а) NaHSO_3 ; б) NaHS ; в) KHCO_3 ; г) Na_2HPO_4 ; д) NaH_2PO_4 ; е) $\text{Ca}(\text{HS})_2$; ж) NaHSO_3 ; з) NaH_2PO_4 .

Гидролиз солей, образованных сильными кислотами и слабыми многокислотными основаниями (многозарядными катионами металлов). В растворах солей типа ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 концентрация ионов водорода определяется первыми ступенями гидролиза:

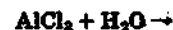


Растворы этих и им подобных солей имеют кислую реакцию среды. Обычно равновесная концентрация молекул $\text{Me}(\text{OH})_n$ над осадком $\text{Me}(\text{OH})_n(\text{т})$ составляет $10^{-8} - 10^{-5}$ моль/л. Поэтому в ряде случаев в разбавленных растворах солей (например, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) концентрация продуктов реакции по последней ступени гидролиза превышает равновесную концентрацию молекул гидроксида над осадком. И хотя это не означает, что последняя ступень гидролиза идет в такой степени, что влияет на кислотность раствора соли, но при длительном стоянии растворов или при нагревании с образованием осадка следует считаться. Если образование осадка нежелательно, то небольшое подкисление предотвратит его выпадение.

Вычисление концентрации ионов H^+ , pH и степеней гидролиза производят по аналогии с растворами солей типа Na_2CO_3 , Na_3PO_4 .

Пример 1. Вычислите pH и степень гидролиза в 0,1 М растворе AlCl_3 .

Решение. Напишем уравнение реакции и выражение константы гидролиза:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{AlOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}^{3+}]} = \frac{K_w}{K_{\text{AlOH}^{2+}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}.$$

Из уравнения (3.24) следует:

$$[\text{AlOH}^{2+}] = [\text{H}^+]; [\text{Al}^{3+}] = c_{\text{AlCl}_3} - [\text{H}^+]; \quad (3.24)$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{AlCl}_3} - [\text{H}^+]} = 10^{-5}.$$

Отношение $c_{\text{AlCl}_3}/K_{\text{гидр}} = 0,1/10^{-5} = 10^4 > 100$, поэтому

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{AlCl}_3}}; [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{гидр}} c_{\text{AlCl}_3}} = \sqrt{10^{-5} \cdot 0,1} = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Степень гидролиза h равна

$$h = \frac{\sqrt{K_{\text{гидр}}}}{\sqrt{c_{\text{AlCl}_3}}} = \sqrt{\frac{10^{-5}}{0,1}} = 0,01 = 1\%.$$

Задачи и упражнения

515. Напишите в молекулярно-ионной форме уравнения гидролиза солей и укажите реакцию их водных растворов: а) ZnCl_2 ; б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; в) FeSO_4 ; г) MnSO_4 ; д) AlCl_3 ; е) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; ж) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; з) CrCl_3 .

516. Вычислите pH и степень гидролиза в 0,3 М растворе ZnCl_2 .

517. Вычислите pH и степень гидролиза в 0,02 М растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

518. Вычислите pH и степень гидролиза в 0,05 М растворе SnCl_2 .

519. Вычислите pH и степень гидролиза в 0,1 М растворе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

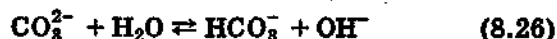
520. Вычислите pH и степень гидролиза в 0,1 М растворе FeCl_3 .

Гидролиз солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами. В растворах солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами, гидролизу подвергаются и катион, и анион. Рассмотрим некоторые отдельные случаи.

Катион и анион однозарядны. К этой группе относятся соли аммония NH_4F , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NH_4CN (см. пример 3, с. 185), AgF , TlF , TlCN и некоторые другие.

Катион однозарядный, анион многозарядный. Эта группа солей включает главным образом соли аммония, как нормальные, так и кислые, образованные слабыми многоосновными кислотами, например $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Ti}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Ti_3PO_4 .

При гидролизе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ устанавливаются равновесия:



Так как K_2 угольной кислоты ($4,8 \cdot 10^{-11}$) меньше константы диссоциации NH_4OH ($1,8 \cdot 10^{-5}$), нетрудно сделать вывод, что ионов водорода связывается больше и, следовательно, реакция среды раствора будет слабощелочная. К тому же выводу можно прийти при сопоставлении констант гидролиза, которые соответственно равны:

для равновесия (8.25)

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10},$$

для равновесия (8.26)

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,5 \cdot 10^{-4}.$$

Константа гидролиза ионов CO_3^{2-} больше; следовательно, в растворе будут преобладать ионы OH^- .

Расчет концентраций ионов в растворах солей, образованных слабыми одноосновными основаниями и слабыми многоосновными кислотами, требует предварительного выбора такого равновесия, которое включает все основные компоненты раствора.

Пример 1. Вычислите pH и степени гидролиза по катиону и аниону в 0,2 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Решение. Напишем уравнения реакций и вычислим константы гидролиза двух ступеней:



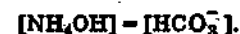
$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}K_2 \text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 11,6; \quad (8.28)$$



$$K_{2 \text{ гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}K_1 \text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}} = 1,2 \cdot 10^{-3}.$$

Хотя $K_{2 \text{ гидр}}$ не очень мала, тем не менее вторая ступень гидролиза будет подавлена большой концентрацией NH_4OH , образовавшегося по первой ступени.

В качестве расчетного выбираем равенство (8.28), из которого следует, что самой малой будет $[\text{CO}_3^{2-}]$; ее обозначаем x . Из уравнения (8.27) следует



Обозначим концентрацию $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ через c :



Так как 1 моль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ содержит 2 моль ионов NH_4^+ , то

$$2c = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4\text{OH}]; \quad [\text{NH}_4^+] = 2c - [\text{NH}_4\text{OH}] = 2c - c + x = c + x.$$

Подставляем найденные концентрации в (8.28):

$$11,6 = \frac{(c-x)^2}{(c+x)x}$$

откуда

$$x = \frac{(c-x)^2}{11,6(c+x)} \quad (8.29)$$

$$x \approx \frac{c}{11,6} \quad (8.30)$$

Последнее приближение получается, если пренебречь величиной x по сравнению с c . Однако вследствие небольшой величины $K = 11,6$ погрешность такого расчета может оказаться больше 5%. Избежать большой погрешности расчета можно путем решения полного квадратного уравнения. Но, по-видимому, рациональнее, вычислив приближенное значение x_1 по формуле (8.30), подставить его в формулу (8.29) и получить более точное решение:

$$x_1 = \frac{0,2}{11,6} = 1,72 \cdot 10^{-2}$$

$$x_2 = \frac{(0,2 - 1,72 \cdot 10^{-2})^2}{11,6(0,2 + 1,72 \cdot 10^{-2})} = 1,33 \cdot 10^{-2}$$

Первое решение на 24% больше истинного, а второе на 4% меньше. Точность второго решения можно считать удовлетворительной.

Процедура вычисления может быть существенно облегчена составлением небольшой программы расчета по уравнению (8.29) для МК-61:

00 П → x 0	04 П → x 0	08 П → x 1	12 ВП
01 П → x 2	05 П → x 2	09 +	13 00
02 -	06 +	10 c/П	
03 P x ²	07 +	11 x → П2	

c	П0
11,6	П1
П2	x

Таким образом, $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,33 \cdot 10^{-2}$ моль/л,

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{NH}_4\text{OH}] = 0,2 - 1,33 \cdot 10^{-2} = 0,187 \text{ моль/л,}$$

$$h_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{0,187}{0,2} = 0,93 = 93\%,$$

$$h_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{2c} = \frac{0,187}{0,4} = 0,468 = 46,8\%.$$

$$K_{\text{NH}_4\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11},$$

$$[\text{H}^+] = 4,8 \cdot 10^{-11} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-11} \frac{0,187}{1,33 \cdot 10^{-2}} =$$

$$= 6,7 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, pH} = 9,17.$$

Катион многозарядный, анион однозарядный. Растворимые соли этой группы крайне немногочисленны. К ним относятся ацетаты и формиаты некоторых металлов, например алюминия, железа, магния, меди. Гидролиз их значительно усиливается при нагревании, приводит к выпадению в осадок основных солей.

Катион и анион многозарядны. Подавляющее большинство солей этой группы малорастворимо. Гидролиз солей незначительно влияет на кислотность растворов, хотя степени гидролиза и велики вследствие малых концентраций в растворах и взаимного усиления гидролиза (см. с. 180—183).

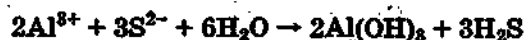
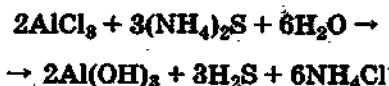
Сульфиды некоторых трехвалентных металлов, например алюминия и хрома, в водном растворе полностью и необратимо гидролизуются с образованием оснований и кислоты:



Взаимодействие растворов двух солей, усиливающих гидролиз друг друга. Если смешать растворы солей, одна из которых гидролизует по катиону, а другая — по аниону, то степени гидролиза и катиона, и аниона увеличиваются. Так, степень гидролиза 0,1 М раствора NH_4Cl составляет $7,5 \cdot 10^{-3}\%$, а 1 М раствора NaCN — 0,4%, в растворе же, содержащем 0,1 моль/л NH_4Cl и 1 моль/л NaCN , степени гидролиза ионов NH_4^+ и CN^- соответственно составляют 90 и 9%.

В ряде случаев смешивание растворов двух солей приводит к столь значительному усилению гидролиза, что он оказывается практически необратимым и в осадок выпадает гидроксид. С образованием осадков гидроксида взаимодействуют растворы солей алюминия, хро-

ма(III) и железа(III) с карбонатами, соли алюминия и хрома(III) с сульфидами, алюминаты с солями аммония например:



Задачи и упражнения

521. Напишите молекулярно-ионные формы уравнений гидролиза (отдельно для катиона и аниона) и укажите реакцию водных растворов солей: а) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$; в) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$; г) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

522. Напишите молекулярно-ионные формы уравнений гидролиза и укажите реакцию водных растворов солей: а) NH_4HS ; б) NH_4HSO_3 ; в) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

523. Напишите молекулярно-ионные формы уравнений гидролиза и укажите реакцию водных растворов солей: а) $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$; б) $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$; в) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

524. Напишите в молекулярной и молекулярно-ионной форме уравнения реакций и объясните механизм их протекания:

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{AlCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{AlCl}_3 + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \dots$
- $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{CO}_3 + \dots$
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

525. Охарактеризуйте поведение в растворе следующих солей и укажите реакцию их водных растворов:

- $\text{Al}(\text{BrO}_3)_3$; б) HCOOK ; в) K_2SeO_4 ; г) NH_4Br ;
- K_3AsO_4 ; е) $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3$; ж) K_2Se ; з) K_2TeO_3 ; и) K_2HPO_3 ;
- Li_2SO_3 ; л) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; м) NaAsO_2 ; н) NH_4AsO_2 ;
- KHSO_3 ; п) K_2HAsO_4 ; р) KH_2AsO_4 ; с) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; т) SrI_2 ;
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ф) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; х) $\text{FeSO}_4 \cdot x(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

526. Укажите, не производя вычислений, в каком из растворов двух солей равной концентрации pH больше или меньше (см. Приложение 8, 9):

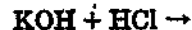
- | | |
|---|--|
| а) NaClO_4 и NaClO ; | е) CH_3COONa и HCOONa ; |
| б) K_2S и K_2Se ; | ж) Na_2CO_3 и Na_2SO_3 ; |
| в) K_2S и K_2Te ; | з) Na_2SO_3 и Na_2TeO_3 ; |
| г) Na_2CO_3 и NaHCO_3 ; | и) HCOONa и HCOONH_4 ; |
| д) Na_2SO_3 и NaHSO_3 ; | к) CH_3COONa и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. |

527. Вычислите pH и степени гидролиза по катиону и аниону в 0,3 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

528. Вычислите pH и степени гидролиза по катиону и аниону 0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Реакции нейтрализации. Реакции нейтрализации в узком смысле — это ионные реакции, сопровождающиеся образованием воды из свободных ионов водорода и гидроксид-ионов. В более широком смысле под реакциями нейтрализации можно понимать такие реакции, в которых кислая среда раствора становится менее кислой, а щелочная среда — менее щелочной.

Ионная реакция нейтрализации протекает необратимо между сильной кислотой и сильным основанием, например:



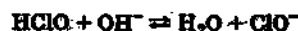
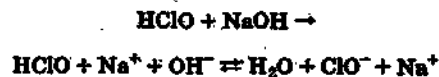
При этом если кислота и основание взяты в эквивалентных количествах, то реакция среды становится нейтральной.

Реакции нейтрализации, в которых участвуют слабые электролиты, обратимы, и при эквивалентных количествах кислоты и основания среда раствора, как правило, не получается нейтральной.

Если слабая кислота нейтрализуется сильным основанием, то при эквивалентных количествах кислоты и основания реакция среды раствора будет щелочной.

Пример 1. Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением к 1 л 0,1 М раствора хлорноватистой кислоты 0,1 моль NaOH.

Решение. Уравнение реакции имеет вид:



$$K = \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{HClO}}}{K_w} = 5 \cdot 10^6.$$

Так как в раствор кислота и щелочь введены в эквивалентных количествах, то концентрации гидроксид-ионов и молекул HClO равны друг другу.

Из баланса по атомам хлора имеем:

$$c_{\text{HClO}} = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-]; [\text{ClO}^-] = c_{\text{HClO}} - [\text{HClO}] =$$

$$= c_{\text{HClO}} - [\text{OH}^-];$$

$$5 \cdot 10^{-6} = \frac{c_{\text{HClO}} - [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2} \approx \frac{c_{\text{HClO}}}{[\text{OH}^-]^2};$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{c_{\text{HClO}}}{5 \cdot 10^{-6}}} = \sqrt{\frac{0,1}{5 \cdot 10^{-6}}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = 3,85, \text{ pH} = 10,15.$$

Если сильная кислота нейтрализуется слабым основанием, то при эквивалентных количествах кислоты и основания реакция среды будет кислой.

Пример 2. Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением к 1 л 0,1 М раствора бромоводородной кислоты 0,1 моль NH_4OH .

Решение. Решение аналогично предыдущему. Уравнение реакции имеет вид:



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 1,76 \cdot 10^9.$$

Выразим константу через $[\text{H}^+]$ и $c_{\text{NH}_4\text{OH}}$:

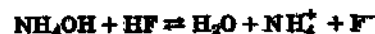
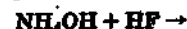
$$1,76 \cdot 10^9 = \frac{c_{\text{NH}_4\text{OH}} - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} \approx \frac{c_{\text{NH}_4\text{OH}}}{[\text{H}^+]^2};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{0,1}{1,76 \cdot 10^9}} = 7,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л, pH} = 5,12.$$

При нейтрализации слабой кислоты слабым основанием реакция среды — при эквивалентных количествах кислоты и основания — может быть и кислой, и щелочной, и нейтральной, в зависимости от относительной силы кислот и оснований, характеризуемой константами диссоциации.

Пример 3. Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением 0,1 моль NH_4OH к 1 л 0,1 М раствора фтороводородной кислоты.

Решение. Составим уравнение реакции:



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{F}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HF}]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 6,8 \cdot 10^{-4}}{10^{-14}} = 1,2 \cdot 10^6;$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HF}]; [\text{NH}_4^+] = [\text{F}^-] =$$

$$= c_{\text{NH}_4\text{OH}} - [\text{NH}_4\text{OH}] = c_{\text{HF}} - [\text{HF}];$$

$$\frac{(c_{\text{HF}} - [\text{HF}])^2}{[\text{HF}]^2} = 1,2 \cdot 10^6; \frac{c_{\text{HF}} - [\text{HF}]}{[\text{HF}]} = 1,1 \cdot 10^3 \approx \frac{c_{\text{HF}}}{[\text{HF}]};$$

$$[\text{HF}] = \frac{c_{\text{HF}}}{1,1 \cdot 10^3} = \frac{0,1}{1,1 \cdot 10^3} = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

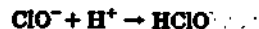
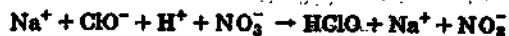
$$K_{\text{HF}} = 6,8 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{6,8 \cdot 10^{-4} \cdot 9,1 \cdot 10^{-5}}{0,1 - 9,1 \cdot 10^{-5}} = 6,19 \cdot 10^{-7}; \text{ pH} = 6,2.$$

С точки зрения протолитической теории кислот и оснований кислотой является вещество, способное отдавать протон, а основанием — вещество, способное присоединять протон. При таком подходе расширяются и круг кислот, и круг оснований. К кислотам, наряду с обычными кислотами, относятся ионы металлов, существующие в водных растворах в форме аквакомплексов. К основаниям, наряду с обычными, относятся анионы слабых кислот.

Пример 4. а) Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением 0,1 моль NaClO к 1 л 0,1 М раствора HNO₃. б) Сколько молей NaClO следует добавить к 1 л 0,1 М раствора HNO₃, чтобы pH стал равен 7?

Решение. а) Составим уравнение реакции:



Данная ионная реакция необратима, однако сам процесс образования HClO и ее диссоциации обратим, и в нем достигается равновесие:



$$K = \frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{\text{HClO}}} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-8}} = 2 \cdot 10^7.$$

Так как гипохлорит натрия и азотная кислота были введены в эквивалентных количествах, то можно написать

$$[\text{ClO}^-] = [\text{H}^+]$$

Отсюда

$$2 \cdot 10^7 = \frac{c_{\text{NaClO}} - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} \approx \frac{c_{\text{NaClO}}}{[\text{H}^+]^2};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{0,1}{2 \cdot 10^7}} = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, pH} = 4,15.$$

б) Для этого случая задано, что $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л:

$$2 \cdot 10^7 = \frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}; \quad \frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]} = 2 \cdot 10^7 [\text{H}^+] = 2 \cdot 10^7 \cdot 10^{-7} = 2.$$

Нейтральная среда раствора может получиться в том случае, если ионы водорода будут образовываться в растворе только при диссоциации воды. Тогда все ионы водорода, введенные в раствор с азотной кислотой, должны быть связаны гипохлорит-ионами,

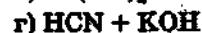
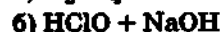
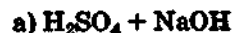
$$\text{т. е. } [\text{HClO}] = 0,1 \text{ моль/л; } [\text{ClO}^-] = \frac{[\text{HClO}]}{2} = \frac{0,1}{2} = 0,05.$$

Следовательно, $c_{\text{NaClO}} = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] = 0,1 + 0,05 = 0,15 \text{ моль/л.}$

Добавление 0,15 моль NaClO к 1 л 0,1 М раствора HNO₃ делает среду нейтральной.

Задачи и упражнения

529. Напишите в молекулярно-ионной форме уравнения реакций нейтрализации и укажите, какая из них протекает обратимо, а какая — необратимо. Укажите также реакцию среды (нейтральная, кислая или щелочная) при условии, если основание и кислота взяты в строго эквивалентных количествах:



530. Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением 0,2 моль уксусной кислоты к 1 л 0,2 М раствора KOH.

531. Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением 0,1 моль NaOH к 1 л 0,1 М раствора H₃PO₄.

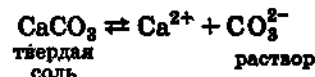
532. Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением 0,2 моль NaOH к 1 л 0,1 М раствора H₃PO₄.

533. Сколько молей HCl надо добавить к 1 л 0,1 М раствора Na₂SO₃, чтобы pH стал равен 7?

534. Сколько молей KOH надо добавить к 1 л 0,1 М раствора H₃PO₄, чтобы pH стал равен 7?

8.5. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Произведение растворимости. В насыщенном растворе малорастворимой соли, например CaCO₃, находящемся в соприкосновении с твердой солью, непрерывно протекают два противоположно направленных процесса. Под действием полярных молекул воды с поверхности соли постоянно отрываются гидратированные ионы Ca²⁺ и CO₃²⁻. Эти гидратированные ионы, сталкиваясь при движении с поверхностью соли, освобождаются от гидратных оболочек и занимают свои места на поверхности кристаллической решетки. В условиях равновесия эти два процесса протекают с одинаковыми скоростями



и могут быть описаны константой равновесия — произведением растворимости (см. с. 150; 162—164):

$$\Pi P = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} = 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

Так как растворимость малорастворимых солей мала, то коэффициенты активности близки к единице и активности могут быть заменены концентрациями:

$$\Pi P_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

По величине произведения растворимости малорастворимой соли можно вычислить ее растворимость.

Пример 1. Вычислите растворимость SrSO_4 в моль/л.

Решение. Обозначим растворимость SrSO_4 через s моль/л (молярная растворимость):



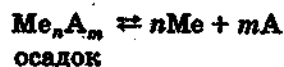
Концентрация $[\text{Sr}^{2+}] = s$ моль/л и $[\text{SO}_4^{2-}] = s$ моль/л, следовательно,

$$\Pi P = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2,$$

отсюда

$$s = \sqrt{\Pi P} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

В общем случае для малорастворимой соли состава Me_nA_m соотношение между растворимостью s и произведением растворимости устанавливается следующим образом. Уравнение реакции растворения малорастворимой соли имеет вид:



$$\Pi P = [\text{Me}]^n [\text{A}]^m,$$

$$[\text{Me}] = ns \text{ моль/л; } [\text{A}] = ms \text{ моль/л.}$$

$$\text{Отсюда } \Pi P = (ns)^n (ms)^m = n^n m^m s^{n+m},$$

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{\Pi P}{n^n m^m}}.$$

Пример 2. Вычислите (не учитывая гидролиза) растворимость в молах на литр и в граммах на литр и молярные концентрации ионов в насыщенном растворе $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.



$$\Pi P = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Если s — растворимость $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, моль/л, то, по уравнению реакции,

$$[\text{Ba}^{2+}] = 3s; [\text{PO}_4^{3-}] = 2s;$$

$$\Pi P = (3s)^3 (2s)^2 = 108s^5 = 6,3 \cdot 10^{-39}.$$

$$\text{Отсюда находим } s \approx \sqrt[5]{\frac{6,3 \cdot 10^{-39}}{108}} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Молекулярная масса $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 = 602$ а.е.м., молярная масса — 602 г/моль; следовательно,

$$s = 602 \cdot 9 \cdot 10^{-9} = 5,42 \cdot 10^{-6} \text{ г/л.}$$

Концентрация ионов бария составляет $9 \cdot 10^{-9} \cdot 3 = 2,7 \times 10^{-8}$ моль/л, а ионов $\text{PO}_4^{3-} = 9 \cdot 10^{-9} \cdot 2 = 1,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Если в насыщенном растворе малорастворимой соли, например карбоната кальция, увеличить концентрацию одного из ионов, например Ca^{2+} , добавив к раствору некоторое количество хорошо растворимого CaCl_2 , то это вызовет уменьшение растворимости — уменьшение концентрации ионов CO_3^{2-} вследствие смещения равновесия в направлении образования дополнительного количества твердой соли. К уменьшению растворимости — уменьшению концентрации ионов Ca^{2+} — приведет и добавление к насыщенному раствору CaCO_3 растворимого карбоната, например Na_2CO_3 . Увеличение концентрации одного вида ионов в насыщенном растворе малорастворимой соли приводит к уменьшению концентрации другого вида ионов. Величина ΠP , выраженная через активности, при этом остается постоянной.

Следствием этого является правило, широко используемое в практике химического анализа. Осаждение какого-либо иона следует производить избытком иона-осадителя*.

Пример 3. Вычислите растворимость SrSO_4 . Во сколько раз уменьшится растворимость SrSO_4 после добавления к 1 л насыщенного раствора 0,01 моля K_2SO_4 ?

Решение. 1. Без учета ионной силы раствора. Растворимость в воде равна $\sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = 5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Если обозначить через s моль/л растворимость SrSO_4 в 0,01 М растворе K_2SO_4 , то концентрация ионов Sr^{2+} составит s моль/л, а концентрация ионов $\text{SO}_4^{2-} = (s + 0,01)$ моль/л, где 0,01 — дополнительная концентрация SO_4^{2-} , обусловленная диссоциацией 0,01 моль/л K_2SO_4 . Произведение концентраций ионов равно ПР :

$$s(s + 0,01) = 3,2 \cdot 10^{-7} = s \cdot 0,01; s = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Растворимость SrSO_4 в 0,01 М растворе K_2SO_4 меньше ее растворимости в воде в

$$\frac{5,7 \cdot 10^{-4}}{3,2 \cdot 10^{-5}} = 18 \text{ раз.}$$

2. С учетом ионной силы. В действительности растворимость SrSO_4 уменьшается не так сильно. Увеличение ионной силы насыщенного раствора SrSO_4 после добавления K_2SO_4 приводит к уменьшению коэффициентов активности и Sr^{2+} , и SO_4^{2-} , а так как величина ПР остается постоянной, то это означает, что растворимость несколько увеличивается.

Коэффициенты активности ионов Sr^{2+} и SO_4^{2-} в 0,01 М растворе K_2SO_4 ($\mu = 0,03$), рассчитанные по формуле Дэвиса (8.11), составляют 0,55. После прибавления K_2SO_4 растворимость SrSO_4 уменьшится и составит s моль/л. Тогда активность ионов Sr^{2+} со-

ставит 0,55 s , а ионов $\text{SO}_4^{2-} = (s + 0,01) \cdot 0,55$. Следовательно, $\text{ПР} = 3,2 \cdot 10^{-7} = 0,55s \cdot 0,55(s + 0,01) \approx 0,55^2 \cdot 0,01s$, откуда

$$s = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{0,55^2 \cdot 0,01} = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

Растворимость SrSO_4 уменьшилась в $\frac{5,7 \cdot 10^{-4}}{1,06 \cdot 10^{-4}} = 5,4$ раза.

Итак, добавление хорошо растворимого сильного электролита к насыщенному раствору малорастворимой соли с общим для них ионом действует двояко. С одной стороны, увеличение концентрации общего иона влечет за собой уменьшение растворимости малорастворимой соли, а с другой стороны, вследствие увеличения ионной силы раствора растворимость несколько увеличивается, проявляется солевой эффект.

Рассмотрим пример солевого эффекта, не осложненного другими взаимодействиями.

Пример 4. Во сколько раз увеличится растворимость BaSO_4 после добавления к 1 л его насыщенного раствора 0,2 моль KNO_3 ?

Решение. Растворимость BaSO_4 в воде составит

$$s_1 = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Коэффициенты активности ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , рассчитанные по уравнению Дэвиса (8.11), составляют $f_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,41$.

Обозначим растворимость BaSO_4 в 0,2 М KNO_3 через s_2 . Находим

$$\text{ПР} = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,41s_2 \cdot 0,41s_2 = 0,41^2 s_2^2,$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{\text{ПР}}{0,41^2}} = \frac{\sqrt{\text{ПР}}}{0,41} = 2,56 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Растворимость увеличилась в $\frac{2,56 \cdot 10^{-5}}{1,05 \cdot 10^{-5}} = 2,5$ раза.

Если при смешивании двух растворов, содержащих ионы малорастворимой соли, оказывается, что произведение концентраций ионов меньше произведения растворимости малорастворимой соли или равно ему, то осадок не образуется. Осадок образуется лишь в том случае, когда произведение концентраций ионов больше ПР . Об-

* Исключение составляют случаи образования комплексных соединений. Например, AgCl хорошо растворим в концентрированной HCl , так как образуется $\text{H}[\text{AgCl}_2]$. Но и в этих случаях небольшой избыток осадителя полезен.

разование осадка прекращается, если произведение концентраций ионов становится равным IP , т. е. когда в системе устанавливается динамическое равновесие между раствором и твердой солью.

Эти рассуждения оказываются особенно важными при анализе условий образования в зависимости от состава раствора таких малорастворимых солей, которые содержат остатки слабых кислот и способные к комплексобразованию катионы.

Задачи

535. Насыщенный раствор $BaCrO_4$ содержит $1,5 \times 10^{-5}$ моль соли в 1 л раствора. Вычислите произведение растворимости $BaCrO_4$.

536. В 1 л насыщенного при комнатной температуре раствора $AgIO_3$ содержится 0,044 г соли. Вычислите произведение растворимости $AgIO_3$.

537. Произведение растворимости $BaSO_4$ составляет $1,1 \cdot 10^{-10}$. Вычислите растворимость $BaSO_4$ в молях на литр и в граммах на литр.

538. Произведение растворимости AgI составляет $8,3 \cdot 10^{-17}$. Вычислите растворимость AgI в молях на литр и в граммах на литр.

539. Какая часть моля ионов Ca^{2+} содержится в 300 мл и сколько граммов ионов Ca^{2+} содержится в 8 л насыщенного раствора сульфата кальция?

540. Вычислите: а) в каком объеме раствора содержится 0,1 г $SrSO_4$; б) в каком объеме раствора содержится 0,56 моль стронция.

541. В 6 л насыщенного раствора $PbSO_4$ содержится в виде ионов 0,186 г свинца. Вычислите произведение растворимости $PbSO_4$.

542. Рассчитайте соотношение концентраций ионов SO_4^{2-} в насыщенных растворах сульфатов бария, стронция и кальция, приняв концентрацию ионов SO_4^{2-} в насыщенном растворе $BaSO_4$ за единицу.

543. Вычислите растворимость Ag_2CrO_4 .

544. Вычислите растворимость $Pb_3(PO_4)_2$.

545. Вычислите растворимость Ag_3PO_4 в молях на литр и в граммах на литр. В каком объеме насыщенного раствора Ag_3PO_4 содержится 0,003 моль серебра?

546. Вычислите массу ионов Ag^+ в 50 мл насыщенного раствора Ag_2CO_3 .

547. В 100 мл насыщенного раствора PbI_2 содержится 0,0268 г свинца в виде ионов. Вычислите произведение растворимости PbI_2 .

548. В каком объеме насыщенного раствора Ag_3AsO_4 содержится 6,4 мг растворенной соли?

549. В каком объеме насыщенного раствора $CaCO_3$ содержится 1 г соли?

550. Вычислите приближенную растворимость (моль/л) и более точную (с учетом активностей ионов) следующих малорастворимых соединений в растворах электролитов, содержащих одновалентный ион: а) $AgIO_3$ в 0,1 М растворе $NaIO_3$; б) CaF_2 в 0,05 М растворе $CaCl_2$; в) $BaSO_4$ в растворе 0,05 М раствора $MgSO_4$.

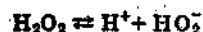
551. Вычислите растворимость (в моль/л) следующих соединений в растворах электролитов и сравните их с растворимостью тех же соединений в воде, указав в каждом случае, во сколько раз повысилась растворимость малорастворимого соединения (солевой эффект): а) $BaSO_4$ в 0,25 М растворе $NaCl$; б) Ag_2CrO_4 в 0,05 М растворе $MgSO_4$; в) $Ba_3(PO_4)_2$ в 0,1 М растворе $NaNO_3$.

552. Учитывая активности ионов, вычислите, произойдет ли образование осадка малорастворимого $CaCrO_4$ при сливании равных объемов 0,1 М растворов $CaCl_2$ и K_2CrO_4 .

Уравнения материальных балансов. Изложенные выше способы расчета равновесных концентраций основывались на определении соотношений концентраций по уравнениям реакций. Следует отметить, что по уравнениям ионных реакций устанавливаются, как правило, приблизительные соотношения, так как обычно не учитываются параллельные и последовательные реакции. Это может привести к чрезмерным ошибкам.

Пример 1. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ в 0,001 М растворе H_2O_2 .

Решение. Пероксид водорода — слабая кислота:



$$K_a = \frac{[H^+][HO_2^-]}{[H_2O_2]} = 2 \cdot 10^{-12}$$

По уравнению реакции диссоциации:

$$[H^+] = [HO_2^-]; [H_2O_2] = c - [HO_2^-] = c - [H^+],$$

$$c/K_a = 10^{-3}/2 \cdot 10^{-12} = 5 \cdot 10^8 > 100,$$

$$2 \cdot 10^{-12} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{c}$$

Следовательно,

$$[H^+] = \sqrt{K_a c} = 2 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-3} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Этот ответ явно неверный, так как в воде концентрация ионов H^+ составляет 10^{-7} моль/л, и добавление кислоты H_2O_2 может ее только увеличить.

Причина ошибки заключается в том, что не учтена диссоциация воды:



Поэтому в водном растворе концентрация ионов H^+ равна сумме концентраций ионов HO_2^- и OH^- :

$$[H^+] = [HO_2^-] + [OH^-].$$

Это равенство, выраженное через $[H^+]$ и $c_{H_2O_2}$, имеет вид:

$$[H^+] = c_{H_2O_2} \frac{K_{H_2O_2}}{[H^+] + K_{H_2O_2}} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Получилось уравнение 3-й степени. Его решение дает величину $[H^+]$ в 0,001 М растворе H_2O_2 , равную $1,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Точные соотношения между концентрациями выражаются уравнениями материальных балансов.

Баланс по числу атомов элементов [см. 5.3].

Пример 2. Составьте уравнение баланса по числу атомов фосфора в растворе фосфорной кислоты, концентрация которой c моль/л.

Решение. В растворе фосфорной кислоты вследствие электролитической диссоциации существуют молекулы H_3PO_4 и ионы $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Поэтому можно составить равенство:

$$c = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}].$$

По числу положительных и отрицательных зарядов. Из принципа электронейтральности следует, что любой макроскопический объем раствора электрически нейтрален. Но так как в растворах электролитов ионы существуют, то это значит, что сумма положительных зарядов катионов равна сумме отрицательных зарядов анионов.

В чистой воде, например, существуют положительные ионы H^+ и отрицательные ионы OH^- . Следовательно, для воды можно написать равенство

$$[H^+] = [OH^-].$$

Пример 3. Составьте уравнение баланса по заряду для ионов водного раствора K_2HPO_4 .

Решение. В водном растворе K_2HPO_4 положительно заряженными ионами являются K^+ и H^+ , а отрицательно заряженными — ионы $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} и OH^- , причем следует иметь в виду, что каждый ион HPO_4^{2-} несет два отрицательных заряда, а ион PO_4^{3-} — три. Составляем уравнение:

$$[K^+] + [H^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-]$$

* В уравнении баланса по числу атомов элемента концентрации молекул и ионов выражают числа частиц в единицах моля. Если, например, $c_{H_3PO_4} = 0,1$ моль/л, то это означает, что в раствор введено атомов фосфора $0,1 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ шт/л. Число атомов фосфора в составе молекул H_3PO_4 равно $7,6 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ шт/л, в составе ионов $H_2PO_4^-$ — $2,4 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ шт/л, в составе ионов HPO_4^{2-} — $6,2 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \times 10^{23}$ шт/л, в составе ионов PO_4^{3-} — $1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ шт/л.

Из уравнений балансов по числу атомов элементов и по заряду можно получить еще несколько форм уравнений материального баланса.

По числу ионов водорода. Можно рассмотреть только такие процессы в растворе, в результате которых ионы H^+ возникают и связываются.

Пример 4. Составьте уравнение баланса по числу ионов H^+ для водного раствора $H_2S + Na_2CO_3$.

Решение. В результате процессов диссоциации и гидролиза в растворе будут существовать ионы и молекулы: H^+ , H_2S , HS^- , S^{2-} , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , OH^- . Если при диссоциации воды образуется ион OH^- , то это означает, что в раствор поступил ион H^+ . Появление в растворе иона HS^- является следствием отщепления от молекулы H_2S одного иона H^+ , а появление иона S^{2-} — двух ионов H^+ . Суммарно из этих процессов диссоциации в раствор поступит $([OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}])$ моль/л ионов H^+ .

Эти ионы H^+ создадут равновесную концентрацию ионов $[H^+]$; часть ионов H^+ израсходуется на образование ионов HCO_3^- , часть — молекул H_2CO_3 . Образовавшиеся при диссоциации ионы H^+ создадут суммарную концентрацию, равную $([H^+] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3])$ моль/л.

Составляем равенство:

$$[OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}] = [H^+] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3] \quad (8.31)$$

По числу ионов H^+ и ионов OH^- . Для реакций гидролиза, в которых ионы H^+ и OH^- образуются только за счет диссоциации воды, общее число ионов H^+ и общее число ионов OH^- в свободном и связанном видах, кроме воды, равны друг другу.

Пример 5. Составьте уравнение баланса по числу ионов OH^- и H^+ для насыщенного водного раствора $Mn_3(PO_4)_2$.

Решение. Ионы H^+ , образующиеся при диссоциации воды, будут существовать в формах H^+ , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4 , а ионы OH^- — в формах OH^- , $MnOH^+$, $Mn(OH)_2^*$. Составляем равенство:

$$[H^+] + [HPO_4^{2-}] + 2[H_2PO_4^-] + 8[H_3PO_4] = [OH^-] + [MnOH^+] + 2[Mn(OH)_2]$$

* $Mn(OH)_2$ — молекулы в растворе.

Задачи

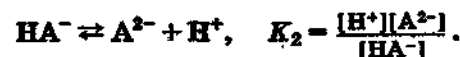
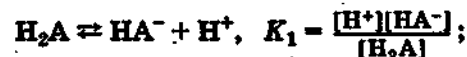
553. Составьте уравнения балансов по числу атомов всех элементов, кроме водорода и кислорода, для растворов следующих соединений: а) KCl ; б) K_2SO_4 ; в) $BaBr_2$; г) $KHSO_4$; д) HCl ; е) $HClO_4$; ж) $Ca(OH)_2$; з) $Fe(OH)_2$; и) $Fe(OH)_3$; к) H_2S ; л) H_3AsO_4 ; м) K_3AsO_4 ; н) Na_2HPO_4 ; о) Na_2CO_3 ; п) $Zn(OH)_2$; р) $Al(OH)_3$; с) $Pb(OH)_2$; т) $Cr(OH)_3$; у) $ZnCl_2$; ф) $AlCl_3$.

554. Составьте уравнения балансов по заряду для растворов следующих соединений: а) HCl ; б) HF ; в) H_2S ; г) H_3PO_4 ; д) $NaOH$; е) $Ba(OH)_2$; ж) $Mn(OH)_2$; з) $Fe(OH)_3$; и) $Zn(OH)_2$; к) $Cr(OH)_3$; л) $Al(OH)_3$; м) K_2SO_4 ; н) K_2SO_3 ; о) $KHSO_3$; п) $FeCl_2$; р) $Fe_2(SO_4)_3$; с) KH_2PO_4 ; т) $AlCl_3$; у) $SnCl_2$; ф) $ZnSO_4$.

555. Составьте уравнения балансов по числу ионов H^+ для водных растворов следующих соединений: а) $HCl + NaF$; б) $HCl + Na_2S$; в) $HCl + Na_3PO_4$; г) $HNO_3 + Na_2HPO_4$; д) $HNO_3 + NaH_2PO_4$; е) $HClO + NaF$; ж) $HBr + HCl$; з) $HCl + KNO_3$; и) $KHS + KH_2PO_4$; к) $H_2S + KH_2PO_4$; л) $H_2S + K_3PO_4$; м) $Na_2S + H_2Se$.

556. Составьте уравнения балансов по числу ионов H^+ и OH^- для растворов следующих соединений: а) $FeCO_3$; б) Ag_2CO_3 ; в) AgF ; г) $FeAsO_4$; д) $BaCO_3$; е) PbI_2 ; ж) Ag_3PO_4 ; з) $AlPO_4$; и) CdS ; к) $CoCO_3$; л) ZnS ; м) $ZnCO_3$; н) $Pb_3(PO_4)_2$; о) $NH_4Cl + Na_2CO_3$; п) $NH_4Cl + Na_3PO_4$.

Доли продуктов диссоциации. Рассмотрим некоторую слабую двухосновную кислоту H_2A . Ее диссоциация описывается следующими уравнениями и константами диссоциации:



Обозначим концентрацию кислоты c_{H_2A} (моль/л), тогда из баланса по числу атомов А следует

$$c_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}].$$

В этом уравнении выразим все концентрации продуктов диссоциации через $[H_2A]$, $[H^+]$ и константы диссоциации:

$$c_{H_2A} = [H_2A] \left\{ 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right\} = [H_2A] \frac{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2}{[H^+]^2}$$

Обозначим: α_{H_2A} — доля недиссоциированных молекул, α_{HA^-} — доля ионов HA^- , а $\alpha_{A^{2-}}$ — доля ионов A^{2-} :

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{c_{H_2A}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2};$$

$$\alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{c_{H_2A}} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2};$$

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{c_{H_2A}} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2}.$$

Отсюда видно, что доли продуктов диссоциации α_i не зависят от общей концентрации электролита, а зависят от концентрации ионов водорода и — через константы диссоциации — от природы электролита.

Если известна кислотность раствора или pH, то в таком растворе легко рассчитать концентрации продуктов диссоциации:

$$[H_2A] = \alpha_{H_2A} \cdot c_{H_2A}; \quad [HA^-] = \alpha_{HA^-} \cdot c_{H_2A};$$

$$[A^{2-}] = \alpha_{A^{2-}} \cdot c_{H_2A}.$$

Полезно отметить, что для любого слабого электролита состава AB_n можно написать общее выражение знаменателя в формуле для расчета долей*:

$$[B]^n + K_1[B]^{n-1} + K_1 K_2[B]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_{n-1}[B] + K_1 K_2 \dots K_n.$$

* Для растворов комплексных соединений доли продуктов диссоциации зависят от концентрации лиганда и природы комплексного соединения.

И далее доля, например, $\alpha_{AB_{n-2}}$ ионов AB_{n-2} равна

$$\alpha_{AB_{n-2}} = \frac{K_1 K_2 [B]^{n-2}}{[B]^n + K_1[B]^{n-1} + K_1 K_2[B]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}.$$

Пример 1. Рассчитайте концентрации ионов $H_2PO_4^-$ и PO_4^{3-} в растворе, в котором общая концентрация фосфат-ионов $c_p = 0,2$ моль/л, а pH = 5.

Решение. Зная pH, находим, что $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л. Из табл. 9 Приложения находим величины констант диссоциации фосфорной кислоты $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$:

$$\alpha_{H_2PO_4^-} = \frac{K_1[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2[H^+] + K_1 K_2 K_3}.$$

Найдем, чему равен знаменатель дроби:

$$[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2[H^+] + K_1 K_2 K_3 = (10^{-5})^2 + 7,6 \cdot 10^{-3} \times (10^{-5})^2 + 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-5} + 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 4,4 \cdot 10^{-13} = 7,67 \cdot 10^{-13}.$$

$$\alpha_{H_2PO_4^-} = \frac{7,6 \cdot 10^{-3} (10^{-5})^2}{7,67 \cdot 10^{-13}} = \frac{7,6 \cdot 10^{-13}}{7,67 \cdot 10^{-13}} = 0,991.$$

$$[H_2PO_4^-] = \alpha_{H_2PO_4^-} \cdot c_p = 0,991 \cdot 0,2 = 0,198 \text{ моль/л},$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{K_1 K_2 K_3}{7,67 \cdot 10^{-13}} = \frac{2,54 \cdot 10^{-22}}{7,67 \cdot 10^{-13}} = 3,3 \cdot 10^{-10},$$

$$[PO_4^{3-}] = \alpha_{PO_4^{3-}} \cdot c_p = 3,3 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2 = 6,6 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

С помощью долей продуктов диссоциации легко выводятся уравнения с одним неизвестным для ионных реакций с участием слабых электролитов и малорастворимых солей. Эти уравнения содержат полную информацию о всех ионных и молекулярных компонентах раствора. Несмотря на громоздкость, они предоставляют логически простой способ расчета концентраций вследствие возможности использования электронно-вычислительной техники.

Пример 2. Составьте уравнение с одним неизвестным — равновесной концентрацией ионов H^+ — для химической системы, полученной введением $c_{Na_2CO_3}$ моль карбоната натрия в c_{H_2S} -молярный раствор сероводорода.

Решение. Перепишем уравнения (8.31) (см. с. 210):

$$[\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Выразим равновесные концентрации продуктов диссоциации сероводородной и угольной кислот через их общие концентрации и доли продуктов диссоциации:

$$\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} + c_{\text{H}_2\text{S}} \frac{K_1 K_2 [\text{H}^+] + 2k_1 \cdot k_2 \text{H}_2\text{S}}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2 \text{H}_2\text{S}} =$$

$$= [\text{H}^+] + c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \frac{K_1 \text{H}_2\text{CO}_3 [\text{H}^+] + 2[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \text{H}_2\text{CO}_3 [\text{H}^+] + K_1 K_2 \text{H}_2\text{CO}_3} \quad (8.32)$$

Получилось уравнение с одним неизвестным 6-й степени. Его решение описано в Приложении.

Пример 3. Рассчитайте pH и равновесные концентрации в растворе примера 2, если $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,3$ моль/л, а $c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,05$ моль/л.

Решение. Для решения задачи вводим в микрокалькулятор МК-61 общую программу решения уравнений В1 и подпрограмму для многочлена (8.32) В1.1. Затем, как это обозначено справа от текста программы, вводим 10^{-14} в регистр памяти П0; $K_1 \text{H}_2\text{S} = 8,9 \cdot 10^{-8}$ в П1; произведение $K_1 K_2 \text{H}_2\text{S} = 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-12}$ в П2; $K_1 \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ в П3; произведение $K_1 K_2 \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,5 \times 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}$ в П4; $c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,05$ в П5; $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,3$ в П6 и относительную погрешность расчета, например 0,01 в Па. Запускаем микрокалькулятор нажатием клавиш В/0, С/П, и через 13 мин 50 с на индикаторе высвечивается $9,97 \cdot 10^{-12}$ — это $[\text{H}^+]$. Нажимаем клавиши Flg и /—/, находим $\text{pH} = 11$. Нажимаем клавиши П → xd и далее последовательным нажатием на клавишу С/П получаем: $[\text{H}_2\text{S}] = 5,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $[\text{HS}^-] = 4,94 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{S}^{2-}] = 6,43 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Так как в регистре памяти П8 находится $\frac{c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\text{знаменатель}}$, то, нажав клавиши П → x3, П → x4, ×, получим $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,248$; нажав клавиши П → x3, П → xd, П → x3, ×, ×, получим $[\text{HCO}_3^-] = 5,16 \cdot 10^{-2}$ моль/л; нажав клавиши П → xd, Fx², П → x3, ×, получим $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,14 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Задачи

557. Рассчитайте концентрации молекул HClO и ионов ClO^- в 0,05 М растворе HClO , pH которого доведен щелочью до 7.

558*. Рассчитайте концентрации молекул H_2S и ионов HS^- и S^{2-} в растворе, полученном поглощением 0,1 моль сероводорода в 1 л аммиачного буферного раствора с $\text{pH} = 9$.

559*. Рассчитайте концентрации молекул H_3PO_4 и ионов PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- в растворе, полученном введением 0,03 моль K_3PO_4 в 1 л ацетатного буферного раствора с $\text{pH} = 5$.

560*. Рассчитайте концентрацию ионов CO_3^{2-} в 0,1 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, pH которого равен 9,2.

561*. Рассчитайте концентрацию ионов S^{2-} и HS^- и молекул H_2S в 0,04 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, при $\text{pH} = 9,25$.

562*. pH 0,3 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ равен 8. Рассчитайте концентрации ионов PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- .

563. Составьте уравнение с одним неизвестным — концентрацией ионов H^+ — для раствора, в 1 л которого содержится c_{HF} моль HF и $c_{\text{NaCH}_2\text{COO}}$ моль CH_3COONa .

564. Составьте уравнение с одним неизвестным — концентрацией ионов H^+ — для раствора, полученного введением $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ моль уксусной кислоты в 1 л раствора фосфата натрия с концентрацией $c_{\text{Na}_2\text{PO}_4}$.

565. Составьте уравнение с одним неизвестным для смеси $\text{HCl} + \text{K}_3\text{PO}_4$.

566. Составьте уравнение с одним неизвестным для раствора H_3PO_4 .

567. Составьте уравнение с одним неизвестным для раствора K_3PO_4 .

* Задачи 558—562 рационально решать с помощью программируемых микрокалькуляторов или программы Mathcad.

568. Составьте уравнения с одним неизвестным для растворов: а) KH_2PO_4 ; б) K_2HPO_4 .

569. Составьте уравнение с одним неизвестным для смеси $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$.

570. Составьте уравнение с одним неизвестным для смеси $\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

571. Составьте уравнение с одним неизвестным для насыщенного раствора FeCO_3 .

572. Составьте уравнение с одним неизвестным для насыщенного раствора $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

573. Составьте уравнение с одним неизвестным для смеси уксусной кислоты с малорастворимым фосфатом железа(III).

574*. Рассчитайте pH раствора, в 1 л которого введено по 0,3 моль H_2S и Na_2CO_3 .

575*. Рассчитайте pH раствора, в 1 л которого введены 0,1 моль H_2S и 0,001 моль Na_2CO_3 .

576*. Рассчитайте pH раствора, в 1 л которого введены 0,1 моль H_2SeO_3 и 0,1 моль Na_2CO_3 .

577*. Рассчитайте pH раствора, в 1 л которого введены 0,1 моль H_2S и 0,8 моль $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

578*. Рассчитайте pH раствора, в 1 л которого введены 0,1 моль H_2S и 0,2 моль Na_2S .

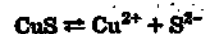
Расчет растворимости малорастворимой соли с учетом гидролиза. Для малорастворимых солей, образованных слабыми основаниями или (и) слабыми кислотами, расчеты с. 201, часто являются грубо приближенными, так как в насыщенных, но очень разбавленных растворах малорастворимых солей степени гидролиза, как правило, велики. Гидролиз увеличивает растворимость соли, иногда многократно; так, например, растворимость CdS увеличивается за счет гидролиза по катиону и аниону в 1300 раз. Однако следует отметить, что влияние гидролиза на растворимость проявляется сильно в том случае, если вследствие малой растворимости растворенная соль не влияет на pH раствора, т. е. он остается практически равным 7. Но тогда оказывается рациональным не

применять программируемую ЭВТ, потому что расчеты можно считать простейшими.

Пример 1. Рассчитайте растворимость CuS в воде.

Решение. Величина ПР для CuS равна $6,3 \cdot 10^{-36}$. Гидролиз ионов Cu^{2+} и S^{2-} вследствие их малой концентрации не изменяет pH воды; $\text{pH} = 7$.

Напишем уравнение диссоциации и выражение ПР для CuS :



$$\text{ПР} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

Общая концентрация меди в растворе равна s , где s — растворимость CuS в моль/л, а $[\text{Cu}^{2+}] = \alpha_{\text{Cu}^{2+}} s$. Аналогично $[\text{S}^{2-}] = \alpha_{\text{S}^{2-}} s$.

Отсюда

$$\text{ПР} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = s^2 \alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{S}^{2-}};$$

$$s = \sqrt{\frac{\text{ПР}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{S}^{2-}}}}$$

Рассчитываем $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ и $\alpha_{\text{S}^{2-}}$ при $\text{pH} = 7$, т. е. при $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л:

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{K_1 K_2 \text{Cu}(\text{OH})_2}{[\text{OH}^-]^2 + K_1 \text{Cu}(\text{OH})_2 [\text{OH}^-] + K_1 K_2 \text{Cu}(\text{OH})_2} = \frac{2,1 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-7}}{(10^{-7})^2 + 2,1 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-7} + 2,1 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-7}} = 0,4;$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_1 K_2 \text{H}_2\text{S}}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2 \text{H}_2\text{S}} = \frac{8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}}{(10^{-7})^2 + 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-7} + 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-13}} = 6,1 \cdot 10^{-7},$$

отсюда

$$s = \sqrt{\frac{6,3 \cdot 10^{-36}}{0,4 \cdot 6,1 \cdot 10^{-7}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-18}}{4,9 \cdot 10^{-4}} = 2020 \cdot 2,5 \cdot 10^{-18} = 5,1 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

Как видно, растворимость за счет гидролиза увеличилась в 2020 раз, однако осталась очень малой.

Пример 2. Рассчитайте растворимость CuCO_3 в воде.

Решение. $\text{PR}_{\text{CuCO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-10}$. Ориентировочно рассчитанная растворимость равна $\sqrt{\text{PR}} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Она достаточно велика, чтобы изменить pH раствора. Для решения такой задачи рационально применять программируемую вычислительную технику. Составим уравнение баланса по ионам H^+ и OH^- :

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] + [\text{CuOH}^+] + 2[\text{Cu(OH)}_2] = \\ = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] \end{aligned} \quad (8.33)$$

Обозначим растворимость CuCO_3 через s (моль/л):

$$[\text{Cu}^{2+}] = \alpha_{\text{Cu}^{2+}} s; [\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} s;$$

$$\text{PR} = s^2 \alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}};$$

$$s = \sqrt{\frac{\text{PR}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}}.$$

Для расчета $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ рационально воспользоваться константами диссоциации аквакомплексов $K_{\text{a Cu}^{2+}} = 10^{-7}$; $K_{\text{a CuOH}^+} = 10^{-7,22} = 4,8 \cdot 10^{-8}$. Тогда без преобразований уравнений можно выразить концентрации через доли продуктов диссоциации.

В уравнении (8.33) выражаем концентрации через растворимость s и доли продуктов диссоциации:

$$\begin{aligned} \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} + s \frac{K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + 2K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}} = \\ = [\text{H}^+] + s \frac{K_1 \text{H}_2\text{CO}_3 [\text{H}^+] + 2[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \text{H}_2\text{CO}_3 [\text{H}^+] + K_1 K_2 \text{H}_2\text{CO}_3} \end{aligned}$$

Расчетное уравнение имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} + \sqrt{\frac{\text{PR}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}} \frac{K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + 2K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}} - [\text{H}^+] - \\ - \sqrt{\frac{\text{PR}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}} \frac{K_1 \text{H}_2\text{CO}_3 [\text{H}^+] + 2[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \text{H}_2\text{CO}_3 [\text{H}^+] + K_1 K_2 \text{H}_2\text{CO}_3} = 0. \end{aligned}$$

Для решения этого уравнения на программе Mathcad целесообразно доли продуктов и растворимость s выразить как функции аргумента x , например:

$$s(x) = \sqrt{\frac{\text{PR}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}(x) \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}(x)}}.$$

Это полезно сделать для того, чтобы формула для $f(x)$ не была чрезмерно громоздкой.

Рассчитанная по программе Mathcad растворимость равна $1,19 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Расчет без учета гидролиза дает величину, которая в 75 раз меньше.

Ниже приводятся задачи по расчету растворимостей малорастворимых солей с учетом гидролиза по катиону и аниону.

Задачи

579*. Рассчитайте растворимость карбоната бария в воде. Во сколько раз гидролиз увеличивает растворимость?

580*. Рассчитайте растворимость карбоната кальция в воде и pH его насыщенного раствора.

581*. Рассчитайте растворимость карбоната свинца в воде и pH его насыщенного раствора. Во сколько раз гидролиз увеличивает растворимость?

582*. Рассчитайте растворимость карбоната цинка в воде и pH его насыщенного раствора.

583*. Рассчитайте растворимость арсената серебра в воде. Во сколько раз гидролиз увеличивает растворимость?

584*. Рассчитайте растворимость фосфата серебра в воде и pH его насыщенного раствора.

585. Рассчитайте растворимость арсената железа(III) в воде. Во сколько раз гидролиз увеличивает растворимость?

586. Рассчитайте растворимость фосфата железа(III) в воде и pH его насыщенного раствора.

587*. Произведение растворимости Fe(OH)_2 равно 10^{-16} . Рассчитайте pH и растворимость в моль/л.

Еще одну группу составляют задачи по расчету растворимости малорастворимых солей после введения в раствор определенного количества сильной или слабой кислоты. Без существенного изменения программы Б1 ввести учет гидролиза не удастся. Так как при введении кислоты гидролиз по катиону подавляется, то расчеты без учета гидролиза катиона можно считать удовлетворительными.

Пример 3. Рассчитайте растворимость SrCO_3 в 0,1 М растворе уксусной кислоты.

Решение. Уравнение электролитической диссоциации SrCO_3 имеет вид:



отсюда $\text{ПР} = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$.

Уксусная кислота связывает ионы CO_3^{2-} в ионы HCO_3^- и молекулы H_2CO_3 и тем самым увеличивает растворимость. Составляем уравнение баланса по ионам H^+ :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}^+]$$

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} =$$

$$= \frac{\sqrt{\text{ПР}}}{\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}} \cdot \frac{K_1 \cdot [\text{H}^+] + 2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} + [\text{H}^+],$$

здесь K_1 и K_2 — константы диссоциации угольной кислоты.

Рассчитанная по программе Mathcad растворимость SrCO_3 в 0,1 М уксусной кислоте равна 0,029 моль/л.

588*. Рассчитайте растворимость BaCO_3 в 0,05 М растворе уксусной кислоты и рН получившегося раствора.

589*. Рассчитайте растворимость CaCO_3 в 0,01 М растворе HCl .

590*. Рассчитайте растворимость PbCO_3 в 0,1 М растворе уксусной кислоты, не учитывая гидролиза катиона.

591*. Рассчитайте растворимость $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ в 0,2 М растворе уксусной кислоты.

592*. Рассчитайте растворимость в г/л $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в 0,02 М растворе уксусной кислоты.

593*. Растворимость BaCO_3 равна 0,026 г/л. Рассчитайте произведение растворимости.

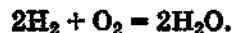
594*. рН насыщенного раствора $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ равен 9,36. Рассчитайте произведение растворимости.

9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

9.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называют такие химические реакции, в которых изменяются степени окисления элементов участвующих в реакции веществ.

Образование воды из водорода и кислорода — типичная окислительно-восстановительная реакция



В ней кислород является окислителем и изменяет степень окисления от 0 в молекулярном кислороде до -2 в составе воды, т. е. *понижает* степень окисления. Аналогично все элементы соединений, *понижающие* в реакциях степени окисления, относятся к окислителям. Водород в этой реакции является восстановителем. Степень окисления водорода изменяется от 0 в молекулярном водороде до +1 в составе воды, т. е. *повышается*. И все элементы соединений, *повышающие* степень окисления в окислительно-восстановительных реакциях, относятся к восстановителям.

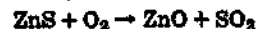
Кислород, являясь в этой реакции окислителем, сам восстанавливается. Водород, являясь восстановителем, сам окисляется.

Перманганат калия широко применяется в качестве окислителя. В процессе окислительно-восстановительной реакции степень окисления изменяет только марганец — от +7 до +2, +4 или +6. Можно сказать, что в перманганате калия окислителем является Mn^{+7} , на практике же окислителем называют перманганат калия или перманганат-ион, т. е. соединение, содержащее элемент, у которого изменяется степень окисления.

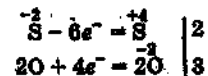
Расчет коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций на основе электронного баланса. Если известны исходные вещества и продукты реакций, то можно рассчитать коэффициенты уравнений, исходя из степеней окисления элементов исходных веществ и продуктов. Отражающие изменение степеней окисления схемы называют *уравнениями электронного баланса*.

Рассмотрим примеры окислительно-восстановительных реакций, а также последовательность, которой надо придерживаться при составлении соответствующих уравнений реакций.

Пример 1. Обжиг ZnS сопровождается образованием ZnO и SO_2 :

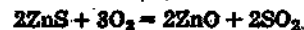


При этом изменяются степени окисления серы и кислорода:

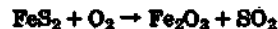


В таких схемах степени окисления условно рассматриваются как заряды атомов.

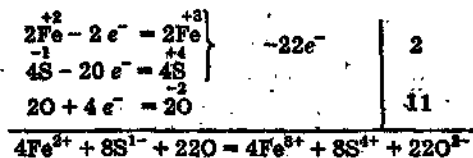
Схема составлена для двух атомов кислорода, так как молекулы кислорода содержат по два атома; следовательно, число атомов кислорода должно быть четным. Из схемы видно, что для баланса по электронам на две молекулярные единицы ZnS необходимы шесть атомов или три молекулы кислорода. Общее уравнение реакции имеет вид:



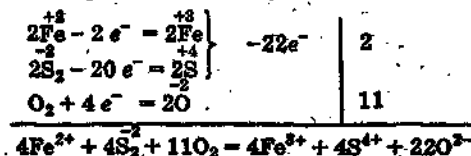
Пример 2. В некоторых случаях окисляемое вещество содержит два восстановителя. Так, при обжиге пирита происходит окисление и железа, и серы:



Так как коэффициент будет поставлен перед формулой FeS_2 , то рассчитывать число отданных электронов надо на всю формулу в целом:



* Степень окисления характеризует атомы соединений. Тем не менее несколько произвольно пользуются и такими схемами:



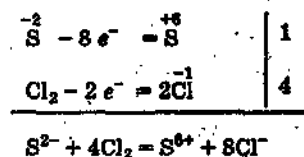
Окончательное уравнение реакции имеет вид:



Пример 3. При окислении сероводородной кислоты хлором образуются серная и соляная кислоты:



Степени окисления изменяют элементы сера и хлор:



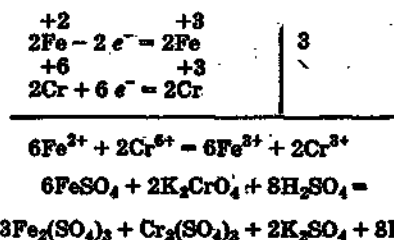
Поскольку в исходных соединениях кислород не содержится, следует считать, что в окислении сероводородной кислоты хлором участвует вода:



Пример 4. При окислении сульфата железа(II) дихроматом калия в сернокислой среде образуются сульфаты железа(III), хрома(III) и калия:



Степени окисления изменяются у железа и хрома. Электронные схемы целесообразно составлять сразу на два атома хрома и два атома железа — это обусловлено наличием среди реагирующих веществ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$:



Коэффициент 2 перед K_2SO_4 обусловлен коэффициентом 2 перед K_2CrO_4 . Справа от знака равенства 14 сульфат-ионов, поэтому перед H_2SO_4 ставим коэффициент 8 и далее коэффициент 8 перед H_2O .

В заключение следует отметить, что расставлять коэффициенты в уравнениях с помощью схем электронно-

го баланса можно для окислительно-восстановительных реакций, протекающих между газами, твердыми веществами, расплавами и растворами.

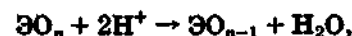
Расчет коэффициентов уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью ионно-электронных схем. Используя схемы электронного баланса, можно поставить коэффициенты в уравнение окислительно-восстановительной реакции к окислителю, восстановителю, восстановленной и окисленной формам.

Ионно-электронные схемы дают возможность поставить коэффициенты и к ионам H^+ и OH^- , и к молекулам H_2O . Ионно-электронные схемы удобно применять для реакций с участием веществ, в которых трудно определить степени окисления элементов, например KCNS или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

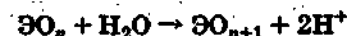
При составлении уравнений полуреакций малорастворимые соли, слабые электролиты и газообразные вещества следует писать в молекулярном виде. Ионно-электронные схемы составляются различно, в зависимости от реакции среды.

Реакции в среде сильных кислот. Если окислительно-восстановительная реакция происходит в среде, содержащей сильную кислоту, то в ионно-электронных полуреакциях рационально применять в случае необходимости только ионы водорода и молекулы воды.

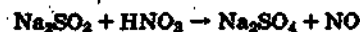
При этом если нужно отнять у соединения атом кислорода, то его связывают в молекулу H_2O :



а если нужно добавить атом кислорода, то добавляют молекулу H_2O , при этом освобождаются два иона H^+ :



Пример 1. При окислении сульфита натрия азотной кислотой получается сульфат натрия и оксид азота(II):



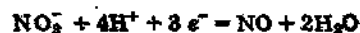
При этом сульфит-ион переходит в сульфат-ион:



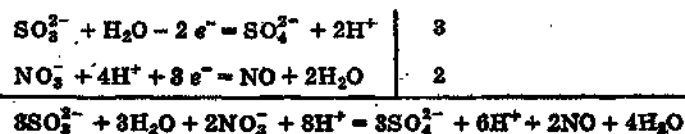
* В уравнениях полуреакций правый верхний индекс указывает заряд иона. Заряд обычно отмечают числом и знаком после него.

Так как общий заряд левой части полуреакции равен 2-, а правый — нулю, то такой переход описывается потерей двух электронов.

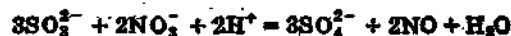
Нитрат-ион переходит в NO:



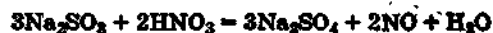
Объединим обе полуреакции:



Приведем подобные



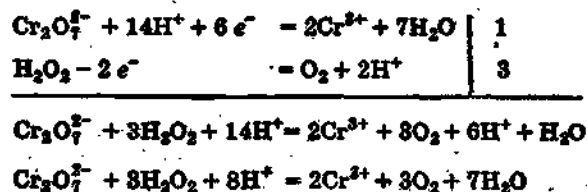
Таким образом, общее уравнение реакции имеет вид:



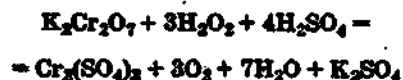
Пример 2. При окислении пероксида водорода дихроматом калия в сернокислой среде образуются сульфат хрома(III) и кислород:



Ионно-электронная схема имеет вид:



Окончательное уравнение реакции:



В ионно-электронных схемах не отражаются ионы K^+ , которые дописываются в правую часть в виде K_2SO_4 .

Реакции в среде сильных оснований. Если окислительно-восстановительная реакция происходит в среде, содержащей сильное основание, то в ионно-электронных полуреакциях рационально применять в случае необходимости только гидроксид-ионы и молекулы воды.

При этом если нужно отнять у соединения атом кислорода, то добавляют молекулу воды, и освобождаются два гидроксид-иона:



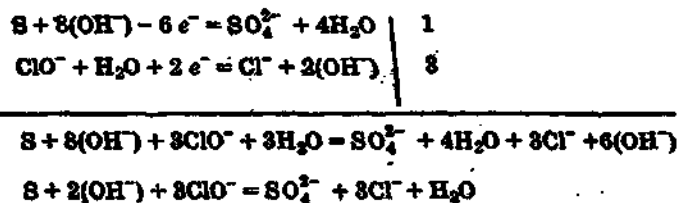
а если нужно добавить атом кислорода, то добавляют два гидроксид-иона, и получается молекула воды:



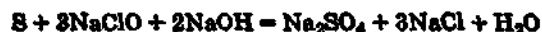
Пример 3. При окислении серы в среде гидроксида натрия гипохлоритом натрия получают сульфат и хлорид натрия:



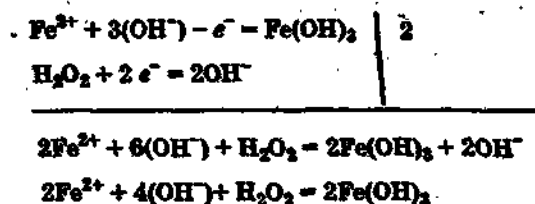
Ионно-электронная схема имеет вид:



Окончательное уравнение реакции:



Пример 4. При окислении сульфата железа(II) пероксидом водорода в среде гидроксида калия получают тригидроксид железа и сульфат калия:



Окончательное уравнение реакции:

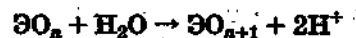


Реакции в среде, не содержащей ни сильных кислот, ни сильных оснований. Если окислительно-восстановительная реакция происходит в среде, не содержащей ни сильной кислоты, ни сильного основания, то в ионно-электронных схемах в левую часть полуреакций рекомендуется в случае необходимости добавлять только воду.

При этом если нужно отнять кислород, то добавляют молекулу воды и получают два гидроксид-иона:

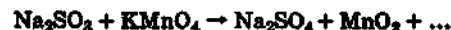


а если нужно добавить атом кислорода, то добавляют молекулу воды, а получают два иона H^+ :

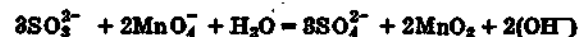
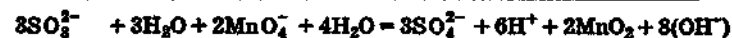
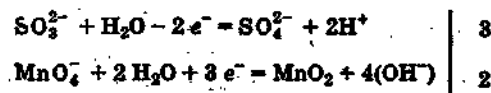


В правой части суммарного ионно-молекулярного уравнения не следует оставлять такие ионы, которые могут образовать соединения друг с другом, например H^+ и OH^- .

Пример 5. При окислении сульфита натрия перманганатом калия получается сульфат натрия и оксид марганца(IV):



Ионно-электронная схема имеет вид:



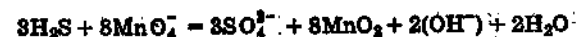
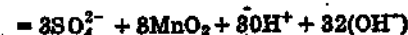
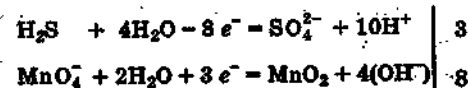
Окончательное уравнение реакции:



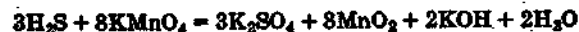
Пример 6. При окислении сероводорода в избытке перманганата калия получают сульфат калия и оксид марганца(IV):



Ионно-электронная схема имеет вид:



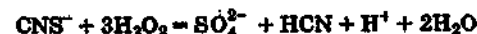
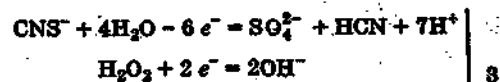
Окончательное уравнение реакции:



Пример 7. Пероксид водорода окисляет роданид калия до циановодородной кислоты и сульфата калия:



Ионно-электронная схема имеет вид:



Окончательное уравнение реакции:



KHSO_4 приходится написать потому, что на один ион SO_4^{2-} в растворе есть один ион H^+ и один ион K^+ .

9.2. ПРОДУКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

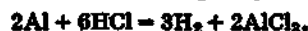
Обычно окислительно-восстановительные реакции представляют в молекулярном виде.

Чтобы составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо знать, как изменяются степени окисления элементов или в какие другие соединения переходят окислитель и восстановитель. Ниже

перечислены наиболее часто употребляющиеся окислители и восстановители и указано, как они изменяются.

В результате окислительно-восстановительной реакции образуются такие продукты, которые соответствуют свойствам элемента в определенной степени окисления и среде раствора — кислой, щелочной или близкой к нейтральной.

Пример. Алюминий восстанавливает ионы водорода и в кислой, и в щелочной средах, причем переходит в алюминий(III). Однако в кислой среде получается, например, хлорид алюминия:



а в щелочной — тетрагидроксоалюминат натрия:



Формы, которые образует Al, соответствуют превращениям амфотерного Al_2O_3 в кислой и щелочной средах:

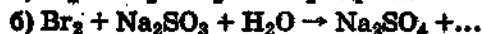


Окислители. Окислители — элементарные вещества. В принципе окислителями могут быть элементарные вещества таких элементов, которые имеют отрицательные степени окисления. Но не все такие элементарные вещества обладают сильными окислительными свойствами, чтобы применяться в качестве окислителей.

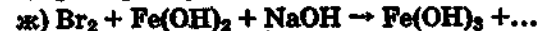
Достаточно сильными и широко применяемыми окислителями из числа элементарных веществ являются F_2^* , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 . Восстанавливаясь, эти окислители приобретают характерные для них отрицательные степени окисления: галогены — (-1), а кислород — (-2).

Упражнения

595. Составьте уравнения реакций с помощью ионно-электронных схем или схем электронного баланса:



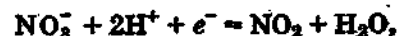
* F_2 находит ограниченное применение из-за своей высокой агрессивности.



Окислители — кислородные кислоты, преимущественно высшие, и их соли. В эту группу окислителей входят такие кислоты и соли, центральные атомы кислотных остатков которых находятся в высшей степени окисления: HNO_3 , H_2SO_4 (конц.), KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , KClO_3 , KBrO_3 , KIO_3 . Сюда же относятся и соли NaClO , NaBrO , NaIO , в которых атомы кислотных остатков имеют низкие степени окисления, но тем не менее эти окислители входят в группу сильнейших.

Следует отметить, что высшая степень окисления центрального атома кислоты часто не обуславливает сильных окислительных свойств. Например, H_3PO_4 , H_2WO_4 , разбавленная H_2SO_4 , угольная и кремниевая кислоты окислительных свойств в растворах практически не проявляют.

Азотная кислота является активным окислителем при достаточно высоких концентрациях. При этом концентрированная азотная кислота восстанавливается обычно до NO_2 :



а разбавленная в 2—3 раза — преимущественно до NO:



* Нитрит натрия окисляется хлором потому, что раствор хлора имеет кислую реакцию среды: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$.

596. Закончите уравнения реакций, отразив в них два варианта восстановления азотной кислоты, и найдите коэффициенты с помощью ионно-электронных схем или схем электронного баланса:

- а) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
- б) $\text{Hg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \dots$
- в) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \dots$
- г) $\text{Bi} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \dots$
- д) $\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \dots$
- е) $\text{Sb} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + \dots$
- ж) $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \dots$
- з) $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
- и) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$
- к) $\text{KI} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- л) $\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$

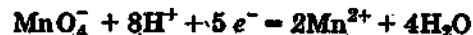
Концентрированная H_2SO_4 , действуя в качестве окислителя, восстанавливается до SO_2 :



597. Закончите составление следующих уравнений реакций и найдите коэффициенты с помощью электронных схем:

- а) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \dots$
- б) $\text{Bi} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- в) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \dots$
- г) $\text{Sb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- д) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- е) $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- ж) $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
- з) $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$

Перманганат калия является сильным и широко применяемым окислителем. В кислой среде он обычно восстанавливается до солей марганца(II), а в нейтральной и слабощелочной — до оксида марганца(IV):



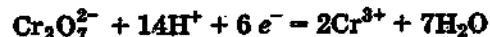
В сильнощелочной среде перманганат может быть восстановлен до манганата, однако манганаты в водном растворе неустойчивы и постепенно переходят в диоксид марганца(IV).

Манганаты по окислительным свойствам подобны перманганатам.

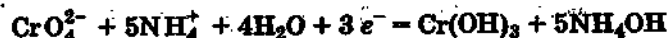
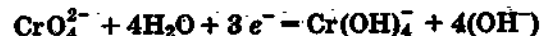
598. Закончите составление следующих уравнений и найдите коэффициенты с помощью электронных схем:

- а) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$
- б) $\text{SO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
- в) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- г) $\text{SnCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SnCl}_4 + \dots$
- д) $\text{KBr} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
- е) $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- ж) $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KIO}_3 + \dots$
- з) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
- и) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$
- к) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \dots$
- л) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$
- м) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots$
- н) $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KIO}_3 + \dots$
- о) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \dots$
- п) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- р) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots$
- с) $\text{KI} + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KIO}_3 + \dots$
- т) $\text{HCl}(\text{конц.}) + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$

Дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и хромат калия K_2CrO_4 проявляют окислительные свойства обычно в кислой среде, восстанавливаясь до соединений хрома(III):



Значительно реже



599. Закончите составление следующих уравнений и найдите коэффициенты с помощью электронных схем:

- $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$
- $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
- $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
- $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- $\text{Zn} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \dots$
- $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- $\text{Na}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$
- $\text{NaNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \dots$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \dots$
- $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \dots$
- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \dots$

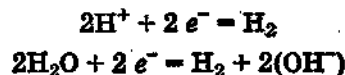
KClO_3 , KBrO_3 , KIO_3 проявляют окислительные свойства в кислой среде, а KClO , KBrO и KIO — и в кислой, и в щелочной, и в нейтральной. Обычно в окислительно-восстановительных реакциях степень окисления галогенов кислородсодержащих солей уменьшается до (-1) , но иногда получаются свободные галогены.

600. Закончите составление следующих уравнений реакций:

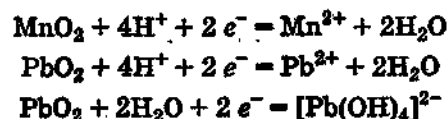
- $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- $\text{Na}_2\text{S} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$
- $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- $\text{FeSO}_4 + \text{KBrO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots$
- $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NaBrO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
- $\text{NaNO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \dots$
- $\text{SnCl}_2 + \text{KBrO} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \dots$
- $\text{HBr} + \text{KBrO}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
- $\text{KI} + \text{NaClO} \rightarrow \text{KIO}_3 + \dots$
- $\text{HCl}(\text{конц.}) + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$

Окислители — соединения, содержащие H^+ и металлы в высшей степени окисления $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, MnO_2 , PbO_2 . Соединения, содержащие водород(I), не являются сильными окислителями, однако активные металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений

левее водорода, обычно выделяют молекулярный водород из кислот, а имеющие амфотерные оксиды — и из щелочных растворов:



Соединения железа(III) восстанавливаются до железа(II), а оксиды марганца(IV) и свинца(IV) — до марганца(II) и свинца(II), причем MnO_2 проявляет окислительные свойства только в кислой среде, а PbO_2 — и в кислой, и в щелочной:



601. Закончите составление следующих уравнений с помощью электронных схем:

- $\text{KI} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \dots$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{S} + \dots$
- $\text{KBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
- $\text{NaNO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \dots$
- $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$
- $\text{FeSO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- $\text{SnCl}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \dots$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$
- $\text{KI} + \text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- $\text{HCl}(\text{конц.}) + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
- $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \dots$
- $\text{Mg} + \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \dots$

Восстановители. Восстановители — элементарные вещества. В принципе восстановителями могут быть элементарные вещества таких элементов, которые имеют положительные степени окисления. Практически в качестве восстановителей используют металлы. Сильными восстановителями в кислой среде являются ме-

таллы, стоящие в ряду напряжения до водорода. Как слабые восстановители можно использовать и металлы, расположенные в ряду напряжения правее водорода, но левее платины. В щелочной среде восстановительные свойства проявляют металлы, имеющие амфотерные оксиды.

602. С помощью электронных схем закончите составление следующих уравнений:

- а) $\text{AgCl} + \text{Zn} \rightarrow \dots$
- б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe} \rightarrow \dots$
- в) $\text{KClO}_3 + \text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- г) $\text{HNO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \dots$
- д) $\text{NaNO}_3 + \text{Zn} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \dots$
- е) $\text{KMnO}_4 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- ж) $\text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow \dots$
- з) $\text{FeCl}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuCl} + \dots$
- и) $\text{FeCl}_3 + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \dots$
- к) $\text{KOH} + \text{Al} \rightarrow \dots$
- л) $\text{H}[\text{AgI}_2] + \text{Zn} \rightarrow \dots$
- м) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Sb} + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- н) $\text{Cr} + \text{HCl} \rightarrow \dots$
- о) $\text{Ni} + \text{HCl} \rightarrow \dots$

Восстановители — низшие кислородные кислоты и их соли. Из распространенных соединений практически в эту группу входит одна сернистая кислота и ее соли. Существуют и другие кислоты и соли, в которых восстановительные свойства обусловлены серой в низшей степени окисления, например $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, но их лучше рассматривать в разделах, посвященных химии серы.

При окислении сернистая кислота и сульфиты переходят, как правило, в серную кислоту и сульфаты.

603. Закончите составление следующих уравнений с помощью электронных схем:

- а) $\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaI} + \dots$
- б) $\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- в) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- г) $\text{NaClO} + \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \dots$

- д) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- е) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{SO}_2 \rightarrow \dots$
- ж) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
- з) $\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \dots$
- и) $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

Восстановители — соединения металлов в низшей положительной степени окисления. Из распространенных соединений элементов к этой группе следует отнести соединения железа(II) и олова(II): FeSO_4 , FeCl_2 , SnCl_2 , $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_4$. Существуют и другие сильные восстановители, которые можно отнести к этой группе, например CuCl , TiCl_3 , CrCl_2 , но они в обычной лабораторной практике встречаются редко из-за сложности обращения с ними.

604. Закончите составление следующих уравнений с помощью электронных схем:

- а) $\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$
- б) $\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- в) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$
- г) $\text{FeSO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$
- д) $\text{FeCl}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \dots$
- е) $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$
- ж) $\text{SnCl}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
- з) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$
- и) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
- к) $\text{SnCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \dots$
- л) $\text{FeCl}_2 + \text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$

Восстановители — соединения неметаллов, имеющих отрицательные степени окисления. К этой группе относятся HBr , HI , H_2S и их соли. HCl окисляется до Cl_2 в концентрированных растворах сильными окислителями. HBr , HI и H_2S и их соли часто окисляются до элементарных веществ Br_2 , I_2 , S . Иодоводородная кислота и ее соли окисляются хлором, а в щелочной среде — и другими окислителями до соединений иода(V). H_2S и сульфиды окисляются до иона SO_4^{2-} в щелочной среде или избытком Cl_2 , Br_2 — в кислой.

605. Закончите составление следующих уравнений:

- а) $KI + Br_2 \rightarrow \dots$
- б) $KBr + HNO_3 \rightarrow \dots$
- в) $KBr + K_2MnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- г) $KIO_3 + KBr + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- д) $H_2S + I_2 \rightarrow \dots$
- е) $H_2S + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow \dots$
- ж) $Na_2S + KMnO_4 \rightarrow \dots$
- з) $K_2S + K_2MnO_4 \rightarrow \dots$
- и) $K_2CrO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- к) $H_2S + KClO \rightarrow \dots$
- л) $NaClO + HBr \rightarrow \dots$

Окислительно-восстановительная двойственность. Элементы главных подгрупп IV—VIII групп наряду с высшей положительной степенью окисления, равной номеру группы, и отрицательной степенью окисления, равной разности номера группы и числа 8, имеют промежуточные степени окисления. Элемент в высшей степени окисления может проявлять только окислительные свойства, а в низшей — только восстановительные. Элементы в соединениях, имеющие промежуточные степени окисления, проявляют окислительно-восстановительную двойственность, т. е. могут быть и окислителями, и восстановителями в зависимости от партнера. Таким образом, окислительно-восстановительная двойственность — явление довольно распространенное. Однако практически элементы в промежуточных степенях окисления чаще всего обладают достаточно сильными свойствами только в одном направлении. Так, хлор и даже медь являются практически только окислителями, а окисляются в единичных случаях. Сульфиты или соединения олова(II) применяются в качестве восстановителей, а их окислительные свойства используются лишь для каких-то конкретных целей.

К соединениям, окислительные и восстановительные свойства которых проявляются практически одинаково часто, относятся азотистая кислота и ее соли и в несколько меньшей степени пероксид водорода и пероксиды (для пероксида водорода и его производных более характерно применение в качестве окислителей).

Азотистая кислота и нитриты преимущественно в кислой среде, действуя в качестве восстановителей, окисляются в азотную кислоту или ее соли. Действуя в качестве окислителей, они восстанавливаются до NO.

606. Закончите составление приведенных ниже уравнений и укажите роль иона NO_2^- и H_2O_2 :

- а) $KNO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- б) $K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- в) $NaI + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- г) $HI + HNO_2 \rightarrow \dots$
- д) $NaNO_2 + Cl_2 + NaOH \rightarrow \dots$
- е) $HNO_2 + H_2S \rightarrow \dots$
- ж) $NaNO_2 + Br_2 \rightarrow \dots$
- з) $NaNO_2 + NaClO + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- и) $KNO_2 + MnO_2 + HNO_3 \rightarrow \dots$
- к) $NaNO_2 + Cu + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- л) $NaNO_2 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- м) $NaNO_2 + SnCl_2 + HCl \rightarrow \dots$
- н) $NaNO_2 + Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- о) $FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- п) $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- р) $SnCl_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow \dots$

Реакции диспропорционирования и репропорционирования. Реакции диспропорционирования (иначе — реакции самоокисления — самовосстановления) происходят с соединениями, содержащими элементы в промежуточных степенях окисления, если эти соединения попадают в условия, где они оказываются неустойчивыми. При этом одно и то же соединение себя и окисляет, и восстанавливает, т. е. степень окисления одного элемента и повышается, и понижается.

607. Закончите составление следующих окислительно-восстановительных уравнений:

- а) $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$
- б) $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NO$
- в) $Ca(OH)_2 + NO_2 \rightarrow Ca(NO_2)_2 + \dots$
- г) $HClO_3 \rightarrow HClO_4 + ClO_2 + H_2O$
- д) $K_2SO_3 \rightarrow K_2S + K_2SO_4$

- е) $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 ж) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl}$
 з) $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S} + \dots$
 и) $\text{ClO}_2 + \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{Ba(ClO}_2)_2 + \text{Ba(ClO}_3)_2 + \dots$
 к) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \dots$

Реакциями репропорционирования* называют такие реакции, при которых из двух различных степеней окисления одного и того же элемента получается одна степень окисления.

608. Закончите составление следующих уравнений окислительно-восстановительных реакций:

- а) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \dots$
 б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow \text{S} + \dots$
 в) $\text{HBrO}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
 г) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t} \text{N}_2\text{O} + \dots$
 д) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \dots$

9.3. ЭКВИВАЛЕНТЫ И НОРМАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

В окислительно-восстановительных реакциях происходит обмен электронами между окислителями и восстановителями. Поэтому эквивалентом является та часть молекулярной массы окислителя или восстановителя, которая теряет или приобретает один электрон. Один и тот же окислитель или восстановитель может характеризоваться несколькими значениями эквивалентов, если, в зависимости от условий или партнера, он может принимать или отдавать различное число электронов. Так, перманганат калия в кислой среде принимает пять электронов на молекулярную массу KMnO_4 , а в нейтральной или слабощелочной — три электрона. Бромат калия в кислой среде при восстановлении сульфитом натрия принимает шесть электронов, а бромидом натрия — пять электронов.

* В последнее время чаще используется синоним «контрпропорционирование».

Пример 1. Вычислите эквивалент FeCl_2 как восстановителя.

Решение. Так как, окисляясь, ион Fe^{2+} переходит в Fe^{3+} и, следовательно, теряет один электрон, то эквивалент FeCl_2 равен его молекулярной массе, т. е. 126,8 а.е.м.

Пример 2. Вычислите эквивалент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ как окислителя.

Решение. Так как, восстанавливаясь ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$), ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ присоединяет шесть электронов, то эквивалент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равен его молекулярной массе (294,2), деленной на 6, т. е. 49,0 а.е.м.

Окислители и восстановители характеризуются также молярной массой эквивалента. Молярная масса эквивалента выражается в граммах и численно равна величине эквивалента.

Пример 3. Какую долю моля эквивалентов составляют 0,971 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ как окислителя?

Решение. Действуя в качестве окислителя, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ присоединяет три электрона. Эквивалент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равен $\frac{M}{3}$, т. е. $\frac{194,2}{3}$ а.е.м., а 0,971 г составляет $\frac{0,971 \cdot 3}{194,2} = 0,015$ моль эквивалентов.

Пример 4. Сколько граммов FeSO_4 можно окислить в присутствии H_2SO_4 с помощью 100 мл 0,25 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

Решение. В 100 мл 0,25 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержится $0,25 \times 0,1 = 0,025$ моль эквивалентов окислителя; 0,025 моль эквивалентов окислителя могут окислить 0,025 моль эквивалентов восстановителя. Так как масса моля эквивалентов восстановителя FeSO_4 равна массе моля FeSO_4 , т. е. 151,9 г, то искомая масса составит $151,9 \cdot 0,025 = 3,8$ г FeSO_4 .

Задачи

609. Вычислите эквиваленты следующих окислителей: а) KClO_3 ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; в) NaClO ; г) CaCl(OCl) .

610. Вычислите эквиваленты следующих восстановителей: а) K_2SO_3 ; б) FeCO_3 ; в) SnCl_2 ; г) H_3PO_3 .

611. KMnO_4 восстанавливается в кислой среде в соединения, содержащие ион Mn^{2+} , в нейтральной и сла-

бощелочной среде — в MnO_2 , а в щелочной — в соединении с ионом MnO_4^{2-} . Вычислите эквивалент KMnO_4 в каждом отдельном случае. Какую долю моля эквивалентов составят в каждом случае 6,32 г KMnO_4 ?

612. Сколько молей эквивалентов составляют следующие количества окислителей: а) 50 г 17%-ного раствора H_2O_2 ; б) 10 г BaO_2 ; в) 30 г 30%-ного раствора HClO_3 ?

613. Какая часть моля эквивалентов содержится: а) в 100 мл 5%-ного раствора K_2CrO_4 ($\rho = 1,04$); б) в 100 мл 5,7%-ного раствора K_2CrO_4 ($\rho = 1,04$)?

614. Какая часть моля эквивалентов содержится в следующих количествах восстановителей: а) в 250 мл раствора FeSO_4 , содержащего 4% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 1,02$); б) в 200 мл 24%-ного раствора HI ($\rho = 1,2$; HI окисляется в элементарный иод)?

615. Какова нормальная концентрация 1 М раствора KNO_3 : а) как восстановителя, если KNO_3 окисляется в KNO_2 ; б) как окислителя, если KNO_3 восстанавливается до NO ?

616. Какова нормальная концентрация раствора сернистой кислоты как восстановителя ($\rho = 1,052$)? Раствор содержит 10% SO_2 .

617. Вычислите нормальную концентрацию 10%-ного раствора KIO_3 как окислителя ($\rho = 1,09$). KIO_3 восстанавливается до свободного иода.

618. Каким количеством граммов KMnO_4 , действующего в качестве окислителя в кислой среде, можно заменить 1 г KClO_3 ?

619. К подкисленному раствору KI добавили 80 мл 0,15 н раствора KMnO_4 . Вычислите массу выделившегося иода.

620. Сколько миллилитров 0,01 н раствора KMnO_4 можно восстановить в присутствии H_2SO_4 с помощью 100 мл H_2S (0 °C и 101,3 кПа)?

621. Какой объем 0,2 н раствора иода можно восстановить прибавлением $1/8$ моль H_2S ?

622. Сколько миллилитров 0,08 н раствора иода можно восстановить прибавлением 40 мл раствора сернистой кислоты, содержащего 4% SO_2 ($\rho = 1,02$)?

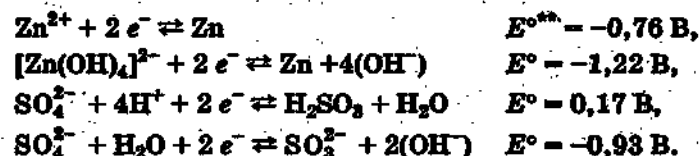
623. Сколько миллилитров 0,25 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ следует прибавить к подкисленному серной кислотой раствору KI для выделения 0,01 моль атомов иода?

624. Сколько граммов KNO_3 можно окислить в присутствии H_2SO_4 30 мл 0,09 н раствора KMnO_4 ?

625. Каким объемом нормального раствора K_2CrO_4 можно заменить в реакции окисления 1 л 5%-ного раствора той же соли ($\rho = 1,04$)?

9.4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И РАВНОВЕСИЯ

Количественной характеристикой окислительной и восстановительной силы веществ являются окислительно-восстановительные потенциалы. Их стандартные величины, измеренные при 25 °C в растворах с активностями всех компонентов полуреакций, равными 1, приводятся в справочной литературе*. Примерами окислительно-восстановительных потенциалов в кислой ($\text{pH} = 0$) и щелочной ($\text{pH} = 14$) средах являются:



Описание окислительно-восстановительных реакций с помощью окислительно-восстановительных потенциалов — это термодинамическое описание:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \text{ Дж/моль},$$

где n — число электронов, которым обмениваются окислитель и восстановитель в уравнении реакции; F — по-

* В соответствии с Европейским соглашением о знаках потенциалов рассматриваются только полуреакции восстановления, поэтому каждая полуреакция характеризуется одной величиной стандартного потенциала.

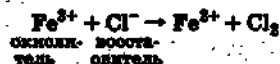
** Стандартный окислительно-восстановительный потенциал обозначается также буквой ϕ° .

стоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль; $\Delta E^\circ = -(E^\circ_{\text{окисл}} - E^\circ_{\text{восст}})$ — разность потенциалов окислителя и восстановителя, В.

Поэтому в первом приближении можно считать, что если потенциал окислителя больше потенциала восстановителя, то реакция идет достаточно полно, а если меньше, то практически не идет (для реакций с $n = 1$ если $\Delta E^\circ = -0,2$ В, то $K_p \approx 10^3$, а если $\Delta E^\circ = -0,2$ В, то $K_p \approx 10^{-3}$).

Пример 1. Можно ли с помощью $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ окислить HCl до Cl_2 ?

Решение. Составим схему реакции:

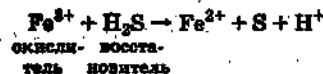


В таблице окислительно-восстановительных потенциалов находим $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36$ В; $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77$ В.

Потенциал окислителя 0,77 В меньше потенциала восстановителя 1,36 В ($\Delta E^\circ = 0,77 - 1,36 = -0,59$ В; этой величине ΔE° соответствуют $\Delta G^\circ = +57$ кДж/моль). Следовательно, с помощью Fe^{3+} окислить Cl^- нельзя.

Пример 2. Можно ли с помощью FeCl_3 окислить H_2S до элементарной серы?

Решение. Составим схему реакции:



Находим окислительно-восстановительные потенциалы:

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}; \quad E^\circ_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0,14 \text{ В}.$$

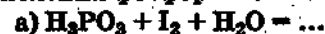
Потенциал окислителя больше потенциала восстановителя; следовательно, H_2S окисляется хлоридом железа(III).

Для решения задач 626—637 необходимо сопоставить величины окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций.

Задачи

626. а) Можно ли хлоридом олова(II) восстановить хлорид железа(III)? б) Можно ли перманганатом калия окислить нитрат кобальта(II) в кислой среде? в) В какой среде соединения железа(II) можно окислить иодом?

627. Можно ли осуществить следующие реакции окисления фосфористой кислоты:



628. Какая кислота выполняет в реакции $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$ функцию окислителя, а какая — восстановителя?

629. Можно ли восстановить сульфат железа(III) в сульфат железа(II): а) раствором H_2SO_3 ; б) железными опилками?

630. С каким галогенид-ионом Co^{3+} образует относительно устойчивое соединение? Как объяснить неустойчивость CoCl_2 , претерпевающего разложение по реакции



631. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно кислоты H_2SeO_3 и HI ?

632. Устойчивы ли растворы селенида и сульфида натрия при продувании через них воздуха? Напишите уравнения реакций и укажите, какой из них менее устойчив.

633. Что является более сильным окислителем — HClO или NaClO ?

634. В какой из двух систем — $\text{CuSO}_4 + \text{NaBr}$ или $\text{CuSO}_4 + \text{NaI}$ — изменится степень окисления меди с образованием малорастворимого галогенида меди(I)?

635. Можно ли кислородом окислить: а) CoSO_4 ; б) $\text{Co}(\text{OH})_2$?

636. Устойчив ли перманганат калия в растворе сульфата марганца(II)?

637. Что происходит при взаимодействии растворов сульфата железа(II) и сульфата церия(IV)?

Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно использовать для расчета констант равновесия окислительно-восстановительных реакций. Из соотношения

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -RT \ln K$$

следует

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT} = \frac{95500}{8,31 \cdot 298} n \cdot \Delta E^\circ =$$

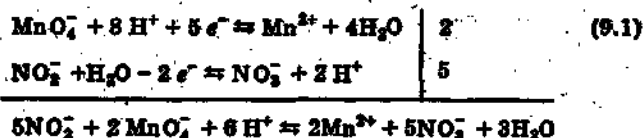
$$= 38,9 \cdot n \cdot \Delta E^\circ = \frac{n\Delta E^\circ}{0,0257};$$

$$K = e^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,0257}} = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,0592}}.$$

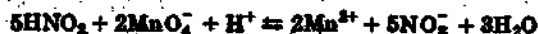
Выражение для константы равновесия записывают, используя суммарное ионно-электронное уравнение, в котором в ряде случаев необходимо все формы продуктов диссоциации привести в соответствие с их свойствами в среде раствора.

Пример 3. Напишите выражение константы равновесия и рассчитайте ее значение для реакции окисления нитрита натрия перманганатом калия в сернокислой среде.

Решение. Напишем уравнение реакции:

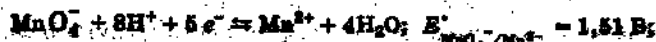
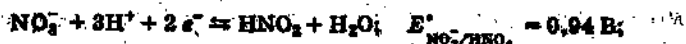


Для того чтобы последнее уравнение можно было использовать для составления выражения константы равновесия, необходимо ион NO_2^- написать в таком виде, в каком он находится в кислой среде, т. е. HNO_2 :



$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{NO}_3^-]^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{HNO}_2]^5 [\text{H}^+]}$$

Полуреакции и соответствующие им окислительно-восстановительные потенциалы находим в Приложении:



$$K = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,0592}} = 10^{\frac{(1,51 - 0,94) \cdot 10}{0,0592}} = 4 \cdot 10^{96}.$$

Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций дают возможность рассчитать равновесные концентрации.

Для окислительно-восстановительных реакций кроме описанных ранее уравнений материальных балансов (см. с. 208—210) необходимо составлять уравнения баланса по электронам.

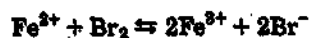
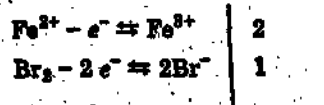
Из схемы (9.1) видно, что ионы Mn^{2+} получаются за счет присоединения электронов к иону MnO_4^- , причем образование каждого иона Mn^{2+} является следствием присоединения пяти электронов к иону MnO_4^- . Следовательно, если в растворе образовалось $[\text{Mn}^{2+}]$ моль/л, то это произошло вследствие присоединения электронов к ионам MnO_4^- — количество присоединенных электронов составляет $5[\text{Mn}^{2+}]$ моль/л. Образование иона NO_3^- обусловлено тем, что молекула HNO_2 отдает два электрона. Поэтому количество отданных электронов равно $2[\text{NO}_3^-]$ моль/л. Очевидно, числа отданных и присоединенных электронов равны друг другу:

$$5[\text{Mn}^{2+}] = 2[\text{NO}_3^-]$$

Расчет равновесных концентраций следует проводить, если разность $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окисл}} - E^\circ_{\text{восст}}$ меньше 0,2 В, а также если один окислитель, например MnO_2 , окисляет два восстановителя, например KI и KBr , причем для одного из восстановителей разность потенциалов мала (порядка 0,2 В). Для таких расчетов следует применять программируемую вычислительную технику. Если в наличии имеется только простейшая счетная техника, то с нею рационально решать задачи, у которых $|\Delta E^\circ| > 0,2 \text{ В}$. Тогда, выразив все неизвестные через малую величину, можно будет получить достаточно простые расчетные уравнения.

Пример 4. Рассчитайте равновесные концентрации в окислительно-восстановительной системе, имеющей исходные концентрации $c_{\text{Br}_2} = 0,1$ моль/л, $c_{\text{FeSO}_4} = 0,04$ моль/л.

Решение. Выведем молекулярно-ионное уравнение реакции:



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Br}^-]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Br}_2]} = 10^{\frac{(1,09 - 0,77) \cdot 2}{0,059}} = 6,5 \cdot 10^{10} \quad (9.2)$$

Судя по значению константы равновесия и по соотношению исходных концентраций, можно видеть, что в избытке введен бром: следовательно, самой малой концентрацией будет $[\text{Fe}^{3+}]$. Обозначим $[\text{Fe}^{3+}] = x$.

Из баланса по числу атомов железа имеем

$$c_{\text{FeSO}_4} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]; \text{ откуда } [\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{FeSO}_4} - x.$$

Из баланса по числу электронов находим

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Br}^-] = c_{\text{FeSO}_4} - x.$$

Из баланса по числу атомов брома находим

$$2c_{\text{Br}_2} = [\text{Br}^-] + 2[\text{Br}_2]; [\text{Br}_2] = c_{\text{Br}_2} - \frac{c_{\text{FeSO}_4} - x}{2}.$$

Подставляем найденные выражения в уравнение (9.2):

$$K = \frac{(c_{\text{FeSO}_4} - x)^4}{x^2 \left[c_{\text{Br}_2} - \frac{c_{\text{FeSO}_4} - x}{2} \right]^2} \approx \frac{c_{\text{FeSO}_4}^4}{x^2 \left[c_{\text{Br}_2} - \frac{c_{\text{FeSO}_4}}{2} \right]^2} \quad (9.2a)$$

откуда

$$x = \sqrt{\frac{c_{\text{FeSO}_4}^4}{K \left[c_{\text{Br}_2} - \frac{c_{\text{FeSO}_4}}{2} \right]^2}} = \sqrt{\frac{(4 \cdot 10^{-3})^4}{6,5 \cdot 10^{10} (0,1 - 0,02)}} =$$

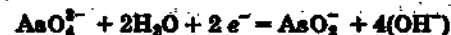
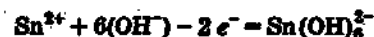
$$= \sqrt{\frac{2,56 \cdot 10^{-6}}{6,5 \cdot 10^{10} \cdot 0,08}} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,04 - 2,2 \cdot 10^{-5} = 0,04 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Br}_2] = 0,1 - \frac{0,04 - 2,2 \cdot 10^{-5}}{2} = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Химические вещества вводят в окислительно-восстановительные реакции в той форме, в которой они существуют в обращении. Для составления уравнений реакций это не создает помех. Однако для анализа окислительно-восстановительных равновесий формы существования веществ должны соответствовать составу раствора.

Пример 5. Рассчитайте равновесные концентрации в окислительно-восстановительной системе, имеющей исходные концентрации $c_{\text{SnCl}_2} = 0,05$ моль/л, $c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4} = 0,02$ моль/л, $c_{\text{NaOH}} = 1$ моль/л.



В этом уравнении Sn^{2+} не соответствует щелочной реакции среды. Его следует перевести в Sn(OH)_2^{++} :



В левой части уравнения (9.3) не хватает одного иона OH^- ; следовательно, надо добавить по одному иону и в левую, и в правую части уравнения



В уравнении (9.4) видно, что один моль Sn^{2+} реагирует с тремя молями OH^- ; следовательно, на 0,05 моль/л SnCl_2 израсходуется 0,15 моль/л NaOH .

Поэтому следует считать, что исходными концентрациями будут

$$c_{\text{NaOH}} = 1 - 0,15 = 0,85 \text{ моль/л; } c_{\text{NaSn(OH)}_2} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

* В щелочных растворах амфотерные гидроксиды образуют гидросокомплексы.

** Иногда в справочной литературе Sn(OH)_2 приводят в виде HSnO_2^- .

Напишем выражение константы равновесия, соответствующее уравнению (9.5), и рассчитаем ее:

$$K = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}] \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Sn}(\text{OH})_5^-] \cdot [\text{AsO}_4^{2-}]} = 10^{\frac{(-6,71 + 0,98) \cdot 2}{0,059}} = 2,9 \cdot 10^7$$

По условиям задачи видно, что в избытке введен $\text{NaSn}(\text{OH})_5$, а так как $K \gg 1$, то самой малой величиной будет $[\text{AsO}_4^{2-}]$. Обозначим ее x .

Из баланса по числу атомов мышьяка имеем:

$$c_{\text{As}} = c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4} = [\text{AsO}_4^{3-}] + [\text{AsO}_4^{2-}]$$

$$[\text{AsO}_4^{2-}] = c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4} - x$$

Из баланса по числу отданных и присоединенных электронов следует:

$$2[\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}] = 2[\text{AsO}_4^{3-}]$$

$$[\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}] - [\text{AsO}_4^{3-}] = c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4} - x$$

Из баланса по числу атомов олова получаем:

$$c_{\text{Sn}} = c_{\text{SnCl}_2} = c_{\text{NaSn}(\text{OH})_5} = [\text{Sn}(\text{OH})_5^-] + [\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}]$$

откуда

$$[\text{Sn}(\text{OH})_5^-] = c_{\text{NaSn}(\text{OH})_5} - [\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}] = c_{\text{NaSn}(\text{OH})_5} - c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4} + x$$

$[\text{OH}^-]$ можно выразить исходя из того, что на каждый моль образующихся ионов AsO_4^{3-} добавляется 1 моль ионов OH^- (см. (9.5))

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} + [\text{AsO}_4^{3-}] = c_{\text{NaOH}} + c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4} - x$$

$$K = \frac{(c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4} - x)^2 \cdot (c_{\text{NaOH}} + c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4} - x)}{x \cdot (c_{\text{NaSn}(\text{OH})_5} - c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4} + x)} \approx$$

$$\approx \frac{c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4}^2 \cdot (c_{\text{NaOH}} + c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4})}{x \cdot (c_{\text{NaSn}(\text{OH})_5} - c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4} + x)}$$

$$x = \frac{c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4}^2 \cdot (c_{\text{NaOH}} + c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4})}{K \cdot (c_{\text{NaSn}(\text{OH})_5} - c_{\text{Na}_2\text{AsO}_4})} = \frac{0,02^2 \cdot (0,85 + 0,02)}{2,9 \cdot 10^7 \cdot (0,05 - 0,02)} =$$

$$= 4 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л} = [\text{AsO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Sn}(\text{OH})_5^-] = [\text{AsO}_4^{3-}] = 0,02 - 4 \cdot 10^{-10} = 0,02 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}] = 0,05 - 0,02 + 4 \cdot 10^{-10} = 0,03 \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,85 + 0,02 - 4 \cdot 10^{-10} = 0,87 \text{ моль/л.}$$

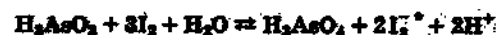
Для задачи примера 5 описание решения существенно сложнее практического решения такой задачи, так как при такой большой константе равновесия ($2,9 \cdot 10^7$) все расчеты концентраций, кроме концентрации арсенат-ионов, можно провести по общему стехиометрическому уравнению. Выбор этого примера позволил рассмотреть методику решения таких задач и избежать привлечения вычислительной техники для расчета концентраций.

В химической практике находят применение реакции, для которых окислительно-восстановительный потенциал окислителя меньше потенциала восстановителя, например окисление солей марганца(II) до перманганата оксидом свинца(IV). В таких случаях, чтобы спланировать эксперимент, необходимо проанализировать зависимость степени превращения от исходного состава раствора.

Расчет концентраций в системах, характеризующихся малыми разностями потенциалов окислителя и восстановителя, сводится к решению уравнений высокой степени, в которых нельзя пренебрегать неизвестными в качестве слагаемых и вычитаемых. Такие задачи следует решать с применением программируемой вычислительной техники.

Пример 6. Рассчитайте равновесные концентрации в системе, содержащей кристаллический иод и ортомышьяковистую кислоту, начальная концентрация которой $c = 0,1$ моль/л.

Решение. Напишем уравнение реакции, выражение константы равновесия и рассчитаем ее величину:



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}_3^-]^2[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} = 10^{\frac{(0,51 - 0,58) \cdot 2}{0,059}} = 4,4 \cdot 10^{-2}$$

Выразим все концентрации через $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = x$:

$$[\text{I}_3^-] = 2[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 2x; [\text{H}_3\text{AsO}_3] = c - x; [\text{H}^+] = 2x;$$

$$4,4 \cdot 10^{-2} = \frac{x(2x)^2(2x)^2}{c - x}; 4,4 \cdot 10^{-2}(c - x) = 2^4 x^5,$$

x находим по программе Mathcad.

* Ионы I^- с молекулами I_2 образуют I_3^- .

Результаты расчета: $[H_2AsO_3] = 2,69 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[H_3AsO_3] = 3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; степень превращения 96,9%; $[I_2] = [H^+] = 0,194$ моль/л.

Задачи

638. Вычислите константу равновесия системы



Какова активность ионов Cd^{2+} в системе, если при наличии в ней обеих твердых фаз активность ионов цинка равна 1?

639. Вычислите константу равновесия реакции

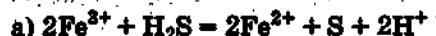


640. Вычислите константы равновесия реакций:



В какой из двух систем достигается более полное восстановление Sn^{4+} в Sn^{2+} ?

641. Сопоставьте константы равновесия следующих систем:



В какой из них активность невосстановленных ионов Fe^{3+} меньше?

642. Вычислите константу равновесия системы



643*. Рассчитайте равновесные концентрации в системе, содержащей PbO_2 , 10^{-2} М раствор $Mn(NO_3)_2$ и 1 М HNO_3 .

644. Рассчитайте равновесные концентрации в системе кристаллический иод — 0,1 М раствор $FeSO_4$. Уравнение реакции имеет вид:



645*. Рассчитайте концентрацию брома в системе: твердый MnO_2 — 1 М раствор KI — 0,1 М раствор KBr — буферный раствор, обеспечивающий $pH = 1$.

9.5. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гальваническими элементами называют устройства, в которых химическая энергия окислительно-восстановительных процессов преобразуется в электрическую. Гальванический элемент состоит из двух электродов, погруженных в растворы.

Электродвижущая сила (э.д.с.) равна разности двух электродных потенциалов.

Если каждый из электродов гальванического элемента будет погружен в раствор своей соли с концентрацией ионов, равной 1 моль/л, то при 25 °С э.д.с. будет равна разности стандартных потенциалов.

Пример 1. Вычислите э.д.с. гальванического элемента, составленного из стандартных цинкового и оловянного электродов.

Решение. Табличное значение стандартного электродного потенциала цинка $-0,76$ В, а олова $-0,13$ В.

Вычитаем из большей алгебраической величины меньшую:

$$-0,13 - (-0,76) = 0,63 \text{ В.}$$

Э.д.с. цинково-оловянного гальванического элемента равна 0,63 В.

Величину электродного потенциала в зависимости от активности ионов металла в растворе можно рассчитывать по уравнению Нернста:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}.$$

Пример 2. Вычислите электродный потенциал цинка в растворе $ZnCl_2$, в котором активность ионов Zn^{2+} составляет $7 \cdot 10^{-2}$.

Решение. По уравнению Нернста:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{Zn^{2+}} =$$

$$= -0,76 + \frac{0,059}{2} (\lg 7 \cdot 10^{-2}) = -0,79 \text{ В.}$$

Пример 3. Вычислите э.д.с. серебряно-кадмиевого гальванического элемента, в котором активности ионов Ag^+ и Cd^{2+} соответственно равны 0,1 и 0,005.

Решение. Потенциалы отдельных электродов составляют

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,059 \lg 0,1 = 0,8 - 0,059 = 0,74 \text{ В,}$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,40 + \frac{0,059}{2} \lg 0,005 = -0,47 \text{ В,}$$

$$\text{отсюда э.д.с.} = 0,74 - (-0,47) = 1,21 \text{ В.}$$

Гальванический элемент может быть сделан из двух одинаковых электродов, помещенных в растворы с различными активностями катиона. Металлический электрод, помещенный в более разбавленный раствор, выполняет функцию отрицательного, а помещенный в более концентрированный — положительного электрода. Такие гальванические элементы называют *концентрационными*.

Гальванические элементы и соответствующие им полужелания условно изображаются следующей записью, например:



или в ионной форме



в которой одиночные вертикальные линии изображают границу металл — раствор, а двойная линия — границу между растворами электролитов, знаки + и — обозначают заряд соответствующего электрода (металла).

Задачи*

646. Вычислите потенциалы металлов, находящихся в контакте с растворами их солей с заданной активностью катиона:

а) Fe/FeSO_4 , $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01$;

б) $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,5$;

в) $\text{Cr}/\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Cr}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-2}$;

г) Ag/AgNO_3 , $[\text{Ag}^+] = 6,3 \cdot 10^{-3}$.

* В приведенных ниже задачах активности ионов для краткости обозначены так же, как их концентрации, т. е. символами ионов, взятыми в квадратные скобки.

647. Потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор его соли, составил $-1,1$ В. Вычислите активность ионов Mn^{2+} .

648. При какой активности ионов Ag^+ потенциал серебряного электрода составит 95% от величины его стандартного электродного потенциала?

649. При какой активности ионов Pd^{2+} потенциал палладиевого электрода будет на $0,01$ В меньше его стандартного электродного потенциала?

650. Вычислите потенциал меди в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с активностью ионов Cu^{2+} , равной $0,12$.

651. Вычислите в милливольтках потенциал водородного электрода в разбавленных растворах сильных кислот: а) $0,01 \text{ М HClO}_4$; б) $0,005 \text{ М HCl}$; в) $0,01\%$ -ной HClO_4 .

652. Вычислите в милливольтках потенциал водородного электрода в следующих растворах: а) $0,1 \text{ М}$ и 1% -ном растворах CH_3COOH ; б) $0,001 \text{ М KOH}$; в) $0,04\%$ -ном NaOH .

653. Вычислите активность ионов H^+ в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен -236 мВ .

654. Как изменится активность водородных ионов при уменьшении потенциала водородного электрода от нуля до -100 мВ ?

655. Вычислите pH растворов, в которых потенциалы водородного электрода (в мВ) составляют: а) -291 ; б) -431 ; в) -183 ; г) -413 .

656. При какой активности Cu^{2+} потенциал медного электрода равен стандартному потенциалу водородного электрода?

657. Вычислите потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор AgI . При какой концентрации Ag^+ потенциал электрода будет равен нулю?

658. Вычислите потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор Ag_2S . Во сколько раз надо изменить активность ионов Ag^+ (увеличить или уменьшить), чтобы потенциал электрода стал равным нулю?

659. Вычислите э.д.с. гальванических элементов, если образующие их электроды опущены в растворы солей с одинаковой активностью катиона:

- а) $\text{Mn}/\text{MnSO}_4 \parallel \text{NiSO}_4/\text{Ni}+$
 б) $\text{Zn}/\text{Zn(NO}_3)_2 \parallel \text{Pb(NO}_3)_2/\text{Pb}+$
 в) $\text{Fe}/\text{FeSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4/\text{Cu}+$

660. Вычислите э.д.с. гальванических элементов, образованных металлическими электродами в сочетании со стандартным водородным электродом. Определите в каждом случае знак заряда металлического электрода и напишите уравнения электродных процессов: а) Ag/Ag^+ , $[\text{Ag}^+] = 0,5$; б) Co/Co^{2+} , $[\text{Co}^{2+}] = 0,063$; в) Pb/Pb^{2+} , $[\text{Pb}^{2+}] = 1,26$.

661. При какой активности Pb^{2+} э.д.с. гальванического элемента $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+} \parallel \text{H}^+/\text{H}_2+$ будет равна нулю? Возможна ли такая активность?

662. Напишите уравнения электродных реакций и вычислите э.д.с. гальванических пар, для которых приведены активности ионов металла в растворе: а) $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1$, а $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01$; б) $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+} \parallel \text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$, $[\text{Ni}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-2}$, а $[\text{Pd}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$.

663. Вычислите э.д.с. серебряно-цинкового гальванического элемента, если образующие его электроды погружены в растворы с активностью катиона 0,01.

664. Вычислите э.д.с. гальванических элементов, образованных сочетанием: а) цинкового электрода в растворе ZnSO_4 , $[\text{Zn}^{2+}] = 0,2$ и свинцового электрода в растворе $\text{Pb(NO}_3)_2$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,012$; б) кадмиевого электрода в растворе CdCl_2 , $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01$ и цинкового электрода в растворе ZnCl_2 , $[\text{Zn}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-3}$.

665. Вычислите э.д.с. концентрационного элемента (в милливольтх), состоящего из цинковых электродов, опущенных в растворы ZnSO_4 с активностью $2 \cdot 10^{-2}$ и $3,2 \cdot 10^{-3}$.

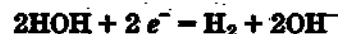
666. Вычислите э.д.с. концентрационных элементов (растворы содержат по 0,1 моль/л KNO_3) $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас}} \parallel \text{AgI}_{\text{нас}}/\text{Ag}$; б) $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}_{\text{нас}} \parallel \text{AgCl}_{\text{нас}}/\text{Ag}$.

9.6. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

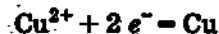
Электролизом называют окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор электролита или его расплав. При этом на катоде происходит процесс восстановления — присоединения окислителем электронов из электрической цепи, а на аноде — окислительный процесс — переход электронов от восстановителя в электрическую цепь. Таким образом, в процессах электролиза катод выполняет функцию восстановителя, а анод — окислителя.

При определении продуктов электролиза водных растворов электролитов можно в простейших случаях руководствоваться следующими соображениями.

1. Ионы металлов с малой алгебраической величиной стандартного потенциала — от Li^+ до Al^{3+} включительно — обладают весьма слабой тенденцией к обратному присоединению электронов, уступая в этом отношении ионам H^+ . Именно поэтому при электролизе водных растворов соединений, содержащих эти катионы, функцию окислителя на катоде выполняют ионы H^+ , восстанавливаясь при этом по схеме:



2. Катионы металлов с положительными значениями стандартных потенциалов (Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} и др.) обладают большей тенденцией к присоединению электронов по сравнению с ионами H^+ . При электролизе водных растворов их солей функцию окислителя на катоде выполняют эти катионы, восстанавливаясь при этом до металла по схеме, например:



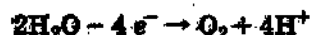
3. При электролизе водных растворов солей металлов Zn , Fe , Cd , Ni и др., занимающих в ряду стандартных электродных потенциалов среднее положение между перечисленными группами, процесс восстановления на катоде происходит по обеим схемам. Масса выделившегося металла не соответствует в этих случаях количе-

ству протекшего электрического тока, часть которого расходуется на образование водорода.

4. В водных растворах электролитов функцию восстановителей по отношению к аноду-окислителю могут выполнить одноатомные анионы (Cl^- , Br^- , I^-), кислород-содержащие анионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.), а также гидроксильные ионы воды. Более сильными восстановительными свойствами из них обладают галогенид-ионы, за исключением F^- . Ионы OH^- занимают промежуточное положение между ними и многоатомными анионами. Поэтому при электролизе водных растворов HCl , HBr , HI или их солей на аноде происходит окисление галогенид-иона по схеме:



(здесь $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). При электролизе же водных растворов сульфатов, нитратов, фосфатов и т. п. функцию восстановителя выполняет кислород воды, окисляясь при этом по схеме:



Основываясь на приведенных схемах, нетрудно прийти к выводу, что при электролизе, например, водного раствора KBr на катоде выделяется водород, в катодном пространстве происходит накопление KOH , а на аноде выделяется бром. При электролизе раствора CuSO_4 на катоде образуется медь, а на аноде выделяется кислород и одновременно увеличивается концентрация серной кислоты в анодном пространстве.

При электролизе же водных растворов H_2SO_4 , KOH , NaOH химическому превращению фактически подвергается вода (см. п. 1 и 4), а суммарный процесс может быть выражен схемой:



Процессы электролиза подчиняются закону Фарадея: масса электролита, подвергшаяся химическому превращению, а также массы веществ, выделившихся

на электродах, прямо пропорциональны количеству протекшего через раствор электричества и молярным массам эквивалентов веществ:

$$m = \frac{\mathcal{E}It}{F},$$

где m — масса электролита, подвергшаяся химическому превращению, или масса веществ — продуктов электролиза, выделившихся на электродах; $\mathcal{E}$ — молярная масса эквивалентов вещества или иона, г/моль, подвергающихся электролизу; I — сила тока, А; t — продолжительность электролиза, с; F — число Фарадея (96 500 Кл/моль).

Анализ этой формулы позволяет сделать следующие выводы.

1. Если $It = 96\,500$ Кл, то $m = \mathcal{E}$. Для химического превращения 1 моль эквивалентов вещества** необходимо пропустить через раствор (или расплав) 96 500 Кл, или $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$ ($1 \text{ А} \cdot \text{ч} = 3600$ Кл), электричества.

2. Если $It = 1$ Кл, то $m = \mathcal{E}/F$. Отношение $\mathcal{E}/F$, называемое *электрохимическим эквивалентом*, представляет собой массу вещества, подвергнувшуюся химическому превращению, или массу продуктов электролиза, выделившихся на электродах при прохождении через раствор 1 Кл электричества.

3. При прохождении одного и того же количества электричества через ряд растворов (расплавов) массы веществ, восстановившихся на катоде и окислившихся на аноде, пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Пример 1. Ток 5 А проходит в течение 1 ч через разбавленный раствор H_2SO_4 . Вычислите массу разложившейся воды и объемы водорода и кислорода, выделившихся на электродах (0°C и 101,3 кПа).

Решение. Количество электричества, протекшего через раствор, составляет $5 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Если $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$ выделяют или разлагают

* При электролизе раствора CuSO_4 электролизу, по существу, подвергается вещество CuO , молярная масса эквивалентов которого равна 39,8 г/моль.

** Здесь — окислительно-восстановительные эквиваленты.

1 моль эквивалентов, то $5 \text{ А} \cdot \text{ч}$ выделяет или разлагает $\frac{5}{26,8}$ моль эквивалентов. 1 моль эквивалентов воды имеет массу 9 г , а $\frac{5}{26,8}$ моль составят $\frac{9 \cdot 5}{26,8} = 1,67 \text{ г H}_2\text{O}$. При нормальных условиях 1 моль эквивалентов водорода занимает $11,2 \text{ л}$, а искомый объем водорода $\frac{11,2 \cdot 5}{26,8} = 2,09 \text{ л}$. Моль эквивалентов кислорода занимает объем $5,6 \text{ л}$, а искомый объем $\frac{5,6 \cdot 5}{26,8} = 1,045 \text{ л}$.

Пример 2. Определите силу тока при электролизе, если за 50 мин выделилась вся медь из $120 \text{ мл } 0,4 \text{ н}$ раствора CuSO_4 .

Решение. В $120 \text{ мл } 0,4 \text{ н}$ CuSO_4 содержится $\frac{0,4 \cdot 120}{1000} = 0,048$ моль эквивалентов CuSO_4 и, следовательно, такое же количество, т. е. $0,048$ моль, эквивалентов меди. Составляем пропорцию:

на выделение 1 моль экв. Cu затрачивается $96\,500 \text{ Кл}$

" " $0,048$ " " Cu " " $150 \cdot 60$ "

где I — искомая сила тока. Отсюда

$$I = \frac{96\,500 \cdot 0,048}{50 \cdot 60} = 1,54 \text{ А.}$$

Пример 3. При электролизе раствора CuSO_4 на аноде выделилось 350 мл кислорода при 0°C и $101,3 \text{ кПа}$. Сколько граммов меди выделилось на катоде?

Решение. Моль эквивалентов кислорода занимает объем $5,6 \text{ л}$ при 0°C и $101,3 \text{ кПа}$; следовательно, 350 мл составляют $\frac{0,35}{5,6} = 0,0625$ моль, столько же молей эквивалентов меди выделилось на катоде; отсюда масса меди $\frac{63,54}{2} \cdot 0,0625 = 1,98 \text{ г}$.

Задачи

667. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 40 мин при силе тока $1,2 \text{ А}$?

668. Сколько минут следует пропускать ток силой $0,5 \text{ А}$ через раствор AgNO_3 для выделения $0,27 \text{ г}$ серебра?

669. Для выделения $1,75 \text{ г}$ некоторого металла из раствора его соли потребовалось пропускать ток силой $1,8 \text{ А}$ в течение $1,5 \text{ ч}$. Вычислите эквивалент металла.

670. Сколько минут потребуется для выделения всей меди из $40 \text{ мл } \frac{1}{4} \text{ н}$ раствора CuSO_4 ? Сила тока $1,93 \text{ А}$.

671. При какой силе тока можно получить на катоде $0,5 \text{ г Ni}$, подвергая электролизу раствор NiSO_4 в течение 25 мин ?

672. При какой силе тока можно в течение 15 мин выделить всю медь из $120 \text{ мл } 0,2 \text{ н}$ раствора $\text{Cu(NO}_3)_2$?

673. Какова нормальная концентрация раствора AgNO_3 , если для выделения всего серебра из 80 мл этого раствора потребовалось пропускать ток силой в $0,8 \text{ А}$ в течение 20 мин ?

674. Какова продолжительность электролиза $250 \text{ мл } 6\%$ -ного раствора HgCl_2 ($\rho = 1,05$)? Сила тока $5,8 \text{ А}$.

675. Насыщенный при 20°C раствор медного купороса содержит 27% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 1,2$). При какой силе тока можно в течение 3 ч выделить всю медь из 1 л такого раствора?

676. Ток 10 А проходит через электролизер, в котором находится $0,5 \text{ л } 4,5\%$ -ного раствора NaOH ($\rho = 1,05$). Через сколько часов концентрация NaOH в растворе достигнет 10% ?

677. Через электролизер, содержащий $10 \text{ л } 7,4\%$ -ного раствора KOH ($\rho = 1,06$), пропускали ток в течение 2 сут. , после чего оказалось, что массовая доля KOH в растворе составляет 8% . Какова была сила тока?

678. Ток силой $6,7 \text{ А}$ пропущен через электролизер, содержащий $400 \text{ мл } 0,7 \text{ н}$ H_2SO_4 . Сколько часов должен длиться электролиз для достижения нормальной концентрации?

679. Сколько минут потребуется для выделения 250 мл гремучего газа при электролизе разбавленной серной кислоты? Сила тока $0,5 \text{ А}$. Газ измерен при 7°C и $102,9 \text{ кПа}$.

680. При какой силе тока можно из водного раствора NaOH выделить 6 л кислорода в течение 3 ч ? Газ измерен при 17°C и 98 кПа .

681. Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора КОН в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А? Газ измерен при 27 °С и 101,8 кПа.

682. Ток последовательно проходит через ряд электролизеров, в которых содержатся водные растворы следующих электролитов: а) CuSO_4 , б) NiSO_4 , в) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, г) FeCl_2 . Определите массу металлов, выделившуюся на катодах, если известно, что у анода последнего электролизера выделилось 1,4 л хлора (0 °С и 101,3 кПа).

683. Ток 2,5 А выделил в течение 15 мин 0,72 г меди из раствора CuSO_4 . Вычислите коэффициент полезного действия тока.

684. При электролизе водного раствора NiSO_4 на аноде выделилось 3,8 л кислорода, измеренного при 27 °С и 100 кПа. Сколько граммов Ni выделилось на катоде?

685. При электролизе в течение 30 мин раствора NaCl на аноде выделилось 2,8 л хлора при 0 °С и 101,3 кПа. Какой объем 0,75 н раствора CuSO_4 можно подвергнуть химическому превращению при пропускании тока того же значения в течение 45 мин?

686. При электролизе раствора AgNO_3 в течение 50 мин при силе тока 3 А на катоде выделилось 9,6 г серебра. Определите выход серебра в процентах от теоретического.

687. При электролитическом осаждении всего железа из 200 мл раствора FeSO_4 на аноде выделилось 2712 мл кислорода. Газ был измерен при -3 °С и 108,4 кПа. Вычислите молярность раствора FeSO_4 .

688. Ток проходит последовательно через два электролизера, содержащих соответственно 750 мл 0,12 н раствора AgNO_3 и раствор ZnSO_4 . Сколько граммов Zn выделится на катоде за время, необходимое для химического превращения данного количества AgNO_3 ?

10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

10.1. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексными называются соединения постоянно-го состава, образованные с участием донорно-акцепторных связей.

В эмпирических формулах комплексных соединений различают *внутреннюю* и *внешнюю* сферы, причем внутреннюю сферу обычно выделяют квадратными скобками, например $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{NH}_4][\text{PtCl}_6]$. Внутренняя сфера комплексного соединения сохраняет состав и строение в кристаллах и большей частью в растворах.

Внутренняя сфера комплексного соединения состоит из центрального атома, который называют *комплексообразователем* и вокруг которого координированы лиганды, представляющие собой связанные ковалентно анионы или молекулы. Общее число σ -связей, образуемых центральным атомом с лигандами, называют *координационным числом* комплексообразователя.

Многие лиганды соединяются одной σ -связью с комплексообразователем — их называют *монодентатными*. К ним относятся одноатомные анионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , многоатомные анионы CN^- , SCN^- , NO_2^- , нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , NH_2OH и многие другие. Лиганды, соединяющиеся двумя σ -связями с комплексообразователем, называют *дидентатными*. Примерами их могут служить оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, этилендиамин и некоторые другие. Бывают лиганды тридентатные, тетрадентатные и т. д.

Внешняя сфера комплексного соединения может состоять из катионов, если комплексный ион заряжен отрицательно, или анионов, если комплексный ион заряжен положительно*, и может совсем отсутствовать, если заряд комплекса равен нулю.

* Катион или анион внешней сферы и сами могут быть комплексными ионами, например $[\text{NH}_4][\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Тогда комплексный ион $[\text{NH}_4]^+$ по отношению к $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$ играет роль внешней сферы, и наоборот.

Если и во внутренней, и во внешней сферах находятся одинаковые ионы, например Cl^- , то они различаются по своей способности вступать в реакции. Так, находящиеся во внешней и внутренней сферах ионы Cl^- ведут себя различно по отношению к добавляемому AgNO_3 . Ионы Cl^- внешней сферы сразу же осаждаются в виде AgCl , в то время как ионы Cl^- внутренней сферы либо не осаждаются совсем, либо осаждаются, но крайне медленно. Отсюда вытекает практически важный вывод: зная общее содержание хлора в данном комплексном соединении, можно по количеству AgCl , полученному из определенной массы комплексного соединения, судить о том, находится ли хлор полностью или частично во внешней или внутренней сфере соединения.

Для вычисления заряда комплексного иона можно руководствоваться правилом, согласно которому заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов его составных частей, т. е. комплексообразователя и координированных молекул или ионов. При расчете зарядов молекул принимаются равными нулю.

Пример. Вычислите заряды комплексных ионов, образованных платиной(IV): 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$; 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$; 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]$.

Решение. 1) Степень окисления атома платины равна +4, заряды молекул NH_3 равны нулю, а заряды двух хлорид-ионов равны -2; алгебраическая сумма зарядов:

$$+4 + (-2) = +2.$$

Рассуждая подобным образом, найдем заряды других ионов:

$$2) +4 + (-5) = -1,$$

$$3) +4 + (-4) = 0.$$

В первом случае внешняя сфера содержит отрицательно заряженные ионы, во втором — положительно заряженные ионы, а в третьем — соединение практически является неэлектролитом.

Задачи

689. Хлорид кобальта (III) образует с аммиаком соединения следующего состава: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Действие раствора AgNO_3 приводит к практическому осаждению все-

го хлора из первых двух соединений, около $\frac{2}{3}$ хлора — из третьего соединения и около $\frac{1}{3}$ хлора — из четвертого. Измерения электрической проводимости растворов этих соединений показывают, что первое и второе распадаются на четыре иона, третье — на три, а четвертое — на два иона. Каково координационное строение указанных соединений? Напишите уравнения их распада на ионы.

690. При действии на соль $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{SCN} \cdot 5\text{NH}_3$ иона Fe^{3+} не наблюдается характерного окрашивания, связанного с образованием $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Отсутствуют также специфические реакции на кобальт и аммиак. Исследование показало, что соль распадается на три иона. Каково координационное строение этой соли? Напишите уравнение ее диссоциации на ионы.

691. Измерение электрической проводимости свежеприготовленного раствора соединения $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ показывает, что оно распадается на три иона. Известно также, что хлор, содержащийся в составе этого соединения, практически весь осаждается при действии AgNO_3 . Каково его координационное строение?

692. В растворе соли состава $\text{CoCO}_3\text{Cl} \cdot 4\text{NH}_3$ не обнаружены NH_3 и ионы CO_3^{2-} . Весь хлор, содержащийся в составе этой соли, образует AgCl . Измерение электрической проводимости приводит к заключению, что молекула соли распадается на два иона. Каково координационное строение соли? Определите степень окисления центрального атома и дентатность иона CO_3^{2-} .

693. При действии уксусной кислоты на раствор соли $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, в котором не обнаружено ионов кобальта и свободного аммиака, выявляется, что только один нитрит-ион разрушается с выделением оксидов азота. Измерение электрической проводимости показывает, что соль распадается на два иона. Каково строение этой соли?

694. Осмотическое давление миллимолярного раствора соли $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$ при 0 °C составляет 11,2 кПа. На сколько ионов распадается молекула соли, если счи-

тять, что в разбавленном растворе соль диссоциирует полностью? Каково координационное строение соли, если раствор не обнаруживает реакций, характерных для ионов Fe^{+2} и CN^- ?

695. Вычислите заряды следующих комплексных ионов, образованных хромом (III): а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$; б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$; в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$; г) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$; д) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]$; е) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$; ж) $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$.

696. Вычислите заряды следующих комплексных ионов, образованных атомами палладия(II), платины(II), железа(II) и никеля(II): а) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$; б) $[\text{PdH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$; в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2]$; г) $[\text{FeNH}_4(\text{CN})_5]$; д) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; е) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

697. Вычислите степени окисления платины, кобальта, олова, золота и никеля в комплексных ионах, заряды которых указаны: а) $[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$; б) $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$; в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$; г) $[\text{SnF}_6]^{2-}$; д) $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$; е) $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]^{6-}$; ж) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

698. Координационные числа платины (II) и палладия (II) равны четырем. Напишите уравнения диссоциации в растворе следующих комплексных соединений: а) $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$; б) $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$; в) $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; г) $\text{PtCl}_2 \times \text{KCl} \cdot \text{NH}_3$; д) $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$; е) $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ж) $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Какие из них практически малодиссоциированы?

699. Координационное число атома кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации в растворе следующих комплексных соединений: а) $\text{CoBr}_3 \times 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$; в) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

10.2. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Эмпирическая формула комплексного соединения составляется по общим правилам: сначала пишется катион — комплексный или обычный, затем анион — также комплексный или обычный. Во внутренней сфере комплексного соединения сначала пишут комплексообразователь, затем незаряженные лиганды — молекулы,

затем отрицательно заряженные лиганды — анионы. Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Называя комплексное соединение, перечисляют составные части его эмпирической формулы справа налево, причем вся внутренняя сфера пишется одним словом. Названия лигандов-анионов оканчиваются соединительной гласной -о-. При этом для одноэлементных анионов соединительная гласная -о- добавляется к корню названия элемента*, например Cl^- — хлоро-, а для многоэлементных кислородсодержащих анионов соединительная гласная присоединяется к традиционным или систематическим названиям анионов**, например SO_3^{2-} — сульфито- или триоксосульфато (IV)-. Анион OH^- называют гидроксо-, CN^- — циано-, NCS^- — родано- (тиоцианато-). Названия молекул, являющихся лигандами, оставляют без изменения, например N_2H_4 — гидразин, C_2H_4 — этилен; но H_2O называют аква-, NH_3 — аммин-, CO — карбонил-.

Соединения с комплексным анионом. Название комплексного аниона заканчивается суффиксом -ат. Степень окисления комплексообразователя указывают римскими цифрами в скобках после названия комплексного аниона. Например:

$\text{K}_2[\text{PtBr}_4]^{4-}$ — тетрабромоплатинат(II) калия,

$\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$ — тетрароданодинамминхромат(III) бария,

$\text{Na}_3[\text{FeNH}_2(\text{CN})_5]$ — пентацианомоноамминферрат(II) натрия.

* По традиции S^{2-} называется тио-.

** Анион NO_2^- имеет название нитро-, если он присоединяется к комплексообразователю азотом, и нитрито-, если присоединяется кислородом.

*** Число лигандов обозначается с помощью греческих числительных: 1 — моно (часто не указывается), 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса.

Соединения с комплексным катионом. Степень окисления комплексообразователя указывают после его названия римскими цифрами в скобках. Например:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — хлорид диамминсеребра(I),
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ — хлорид хлоротриамминплатины(II),
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Br}$ — бромид трихлоротриамминплатины(IV).

Соединения с комплексными катионом и анионом.

Наименование таких соединений складывается из названий катиона и аниона, например:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ — гексанитрокобальтат(III) гексаамминкобальта(III),
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl}_3)]$ — трихлорамминплатинат(II) хлоротриамминплатины(II).

Комплексные соединения — неэлектролиты*. В названии комплексного соединения — неэлектролита степень окисления комплексообразователя не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса. Например:

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$ — трифторотриаквакобальт,
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлородиамминплатина,
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ — тетрахлородиамминплатина.

Задачи

700. Назовите комплексные соединения:

а) $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$;	ж) $\text{K}[(\text{Au}(\text{CN})_2)]$;
б) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;	з) $\text{K}_2[\text{PtI}_4]$;
в) $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$;	и) $\text{K}_2[\text{PtCl}(\text{OH})_5]$;
г) $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$;	к) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$;
д) $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$;	л) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;
е) $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$;	м) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$.

701. Напишите эмпирические формулы следующих соединений: а) гексацианоферрата(III) калия; б) дицианоаргентата(I) калия; в) тетрароданооплатината(II)

* Исторически сложившееся название для таких соединений — неэлектролиты — является условным. Эти соединения обычно малорастворимы, но в растворе диссоциируют как слабые электролиты.

калия; г) пентанитробромоплатината(IV) калия; д) тетрарододихлороиридата(III) натрия; е) пентахлороакварутената(III) натрия; ж) гидроксопентахлорорутената(IV) калия; з) тринитрокупрата(II) калия.

702. Назовите соединения:

а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;	к) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Br}_2$;
б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$;	л) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{SO}_4$;
в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$;	м) $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_4\text{CN}]\text{Br}_2$;
г) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$;	н) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$;
д) $[\text{PdH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$;	о) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$;
е) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$;	п) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$;
ж) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{NO}_3$;	р) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl}_3)_2]$.
з) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$;	

703. Напишите формулы следующих соединений:

а) нитрата роданоопентаамминкобальта(III); б) бромида бромотриамминплатины(II); в) гидросульфата сульфатопентаамминкобальта(III); г) бромида гексаамминосмия(III); д) бромида гексаамминосмия(I); е) нитрата дихлоротетраамминродия(III); ж) иодида пентаамминакваридия(III); з) хлорида хлоропентаамминиридия(III); и) хлорида нитрохлоротетраамминплатины(IV); к) трихлороамминплатината(II) хлоротриамминплатины(II); л) гексацианокобальтата(III) гексаамминкобальта(III); м) гексафторохромата(III) гексааквахрома(III); н) тетрахлороплатината(II) дигидроксотетраамминплатины(IV); о) гексацианохромата(III) гексаамминкобальта(III); п) гексанитрокобальтата(III) гексаамминхрома(III).

704. Назовите комплексные соединения:

а) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4]$;	е) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_2]$;
б) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{I}_3]$;	ж) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]$;
в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$;	з) $[\text{RuH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3]$;
г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$;	и) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{C}_2\text{O}_4\text{Cl}]$.
д) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$;	

705. Напишите формулы следующих соединений:

а) тетракододиамминплатины; б) фосфатопентаамминкобальта; в) тригидроксотриамминкобальта; г) динитродихлородиамминплатины; д) динитрохлоротриамминкобальта; е) трироданотриаквахрома; ж) трихлоротриамминиридия; з) сульфитодиамминплатины.

10.3. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ

Координационное число комплекссообразователя зависит от многих факторов: степени его окисления и электронного строения, природы лигандов, соотношения радиусов ионов комплекссообразователя и лигандов, а иногда от температуры и других условий реакции. Самым значимым фактором можно считать степень окисления комплекссообразователя. Ниже приведены степени окисления комплекссообразователей и наиболее характерные для них координационные числа (скобками выделены относительно редко реализующиеся координационные числа):

Степень окисления комплекссообразователя..... +1 +2 +3 +4

Координационное число.... 2(3) 4(6) 6(4) 6(8)

И хотя эти соотношения довольно часто нарушаются, по ним можно ориентироваться в начальный период обучения.

Пространственную конфигурацию комплексных ионов *s*- и *p*-элементов можно определять на основе принципов, рассмотренных в разд. 4.

Если комплекссообразователем является атом *d*-элемента, то наиболее часто пространственная конфигурация определяется составом:

Состав MeL_2 MeL_3 $MeL_4(d^0)$ $MeL_4(d^n)$ $n \neq 8$
Пространственная конфигурация линей- окта- плоский тетраэдр
..... ная эдр квадрат

Для каждой пространственной конфигурации комплексных ионов *d*-элементов можно применять представления об определенном типе гибридных орбиталей центрального атома*.

* См.: Ф. Котлов, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979. С. 95.

Для линейных комплексов применяют представление о *sp*-гибридных орбиталях, тетраэдрических — *sp³*-гибридных, плоскоквадратных — *dsp²*-гибридных, октаэдрических — *sp³d²*-гибридных.

Пример 1. Какую пространственную конфигурацию имеют комплексные ионы $[AgI_2]^-$ и $[TiF_6]^{3-}$? Какие гибридные орбитали комплекссообразователей участвуют в образовании связей с лигандами?

Решение. Комплексный ион $[AgI_2]^-$ линейен, т. е. имеет строение $[I \rightarrow Ag \leftarrow I]^-$, а $[TiF_6]^{3-}$ имеет октаэдрическое строение.

Донорно-акцепторные связи образуют *sp*-гибридные орбитали иона Ag^+ и *sp³d²*-гибридные орбитали иона Ti^{4+} .

Комплексные ионы типа MeL_4 , характеризующиеся наличием восьми электронов на *d*-орбиталях комплекссообразователя, состоящих из четырех электронных пар, имеют конфигурацию плоского квадрата. Поэтому для установления плоскоквадратного или тетраэдрического строения четырехкоординационных комплексов необходима дополнительная информация о магнитных свойствах: диамагнитные комплексы — плоскоквадратные, а парамагнитные — тетраэдрические.

Пример 2. Определите пространственные конфигурации комплексных ионов $[NiCl_4]^{2-}$ и $[Ni(CN)_4]^{2-}$, если известно, что первый из них парамагнитен, а второй — диамагнитен.

Решение. Электронная формула внешних *3d*- и *4s*-орбиталей атома Ni $3d^8 4s^2$, а иона Ni^{2+} $3d^8 4s^0$. Таким образом, комплексные ионы никеля могут иметь конфигурацию плоского квадрата, однако парамагнитный $[NiCl_4]^{2-}$ имеет тетраэдрическое строение и *sp³*-гибридные орбитали, а диамагнитный $[Ni(CN)_4]^{2-}$ — строение плоского квадрата и *dsp²*-гибридные орбитали.

Задачи

706. Определите пространственную конфигурацию комплексных ионов: а) $[BeF_4]^{2-}$; б) $[AlF_6]^{3-}$; в) $[ClF_2]^-$; г) $[ICl_4]^-$.

707. Определите геометрическое строение комплексных ионов. Какого типа гибридные орбитали комплексообразователя участвуют в образовании связей с лигандами: а) $[\text{CoCl}_4]^-$; б) $[\text{MnCl}_4]^{2-}$; в) $[\text{FeCl}_4]^-$; г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — диамагнитный; д) $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ — диамагнитный; е) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; ж) $[\text{AuCl}_4]^-$ — диамагнитный; з) $[\text{NiF}_4]^{2-}$ — парамагнитный?

708. Определите геометрическое строение комплексных ионов. Какого типа гибридные орбитали комплексообразователя участвуют в образовании связей с лигандами: а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$; б) $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$; в) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$?

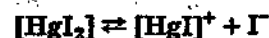
709. Определите геометрическое строение комплексных ионов. Какого типа гибридные орбитали комплексообразователя участвуют в образовании связей с лигандами: а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; б) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; в) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; г) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$; д) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; е) $[\text{NiF}_6]^{2-}$; ж) $[\text{NiF}_6]^{4-}$?

10.4. ВЫЧИСЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Внешняя сфера комплексного соединения при растворении нацело диссоциирует по типу сильного электролита:



Внутренняя сфера является слабым электролитом и диссоциирует обратимо и ступенчато:



* Здесь HgI_2 — молекулы в растворе, более точно их состав описывается формулой $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2\text{I}_2]$.

Каждой ступени диссоциации соответствует константа диссоциации, которую называют ступенчатой константой неустойчивости. Номер константы соответствует числу лигандов диссоциирующего комплекса. Так, для вышенаписанных уравнений

$$K_4 = \frac{[\text{HgI}_3][\text{I}^-]}{[\text{HgI}_4]^{2-}} = 5,9 \cdot 10^{-3};$$

$$K_3 = \frac{[\text{HgI}_2][\text{I}^-]}{[\text{HgI}_3]} = 1,66 \cdot 10^{-4};$$

$$K_2 = \frac{[\text{HgI}^+][\text{I}^-]}{[\text{HgI}_2]} = 1,1 \cdot 10^{-11};$$

$$K_1 = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]}{[\text{HgI}^+]} = 1,35 \cdot 10^{-13}.$$

Произведение ступенчатых констант неустойчивости также является константой и называется общей константой неустойчивости

$$K = K_4 K_3 K_2 K_1,$$

которая для комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ имеет выражение

$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4]^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-30}.$$

Величину, обратную ей, называют общей константой устойчивости. Так, для того же комплексного иона она составляет

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K} = \frac{[\text{HgI}_4]^{2-}}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4} = 6,7 \cdot 10^{29}.$$

Очевидно, чем меньшую склонность к диссоциации проявляет комплексный ион, тем меньше его константа неустойчивости и больше константа устойчивости. Если однотипные комплексные ионы характеризуются сильно различающимися общими константами неустойчивости, например $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- = 1,3 \cdot 10^{-3}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,7 \cdot 10^{-8}$; $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 2,5 \cdot 10^{-14}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 8 \cdot 10^{-21}$,

то можно утверждать, что наиболее сильным электролитом будет первый, а наиболее слабым — последний. Очевидно также, что при одной и той же молярной концентрации комплексного соединения концентрация ионов Ag^+ будет больше в растворе ионитного комплекса и меньше в растворе цианидного.

Общие константы неустойчивости удобно использовать при расчетах концентраций в растворах комплексных соединений при избытке лиганда.

Пример 1. Вычислите концентрации ионов Zn^{2+} и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ в 0,1 М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, содержащем дополнительно 0,8 моль/л аммиака. (Общая константа неустойчивости $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ составляет $2,0 \cdot 10^{-9}$.)

Решение. Для решения задачи можно воспользоваться уравнениями



так как в каждом из соответствующих выражений констант неустойчивости

$$K_{1-4} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{-9},$$

$$K_{2-4} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}[\text{NH}_3]^2}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 5,4 \cdot 10^{-5}$$

неизвестной оказывается только одна величина: $[\text{Zn}^{2+}]$ или $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. В этих выражениях $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ практически равна исходной концентрации комплекса, т. е. 0,1 моль/л, так как его диссоциация сильно подавлена избыточным аммиаком, а $[\text{NH}_3]$ практически равна концентрации дополнительно введенного аммиака, так как добавка аммиака за счет диссоциации комплексов мала. Отсюда

$$[\text{Zn}^{2+}] = K_{1-4} \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4} = K_{1-4} \frac{c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2}}{c_{\text{NH}_3}^4} =$$

$$= 2 \cdot 10^{-9} \frac{0,1}{0,8^4} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = K_{2-4} \frac{c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2}}{c_{\text{NH}_3}^2} = 5,4 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{0,8^2} =$$

$$= 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Расчет концентрации ионов металла в присутствии лиганда. В частности $[\text{Zn}^{2+}]$ в аммиачном растворе, дает возможность узнать, выпадет ли осадок малорастворимой соли цинка при добавлении соответствующих осадителей.

Пример 2. Рассчитайте, возможно ли образование малорастворимых оксалата, карбоната и сульфида цинка из раствора, описанного в примере 1.

Решение. Произведения растворимости ZnC_2O_4 , ZnCO_3 и ZnS соответственно равны $1,5 \cdot 10^{-9}$, $1,45 \cdot 10^{-11}$ и $1,6 \cdot 10^{-24}$.

Для того чтобы выпадал осадок ZnC_2O_4 , концентрация оксалат-иона должна быть больше 3 моль/л:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > \frac{\text{ПР}_{\text{ZnC}_2\text{O}_4}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 3,1 \text{ моль/л}.$$

Так как солей щавелевой кислоты с такой высокой растворимостью нет, то из раствора с $[\text{Zn}^{2+}] = 4,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л осаждение оксалата невозможно.

Соответствующий расчет для карбоната цинка

$$[\text{CO}_3^{2-}] > \frac{\text{ПР}_{\text{ZnCO}_3}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{1,45 \cdot 10^{-11}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 3 \cdot 10^{-2}$$

показывает, что достаточно концентрацию ионов CO_3^{2-} сделать больше $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, и осадок будет выпадать.

Аналогичный расчет для сульфида цинка

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{\text{ПР}_{\text{ZnS}}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-24}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 3,3 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$$

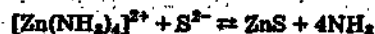
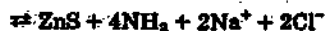
показывает, что сульфид цинка выпадает практически при любой концентрации сульфид-ионов.

Из приведенного примера не видно, какая часть ионов цинка будет осаждена в виде карбоната или сульфида цинка.

Вследствие малой растворимости сульфида цинка концентрации ионов над его осадком рассчитать несложно.

Пример 3. Рассчитайте остаточную концентрацию цинка в растворе, если начальные концентрации были $c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2} = 0,1$ моль/л, $c_{\text{NH}_3} = 0,8$ моль/л, $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,3$ моль/л.

Решение. Напишем уравнение реакции и выражение константы равновесия и рассчитаем ее:



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{H}_1-4}}{\text{IP}_{\text{ZnS}}} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{1,6 \cdot 10^{-24}} = 1,3 \cdot 10^{15} \quad (10.1)$$

Самой малой будет $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, обозначим ее x :

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} + 4(c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2} - x).$$

В осадок ZnS в одинаковых количествах выводятся из раствора ионы Zn^{2+} и S^{2-} . В растворе остается x моль/л ионов $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Следовательно, извлекается в осадок $(c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2} - x)$ моль/л цинка и столько же сульфид-ионов; концентрация сульфид-ионов будет равна

$$[\text{S}^{2-}] = c_{\text{Na}_2\text{S}} - (c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2} - x).$$

Подставляем найденные величины в уравнение (10.1):

$$1,3 \cdot 10^{15} = \frac{\{c_{\text{NH}_3} + 4(c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2} - x)\}^4}{x\{c_{\text{Na}_2\text{S}} - (c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2} - x)\}},$$

отсюда

$$x = \frac{\{c_{\text{NH}_3} + 4(c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2} - x)\}^4}{1,3 \cdot 10^{15}(c_{\text{Na}_2\text{S}} - (c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2} - x))}.$$

В этом уравнении можно пренебречь величинами x в качестве вычитаемых

$$x = \frac{(c_{\text{NH}_3} + 4c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2})^4}{1,3 \cdot 10^{15}(c_{\text{Na}_2\text{S}} - c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2})} = \frac{(0,8 + 0,4)^4}{1,3 \cdot 10^{15}(0,3 - 0,1)} = 8,0 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 8,0 \cdot 10^{-15}$ моль/л и осаджение считается полным.

Состав раствора над осадком: $c_{\text{NH}_3} = 1,2$ моль/л, $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,2$ моль/л, $c_{\text{NaCl}} = 0,2$ моль/л.

Аналогичный расчет концентраций после введения карбоната натрия в раствор примера 1 оказывается очень неточным, так как константа равновесия, аналогичная (10.1) и равная 1,40, — величина сравнительно небольшая.

С помощью программируемых микрокалькуляторов или программы Mathcad можно рассчитать растворимость карбоната цинка после введения определенного количества соединения, содержащего лиганд.

Пример 4. Рассчитайте растворимость карбоната цинка в 0,8 М растворе NH_3 .

Решение. На границе осадка и раствора существует равновесие



Аммиак оказывает влияние на это равновесие, связывая ионы Zn^{2+} в различные аммиачные комплексы. Если растворимость карбоната цинка обозначить s , то $[\text{CO}_3^{2-}] = s$ моль/л, общая концентрация цинка в растворе также равна s , однако

$$[\text{Zn}^{2+}] = s \alpha_{\text{Zn}^{2+}},$$

где

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{K_{\text{H}_1-4}}{[\text{NH}_3]^4 + K_{\text{H}_1}[\text{NH}_3]^3 + K_{\text{H}_2}[\text{NH}_3]^2 + K_{\text{H}_3}[\text{NH}_3] + K_{\text{H}_4}}.$$

$$\text{IP} = [\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s^2 \alpha_{\text{Zn}^{2+}}; \quad s = \sqrt{\frac{\text{IP}}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}}}.$$

Введенная концентрация аммиака распределится между равновесной концентрацией аммиака и комплексными ионами $[\text{ZnNH}_3]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}].$$

Обозначим $[\text{NH}_3] = x$:

$$c_{\text{NH}_3} = x + \sqrt{\frac{\text{ПР}}{4x^4 + 3x^3 K_{\text{H}_4} + 2x^2 K_{\text{H}_3-4} + x K_{\text{H}_2-4}}} \quad (10.2)$$

В этом уравнении есть одна неизвестная величина — равновесная концентрация аммиака. Рассчитанная по программе Mathcad растворимость карбоната цинка в 0,8 М растворе аммиака составляет 0,037 моль/л.

Практически важными являются задачи расчета растворимости таких малорастворимых солей, которые с собственными анионами образуют комплексные соединения. Особенностью таких солей является существование нейтральных молекул в их растворах, причем концентрация нейтральных молекул при наличии осадка зависит только от температуры и остается, следовательно, постоянной до тех пор, пока существует осадок. Рассчитать концентрацию молекул можно исходя из произведения растворимости малорастворимого соединения* и соответствующей константы неустойчивости.

Пример 5. Рассчитайте концентрации нейтральных молекул над осадками: а) AgCl ; б) PbBr_2 .

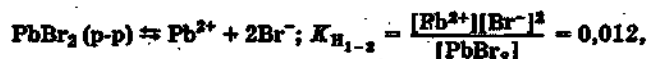
Решение. а) В водном растворе существуют равновесия:



отсюда

$$[\text{AgCl}] = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{K_{\text{H}_1}} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{K_{\text{H}_1}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{9,12 \cdot 10^{-4}} = 1,97 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

б) Для соответствующих уравнений находим константы:



* Эти расчеты можно проводить не только для солей, но и малорастворимых гидроксидов.

отсюда

$$[\text{PbBr}_2] = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2}{K_{\text{H}_{1-2}}} = \frac{\text{ПР}}{K_{\text{H}_{1-2}}} = \frac{9,1 \cdot 10^{-6}}{0,012} = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Используя это свойство растворов, можно составить программу расчета растворимости малорастворимого соединения в воде или в присутствии растворимого соединения с одноименным анионом.

Пример 6. Рассчитайте растворимость AgCl : а) в 0,2 М растворе KCl ; б) в воде.

Решение. а) Составим баланс по ионам Cl^- . Ионы Cl^- образуются при диссоциации KCl и AgCl . Общая концентрация освобожденных при диссоциации хлорид-ионов составит $[\text{K}^+] + [\text{Ag}^+] = c_{\text{KCl}} + [\text{Ag}^+]$ моль/л. Эти ионы в растворе будут существовать в формах Cl^- , $[\text{AgCl}_2^-]$, $[\text{AgCl}_3^{2-}]$, $[\text{AgCl}_4^{3-}]$ и иметь равновесные концентрации: $[\text{Cl}^-]$, $[\text{AgCl}_2^-]$, $[\text{AgCl}_3^{2-}]$, $[\text{AgCl}_4^{3-}]$.

Можно составить равенства:

$$c_{\text{KCl}} + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}_2^-] + 2[\text{AgCl}_3^{2-}] + 3[\text{AgCl}_4^{3-}],$$

$$c_{\text{KCl}} + \frac{\text{ПР}}{[\text{Cl}^-]} = [\text{Cl}^-] + \frac{\text{ПР}}{K_{\text{H}_1}} \left[\frac{[\text{Cl}^-]}{K_{\text{H}_2}} + \frac{2[\text{Cl}^-]^2}{K_{\text{H}_{2-3}}} + \frac{3[\text{Cl}^-]^3}{K_{\text{H}_{2-4}}} \right]. \quad (10.3)$$

Растворимость AgCl определим из выражения

$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}].$$

Рассчитанная по программе Mathcad растворимость AgCl в 0,2 М растворе KCl составляет $5,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; растворимость AgCl в воде — $1,36 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Задачи

710. Вычислите концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем в избытке 0,1 моль KCN в литре раствора.

711. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль KCN в литре раствора.

712. Сколько граммов серебра находится в виде ионов в 1 л 0,1 М раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, содержащем, кроме того, 25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?

713. Какова концентрация ионов серебра в 0,08 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем, кроме того, 0,8 моль аммиака? Сколько граммов NaCl можно прибавить к 1 л указанного раствора до начала выпадения осадка AgCl ?

714. Какова концентрация ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,05 моль KCN ?

715. При какой концентрации хлорид-ионов 0,1 М раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащий 1 моль/л аммиака, станет насыщенным по отношению к малорастворимому AgCl ?

716. Выпадет ли осадок галогенида серебра при прибавлении к 1 л 0,1 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащего 1 моль аммиака: а) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KBr ; б) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KI ?

717. При какой концентрации ионов S^{2-} начнется выпадение осадка CdS из 0,05 М раствора $\text{K}_2[(\text{Cd}(\text{CN})_4)]$, содержащего 0,1 моль KCN в 1 л раствора?

718. Сколько молей аммиака должно содержаться в 1 л 0,1 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, чтобы прибавление 1,5 г KCl к 1 л раствора не вызвало выпадения осадка хлорида серебра?

719. Произойдет ли осаждение сульфида ртути при прибавлении к 1 л 0,01 М раствора $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, содержащего 0,05 моль KI , такого количества молей S^{2-} , которое содержится в 1 л насыщенного раствора CdS ?

720. Произойдет ли образование осадка иодида серебра, если к 1 л 0,01 М раствора $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащему 0,02 моль KCN , добавить $1 \cdot 10^{-3}$ моль KI ? Произойдет ли в тех же условиях образование осадка сульфида серебра после добавления 10 мл насыщенного раствора MnS ?

721. Рассчитайте концентрацию ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в 0,05 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, к которому добавлено 0,6 моль/л аммиака и 0,1 моль/л иодида калия.

722*. Рассчитайте концентрацию ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в 0,1 М растворе $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, в который добавлено 2,5 моль/л аммиака и 0,15 моль/л Na_2CO_3 .

723. Вычислите концентрацию ионов Zn^{2+} и общую концентрацию соединений цинка в растворе, в который введены 0,1 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,8 моль/л NaOH , 0,15 моль/л Na_2S .

724. Рассчитайте суммарную концентрацию ионов серебра в формах Ag^+ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ в растворе, в который введены 10^{-3} моль/л AgNO_3 , 1 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,1 моль/л Na_2S .

725. Рассчитайте концентрацию нейтральных молекул над осадками: а) AgBr ; б) AgI ; в) PbI_2 ; г) PbCl_2 ; д) $\text{Cd}(\text{OH})_2$; е) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; ж) $\text{Fe}(\text{OH})_2$; з) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

726. Рассчитайте растворимость AgCl в 1 М HCl .

727*. Рассчитайте растворимость PbBr_2 : а) в воде;

б) в 0,3 М растворе HBr .

728*. Рассчитайте растворимость AgI в 0,8 М HI .

729. Рассчитайте растворимость $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в 0,6 М NaOH .

10.5. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные ионы являются слабыми электролитами, поэтому ионные реакции с участием комплексных соединений весьма распространены.

В химической практике широко применяется растворение малорастворимых соединений — солей и гидроксидов — под действием растворов, содержащих лиганды, например:



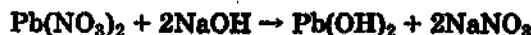
Амфотерные гидроксиды при действии растворов щелочей образуют гидроксокомплексы, например:



Гидроксиды, например, алюминия и хрома(III) при действии разбавленных растворов щелочей переходят в тетрагидроксокомплексы, а при действии концентрированных — в гексагидроксокомплексы:



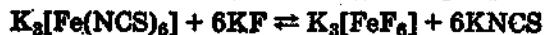
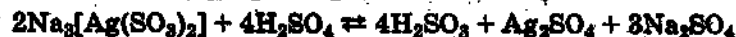
Если к солям типа $\text{Pb(NO}_3)_2$, AlCl_3 медленно добавлять раствор щелочи, то сначала наблюдается образование осадков гидроксидов, которые при дальнейшем добавлении щелочи растворяются:



Малорастворимые соли металлов, имеющих амфотерные оксиды, часто растворяются в растворах щелочей, например:

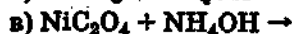
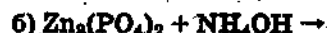
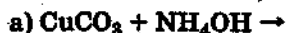


Комплексные соединения могут разрушаться, если добавляемый реагент осаждает малорастворимую соль или вызывает образование слабого электролита, в том числе и нового комплексного соединения, например:

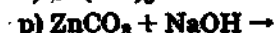
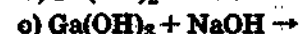
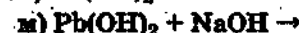
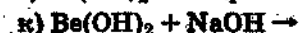
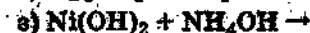
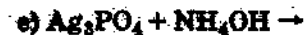
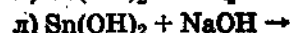
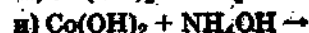
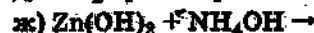


Задачи

730. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном видах:



* В растворах образуется тетрагидроксоцинкат натрия. Цинкат натрия — Na_2ZnO_2 — можно получить сплавлением ZnO с Na_2O или Zn(OH)_2 с NaOH .



731. Пользуясь таблицей констант неустойчивости, определите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов. Напишите для этих случаев уравнения в молекулярной и ионной формах:

а) $[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{NaNO}_2$; б) $\text{K}_2[\text{HgBr}_4] + \text{KI}$; в) $\text{K}_2[\text{HgBr}_4] + \text{KCl}$; г) $\text{K[Ag(CN)}_2] + \text{NH}_3$; д) $\text{K}_2[\text{HgBr}_4] + \text{KCN}$; е) $\text{Na}_3[\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2] + \text{KCN}$; ж) $[\text{Cu(NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 + \text{KCN}$; з) $\text{K[Ag(NO}_2)_2] + \text{NH}_4\text{OH}$; и) $[\text{Cd(NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{KCN}$.

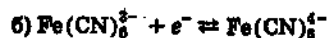
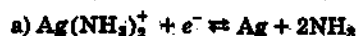
10.6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Образование комплексных соединений участниками окислительно-восстановительных реакций существенно влияет на их окислительно-восстановительные свойства. Известна роль соляной кислоты при окислении золота и платины азотной кислотой. Образование комплексных соединений ионами металлов повышает восстановительные свойства металлов и уменьшает окислительные свойства ионов металла.

Для того чтобы учитывать влияние образования комплексных соединений на окислительно-восстановительные реакции, необходимо иметь стандартные потен-

циалы полуреакций в новых условиях. В справочной литературе не всегда можно найти потенциалы необходимых окислительно-восстановительных переходов. Поэтому рассмотрим способы их расчета.

Пример 1. Рассчитайте стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для следующих полуреакций:



Решение. а) Условия стандартизации следующие: $[Ag(NH_3)_2^+] = 1$ моль/л; $[NH_3] = 1$ моль/л. Составляем уравнение Нернста:

$$E_{[Ag(NH_3)_2^+]/Ag}^{\circ} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,059 \lg [Ag^+]$$

Концентрацию ионов Ag^+ в 1 М растворе $[Ag(NH_3)_2]^+$ при $[NH_3] = 1$ моль/л находим из общей константы неустойчивости:

$$K_{H-2} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$$[Ag^+] = K_{H-2} \text{ моль/л,}$$

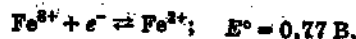
$$E_{[Ag(NH_3)_2^+]/Ag}^{\circ} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,059 \lg K_{H-2} =$$

$$= E_{Ag^+/Ag}^{\circ} - 0,059 pK_{H-2}$$

Для иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ находим в табл. 11 Приложения $pK_{H-2} = 7,24$ и подставляем:

$$E_{[Ag(NH_3)_2^+]/Ag}^{\circ} = 0,8 - 0,059 \cdot 7,24 = 0,37 \text{ В.}$$

б) Условия стандартизации следующие: $[Fe(CN)_6^{3-}] = 1$ моль/л; $[Fe(CN)_6^{4-}] = 1$ моль/л; $[CN^-] = 1$ моль/л. Составляем уравнение Нернста для полуреакции:



$$E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Из общих констант неустойчивости находим:

$$\text{для } Fe(CN)_6^{3-} \quad K_{H-3} = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

$$\text{для } Fe(CN)_6^{4-} \quad K_{H-4} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

$$[Fe^{3+}] = K_{H-3}; [Fe^{2+}] = K_{H-4}$$

$$E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{K_{H-3}}{K_{H-4}} =$$

$$= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,059 (\lg K_{H-3} - \lg K_{H-4}) =$$

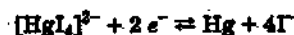
$$= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - 0,059 (pK_{H-3} - pK_{H-4}) =$$

$$= 0,77 - 0,059(31 - 24) = 0,36 \text{ В.}$$

Используя окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций с участием комплексных соединений, можно расширить круг задач по анализу химических систем.

Пример 2. Покажите с помощью окислительно-восстановительных потенциалов, способна ли металлическая ртуть выделять водород из водородной кислоты.

Решение. Рассчитаем стандартный потенциал полуреакции:



$$E_{[HgI_4]^{2-}/Hg}^{\circ} = E_{Hg^{2+}/Hg}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [Hg^{2+}]$$

Условия стандартизации: $[HgI_4^{2-}] = 1$ моль/л, $[I^-] = 1$ моль/л. Следовательно,

$$[Hg^{2+}] = K_{H-4}$$

$$E_{[HgI_4]^{2-}/Hg}^{\circ} = E_{Hg^{2+}/Hg}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg K_{H-4} =$$

$$= E_{Hg^{2+}/Hg}^{\circ} + \frac{0,059}{2} pK_{H-4} = 0,85 - \frac{0,059}{2} 29,88 = -0,03 \text{ В.}$$

Так как стандартный потенциал полуреакции $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ равен нулю, то выделение водорода возможно. Следует учесть, что для реакции



константа равновесия

$$K = \frac{[\text{HgI}_4]^{2-} p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2 [\text{I}^-]^4} = 10.$$

При соответствующих условиях можно растворить значительное количество металлической ртути.

Задачи

732. Пользуясь величинами стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите, возможны ли следующие окислительно-восстановительные реакции: а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{I}_2 \rightarrow$; б) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KI} \rightarrow$; в) $\text{Ag} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \dots$; г) $\text{Ag} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \dots$; д) $\text{Au} + \text{HCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow$; е) $\text{Co} + \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$; ж) $\text{CoCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$; з) $\text{Cu} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow$; и) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$; к) $\text{Pb} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2 + \dots$; л) $\text{PbO}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$; м) $\text{Au} + \text{NaCN} + \text{O}_2 \rightarrow$.

11. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Периодический закон Д. И. Менделеева в настоящее время можно сформулировать так: свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины порядкового номера элементов в периодической системе.

Некоторые физические свойства элементов, такие, как масса атомов, число электронов в атомах, длина волны характеристического рентгеновского излучения, атомная теплоемкость металлов, изменяются монотонно, т. е. неперіодически. Многие свойства атомов и все химические свойства соединений изменяются периодически: увеличиваясь или уменьшаясь, например, на протяжении периода, они уменьшаются или ослабевают в начале следующего периода.

Важнейшими для химии *периодическими свойствами* атомов являются строение внешней электронной оболочки, радиус атома, потенциал ионизации и сродство к электрону атомов, а для соединений — состав и строение, окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства.

Задачи

733. Какими элементами начинаются и заканчиваются периоды таблицы Д. И. Менделеева?

734. Сколько периодов содержит периодическая система? Из какого числа элементов состоят периоды?

735. Сколько групп содержит периодическая система в ее короткопериодном варианте и сколько — в длиннопериодном?

736. Какие общие свойства имеют элементы одной группы?

737. Какие общие свойства имеют элементы одного периода?

738. Какие элементы составляют главные подгруппы, какие — побочные?

739. Почему обычно лантаноиды и актиноиды выносятся из таблицы?

740. Какие элементы называют типическими?

741. Какие элементы называют *s*-элементами, *p*-элементами, *d*-элементами, *f*-элементами?

742. Почему элементы Zn, Cd, Hg относят к *d*-элементам?

743. Почему электронное строение внешних электронных слоев можно считать периодическим свойством атомов элементов?

744. Какие электронные аналоги называют полными и какие — неполными?

745. Выделите среди атомов *s*-элементов II группы полные и неполные электронные аналоги.

746. Выделите среди атомов *p*-элементов VII группы полные и неполные электронные аналоги.

747. В чем можно видеть проявление того факта, что атомы магния и железа содержат по 2 *s*-электрона на внешних электронных слоях?

748. В чем можно видеть проявление того факта, что сера и хром не являются электронными аналогами?

749. Почему элементы одной группы имеют, как правило, одинаковые степени окисления?

750. Чем с точки зрения электронного строения атомов определяются степени окисления?

751. Чем с точки зрения электронного строения атомов определяются их валентности?

752. Почему валентные возможности атомов элементов 2-го периода иные, чем элементов других периодов?

753. Почему соединения элементов одной группы часто имеют аналогичные эмпирические формулы?

754. Почему молекулы и ионы элементов одной группы часто имеют аналогичное геометрическое строение?

755. Правильным ли является утверждение, что в кристаллическом фториде бериллия бериллий двухвалентный?

756. Приведите пример соединения, в котором бериллий будет двухвалентным.

757. Чем объяснить способность молекул трихлорида алюминия образовывать димеры гексахлорида диалюминия?

758. Как изменяются радиусы атомов элементов в периодах и группах?

759. Почему многие свойства соединений элементов III группы изменяются аномально?

760. Почему $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является более сильным основанием, чем $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

761. Почему сернистая кислота является более сильным электролитом, чем селенистая?

762. Почему существует диагональная аналогия свойств соединений элементов?

763. Как изменяется энергия связи молекул O_2 в ряду щелочных металлов?

764. Как изменяется энергия связи молекул O_2 в ряду галогенов?

765. Как соотносятся кислотные свойства сероводородной и селеноводородной кислот?

766. Как соотносятся кислотные свойства аквакомплексов бериллия и магния?

767. Как изменяются потенциалы ионизации атомов в периодах?

768. Чем можно объяснить резкое уменьшение потенциала ионизации атомов при переходе от инертного газа к щелочному металлу?

769. Почему увеличение потенциалов ионизации в периодах происходит немонотонно?

770. Почему, несмотря на то что потенциал ионизации атома лития больше, чем натрия, литий характеризуется более отрицательным электродным потенциалом?

771. Почему металлический галлий проявляет более слабые восстановительные свойства, чем алюминий?

772. Как изменяется сродство к электрону атомов в периодах и группах?

773. Чем можно объяснить большие величины сродства к электрону у элементов третьего периода по сравнению со вторым периодом?

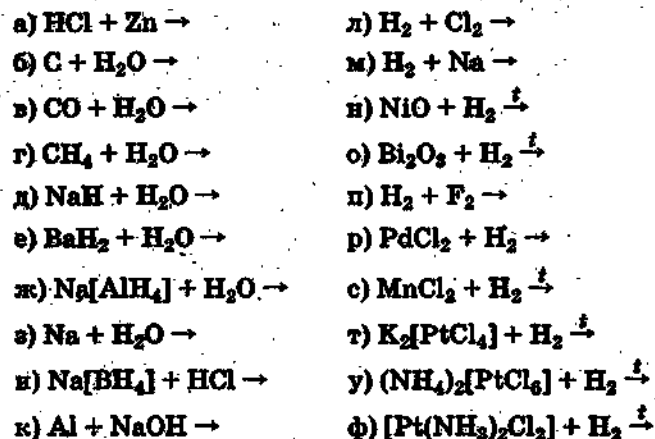
774. Чем можно объяснить немонотонность изменения сродства к электрону атомов элементов в периодах?

775. Почему, несмотря на меньшую величину сродства к электрону атомов фтора, фтор является более сильным окислителем, чем хлор?

12. ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТОВ

12.1. I ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

776. Напишите уравнения следующих реакций:



777. Оксид железа(III) восстанавливают до металла водородом. Рассчитайте максимальное давление и концентрацию водяных паров в отходящей газовой смеси, имеющей стандартное давление и температуру 327 °С.

778. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции $\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{H}$ равен -2,1 В. Рассчитайте теоретическое давление атомарного водорода над 1 М раствором HCl, в котором окисляется металлический цинк и концентрация ионов Zn^{2+} достигла 0,001 моль/л.

779. Сколько электричества (в А · ч) потребуется для выделения 1 м³ водорода (0 °С и 101,3 кПа)? Какой объем кислорода выделится при этом?

780. При какой силе тока производительность электролитической ванны составит 100 м³ водорода (0 °С и 101,3 кПа) в сутки?

781. Сколько минут следует пропускать ток силой 5 А, чтобы получить 1,5 л гремучего газа (20 °С и 98,64 кПа)?

782. Сколько миллилитров 4 н раствора HCl потребуется для взаимодействия с 16 г цинка? Вычислите объем образующегося газа (0°C и 50,65 кПа). Какова будет нормальность полученного раствора соли, если его разбавить до 0,5 л?

783. Сколько литров водорода (20°C и 100 кПа) выделится при взаимодействии 165 г железа с 1 кг 30%-ного раствора HCl ? Сколько граммов HCl не войдет при этом в реакцию?

784. Масса 1 л газа, измеренного при 31°C и 104 кПа, составляет 1,154 г. Найдите плотность газа по водороду.

785. Какова подъемная сила 1 м^3 водорода? Каким объемом гелия можно заменить 1 м^3 водорода?

786. Какова плотность гремучего газа (2 объема H_2 и 1 объем O_2) по отношению: а) к водороду; б) к кислороду; в) к водяному пару; г) к воздуху?

787. Какая смесь водорода с воздухом (21% O_2) является наиболее взрывоопасной? Вычислите процентное содержание водорода в этой смеси.

788. Какой объем водорода следует добавить к 1 м^3 кислорода, чтобы получить смесь, плотность которой равна плотности воздуха?

789. Плотность некоторой смеси водорода с кислородом по отношению к водороду равна 10. Вычислите процентный состав этой смеси.

790. Напишите уравнения следующих реакций:

- | | |
|--|---|
| а) $\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | л) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$ |
| б) $\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow$ | м) $\text{NaOH} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow$ |
| в) $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | н) $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow$ |
| г) $\text{LiH} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | о) $\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| д) $\text{LiH} + \text{HBr} \rightarrow$ | п) $\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| е) $\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow$ | р) $\text{KOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow$ |
| ж) $\text{NaCl} + \text{Ca} \xrightarrow{t}$ | с) $\text{KOH} + \text{BeCl}_2 \rightarrow$ |
| з) $\text{Na}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t}$ | т) $\text{KOH} + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t}$ |
| и) $\text{NaOH} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow$ | у) $\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t}$ |
| к) $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$ | ф) $\text{KO}_2 + \text{CO} \rightarrow$ |

791. Напишите уравнения реакций образования из LiCl малорастворимых солей — карбоната, ортофосфата и фторида лития. С каким элементом II группы литий проявляет черты «диагонального сходства»?

792. Какие типы соединений образуют щелочные металлы при сгорании в кислороде? Каково их поведение в водном растворе и при действии кислот?

793. Как реагирует Na_2O_2 с CO_2 и в каких случаях эта реакция может быть практически использована?

794. После реакции между пероксидом натрия и водой общий объем раствора составил 750 мл; 10 мл полученного раствора потребовалось для нейтрализации 15 мл 0,2 н HCl . Сколько граммов Na_2O_2 израсходовано на реакцию с водой?

795. Какие соединения образуются при пропускании над нагретым литием: а) водорода; б) азота? Как реагируют полученные соединения с водой? Напишите уравнения реакций.

796. Тетрагидridoалюминат лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ образуется при взаимодействии гидрида лития с AlCl_3 в эфирном растворе. Как ведет себя это соединение в водном растворе и при действии HCl ? Напишите уравнения реакций.

797. При электролизе водного раствора хлорида натрия в течение 6 ч при силе тока 1000 А получено 70 л 10,6%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,12$). Вычислите к.п.д. тока.

798. Каким объемом 35%-ного раствора KOH ($\rho = 1,34$) можно заменить 10 л 4 н раствора KOH ?

799. Плотность 10,85%-ного раствора Na_2CO_3 составляет 1,116. Вычислите процентное содержание кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в растворе. Сколько килограммов безводной и кристаллической соды можно получить из 1 м^3 указанного раствора?

800. Какой объем CO_2 (27°C и 81 кПа) получится при нагревании 1,4 т NaHCO_3 ? Сколько тонн кальцинированной соды получится при этом?

801. Вычислите расход сырья — объем рассола с содержанием 300 г NaCl в 1 л, NH_3 и CO_2 (в кубических

матрах при 0 °С и 101,3 кПа), требуемый для производства 1 т кальцинированной соды по аммиачному способу, считая, что только $\frac{2}{3}$ NaCl превращается в соду, а образующийся при прокаливании NaHCO_3 оксид углерода(IV) без потерь возвращается в производственный цикл.

802. Напишите уравнение реакции, лежащей в основе получения соды из сульфата натрия путем спекания его с углем и известняком при высокой температуре. Какие функции выполняют при этом уголь и известняк?

803. Напишите уравнения реакций, протекающих при насыщении водного раствора Na_2CO_3 : а) хлором; б) оксидом азота(IV).

804. Какие равновесия существуют в водном растворе, содержащем NH_4Cl и Na_2CO_3 или K_2CO_3 ? В каком направлении сместятся равновесия при нагревании этого раствора? Напишите суммарное уравнение реакции.

805. При добавлении гексагидроксостибата(V) малых к растворам натриевых солей в нейтральной среде образуется белый кристаллический осадок. Напишите уравнение реакции.

806. Гексанитрокобальтат(III) натрия образует с растворами калиевых солей желтый осадок. Напишите уравнение реакции.

807. Кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ или ее растворимая натриевая соль образует с растворами солей, содержащих ионы K^+ , Cs^+ , Rb^+ и NN_4^+ , желтые осадки соответствующих хлороплатинатов(IV). Напишите уравнения реакций.

808. При взаимодействии 1 г смеси KCl и NaCl с раствором $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ образовалось 1,5 г малорастворимой соли $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Вычислите процентное содержание KCl в смеси.

809. Напишите уравнения следующих реакций:

а) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow$; б) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightarrow$; в) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow$; г) $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow$; д) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$; е) $\text{Cu}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; ж) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{Cu} \rightarrow$;

з) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$; и) $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$; к) $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow$; л) $\text{CuCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$; м) $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \rightarrow$; н) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{KCN} \rightarrow$; о) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow$; п) $\text{Ag} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$; р) $\text{AgBr} + \text{Zn} \rightarrow$; с) $\text{K}[\text{AgI}_2] + \text{Zn} \rightarrow$; т) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{HNO}_3 \rightarrow$; у) $\text{Au} + \text{HCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow$; ф) $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{Zn} \rightarrow$.

810. Почему даже при действии недостатка окислителя в кислой среде не удается получить в растворе аквакомплексы меди (I)? Какие соединения меди(I) можно получить?

811. Насыщенный раствор медного купороса содержит 27,06% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Выразите массовую долю безводной соли в процентах.

812. При промышленном получении медного купороса медный лом окисляется при нагревании кислородом воздуха и полученный оксид меди(II) растворяется в серной кислоте. Вычислите теоретический расход меди и 80%-ной серной кислоты на 1 т $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

813. 25 мл раствора CuCl_2 выделили из раствора KI 0,8173 г иода. Какова молярность раствора CuCl_2 ? Какова нормальность раствора CuCl_2 как окислителя?

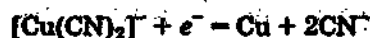
814. Исходя из формулы двойной соли арсенита и ацетата меди $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, вычислите теоретический расход As_2O_3 и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 1 т готового продукта.

815. Как реагируют соли меди(II) с водным раствором аммиака: а) при избытке Cu^{2+} ; б) при избытке аммиака? Напишите уравнения реакций.

816. Какие равновесия, устанавливающиеся в растворе медного купороса, координационная формула которого $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, обуславливают кислый характер его раствора?

817. Напишите уравнения реакций превращения иона тетрааквамедь(II) в ион тетраамминмедь(II) и обратно (в кислой среде).

818. Окислительно-восстановительный потенциал системы



составляет $-0,43$ В. Какой металл в электрохимическом ряду напряжений имеет приблизительно такой же потенциал? Закончите уравнение реакции



819. Каков состав соединения, образующегося при кипячении CuCl_2 с медными стружками в солянокислом растворе? Какое соединение выпадает из раствора после разбавления его водой? Как ведет себя образовавшийся осадок по отношению к: а) концентрированной HCl ; б) раствору NH_3 ? Напишите уравнения реакций.

820. Аммиачный и солянокислый растворы хлорида меди(II) окисляются кислородом воздуха с образованием соответствующих производных меди(II). Напишите уравнения реакций.

821. При внесении кусочка белого фосфора в растворы CuSO_4 и AgNO_3 или при добавлении к ним H_3PO_2 образуется свободный металл. Закончите уравнения реакций:

- а) $\text{P} + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$;
 б) $\text{P} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$;
 в) $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$;
 г) $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

822. При добавлении к раствору AgNO_3 разбавленного раствора аммиака образуется бурый осадок Ag_2O , растворяющийся в избытке реактива. Напишите уравнения реакций.

823. Вычислите концентрацию иона Ag^+ в насыщенных растворах Ag_2CrO_4 , AgCl , AgI , Ag_2S (см. Приложение) и обоснуйте характер превращений в системах:

- а) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{Cl}^-$; б) $\text{AgCl} + \text{I}^-$; в) $\text{AgI} + \text{H}_2\text{S}$.

824. В какой из приведенных ниже систем будет происходить разрушение комплекса с образованием малорастворимого соединения, а в какой — нет:

- а) $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- + \text{Cl}^-$ д) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{I}^-$
 б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ е) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{I}^-$
 в) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Br}^-$ ж) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{S}^{2-}$
 г) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^-$

825. Что произойдет при добавлении к раствору, содержащему AgNO_3 , KCl и избыток аммиака: а) соляной кислоты в количестве, достаточном для нейтрализации избыточного аммиака; б) избытка концентрированной соляной кислоты?

826. Напишите уравнение реакции, лежащей в основе применения тиосульфата натрия в качестве фиксирующего реагента в фотографии.

827. Закончите уравнения реакций, сопровождающихся образованием свободного металла:

- а) $\text{AgNO}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$; б) $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$; в) $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCHO} \rightarrow \dots$;
 г) $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{SO}_2 \rightarrow \dots$

828. Закончите уравнения реакций, сопровождающихся переходом металла в раствор:

- а) $\text{Au} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$;
 б) $\text{Au} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \dots$

12.2. II ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

829. Напишите уравнения следующих реакций:

- а) $\text{Mg} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow$; б) $\text{Mg} + \text{SnCl}_2 \rightarrow$; в) $\text{Mg} + \text{H}_2[\text{SnCl}_6] \rightarrow$; г) $\text{Mg} + \text{HCl} \rightarrow$; д) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow$;
 е) $\text{Mg} + \text{AgI} \rightarrow$; ж) $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t}$; з) $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow$;

* Ответ дайте, не производя вычислений, а пользуясь Приложением. Следует учитывать также, что $[\text{Ag}^+]$ зависит от концентрации комплексообразующего лиганда и уменьшается при избытке последнего; поэтому некоторые из этих равновесий практически обратимы. Так, AgBr при значительном избытке аммиака переходит в раствор.

и) $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; к) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$; л) $\text{CaOCl}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; м) $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$; н) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{?}$; о) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NaCO}_3 \rightarrow$; п) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$; р) $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; с) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2] + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow$; т) $\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$; у) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCH}_3\text{COO} \rightarrow$; ф) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$

830. Напишите уравнение реакции между бериллием и раствором NaOH с образованием тетрагидроксобериллата натрия.

831. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксида бериллия как координационно насыщенного соединения, отвечающего составу $[\text{Be}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2]$.

832. Как объяснить кислую реакцию растворов солей бериллия $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ как координационно насыщенных соединений?

833. Чем объясняется различный характер продуктов взаимодействия соды с солями Be^{2+} и Mg^{2+} и с солями Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ? Напишите уравнения реакций.

834*. При добавлении $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ к раствору BeCl_2 или BeSO_4 образующийся вначале осадок (какой?) растворяется при действии избытка реактива с образованием малоустойчивого комплексного соединения; последнее разлагается при кипячении с образованием гидроксоли. Напишите уравнения реакций.

835*. Можно ли использовать карбонат аммония для разделения смесей: а) $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$; б) $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$? Напишите уравнения реакций.

836. При взаимодействии солей Be^{2+} с избытком NaF образуются тетрафторобериллаты. Напишите уравнение реакции. Чем объясняется несколько большая склонность Be^{2+} к комплексообразованию с лигандами, подобными F^- , по сравнению с ионами других элементов той же группы?

837. Что происходит при насыщении оксидом углерода(IV) взвешенных в воде малорастворимых карбона-

тов магния, кальция, стронция и бария? При каких условиях эти процессы протекают в обратном направлении? Напишите уравнения реакций.

838. Растворимость карбонатов щелочноземельных металлов значительно увеличивается при кипячении их с раствором NH_4Cl . Объясните причины этого явления и напишите уравнения реакций.

839. Почему при реакции между MgCl_2 и NH_4OH образование малорастворимого гидроксида магния происходит не полностью? Что следует добавить к этой системе, чтобы полностью предотвратить образование $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

840. В аналитической химии для определения магния используется малорастворимый MgNH_4PO_4 . Закончите уравнение реакции



протекающей в присутствии NH_4Cl . Какова роль NH_4Cl в этой реакции, если учитывать, что произведения растворимостей MgNH_4PO_4 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ сравнительно мало отличаются друг от друга и составляют соответственно $2,5 \cdot 10^{-13}$ и $6 \cdot 10^{-10}$?

841. Малорастворимый CaSO_4 в отличие от SrSO_4 и BaSO_4 растворяется при действии на него концентрированного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Объясните причину этого явления и напишите уравнение реакции.

842. Сколько килограммов гидрида кальция следует разложить водой, чтобы получить 1680 м^3 водорода (0°C и $101,3 \text{ кПа}$)?

843. Какой объем водорода (27°C и $99,7 \text{ кПа}$) получится при разложении водой 21 г гидрида кальция? Какой объем нормального раствора HCl необходим для нейтрализации полученного продукта?

844. Для нейтрализации 100 мл насыщенного при 25°C раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потребовалось 49 мл $0,1 \text{ н}$ HCl . Вычислите произведения растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при указанной температуре.

* См. Химия и технология рассеянных элементов. Часть I / Под ред. К. А. Воинова. — М.: Высшая школа, 1978.

845. Плотность известкового молока, в 1 л которого введено 300 г CaO , составляет 1,22. Вычислите массовые доли по оксиду кальция и гидроксиду кальция.

846. Насыщенный раствор хлорида бария содержит при 20 °C 26,3% BaCl_2 . Вычислите массовую долю по кристаллогидрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

847. Напишите уравнения следующих реакций:

- | | |
|---|---|
| а) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | з) $\text{Hg} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |
| б) $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$ | и) $\text{Hg} + \text{FeCl}_3 \rightarrow$ |
| в) $\text{Zn} + \text{AgCl} \rightarrow$ | к) $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow$ |
| г) $\text{Zn} + \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] \rightarrow$ | л) $\text{Hg} + \text{HgCl}_2 \rightarrow$ |
| д) $\text{Zn} + \text{SO}_2 \rightarrow$ | м) $\text{HgS} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$ |
| е) $\text{Zn} + \text{H}_3[\text{SbCl}_6] \rightarrow$ | н) $\text{Na}_2[\text{HgS}_2] + \text{HCl} \rightarrow$ |
| ж) $\text{Zn} + \text{NaOH} \rightarrow$ | о) $\text{HgS} + \text{HCl} + \text{KI} \rightarrow$ |

848. Какое количество технического цинка, содержащего 96% Zn , и 27,5%-ного раствора HCl должно быть израсходовано для получения 1 т 45%-ного раствора хлорида цинка?

849. Напишите уравнения реакций, протекающих: а) при сплавлении ZnO с KOH ; б) при действии на ZnO водного раствора KOH .

850. Какой объем 8 н раствора KOH способен прореагировать с 250 г оксида цинка, содержащего 18,6% примесей, не растворяющихся в едких щелочах?

851. Напишите уравнения реакций, характеризующих амфотерные свойства дигидроксодиаквацинка.

852. Закончите уравнения реакций:

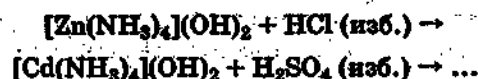
- а) $\text{ZnSO}_4 + \dots \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \dots$
 б) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{HNO}_3 (\text{изб.}) \rightarrow \dots$

853. Как относятся гидроксиды цинка и кадмия к растворам щелочей и к водному раствору аммиака? По отношению к какому реагенту проявляется различие их свойств и в чем оно выражается? Напишите уравнения реакций.

854. Почему при пропускании H_2S через раствор ZnCl_2 осаждение малорастворимого ZnS происходит не полностью? Что надо добавить к раствору, чтобы:

а) практически полностью осадить ZnS ; б) полностью предотвратить его образование?

855. Закончите уравнения реакций:



856. Закончите уравнения реакций, учитывая, что цинк переходит в тетрагидроксоцинкат-ион:

- а) $\text{NaNO}_3 + \text{Zn} + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
 б) $\text{KNO}_2 + \text{Zn} + \text{KOH} \rightarrow \dots$

857. При избалтывании растворенного KNO_3 с концентрированной H_2SO_4 и ртутью образуется NO и сульфат ртути(II). Напишите уравнение реакции.

858. Нитрат ртути(II) получают растворением ртути в разбавленной азотной кислоте в условиях избытка металла. Сколько литров 25%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,15$) расходуется на 1 кг ртути, исходя из принятого на практике молярного соотношения $1 \text{ Hg} : 1,19 \text{ HNO}_3$?

859. Закончите уравнение реакции

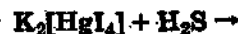


а) при избытке H_3PO_3 ; б) при избытке HgCl_2 .

860. Напишите уравнения реакций взаимодействия нитратов ртути(II) и (I): а) со щелочами; б) с избытком раствора KI .

861. Что образуется при действии раствора аммиака на сулему и каломель? Напишите уравнения реакций.

862. Чем объясняется устойчивость иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ по отношению к растворам щелочей и его разложение при добавлении H_2S ? Закончите уравнение реакции



863. Закончите уравнения реакций:

- а) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$
 б) $\text{HgS} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$

864. Почему раствор цианида ртути(II), достаточно хорошо растворимого в воде (9:100), имеет очень малую проводимость? Напишите уравнение электролитической диссоциации цианида ртути.

865. Что такое гремучая ртуть и для чего она применяется? Что образуется при ее разложении?

12.3. III ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

866. Напишите уравнения следующих реакций:

- | | |
|--|---|
| а) $\text{Al} + \text{FeO} \xrightarrow{t}$ | е) $\text{AlCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| б) $\text{Al} + \text{HCl} \rightarrow$ | ж) $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ |
| в) $\text{Al} + \text{NaOH} \rightarrow$ | з) $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ |
| г) $\text{Al} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{t}$ | и) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow$ |
| д) $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ | к) $\text{TiCl}_3 + \text{KI} \rightarrow$ |

867. Какие последовательные изменения претерпевает борная кислота H_3BO_3 при нагревании? Напишите уравнения реакций.

868. Какое соединение образуется при нейтрализации H_3BO_3 щелочью? Что образуется при обработке H_3BO_3 избытком щелочи? Напишите уравнения реакций.

869. Сколько килограммов ортоборной кислоты H_3BO_3 и какой объем 23%-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,25$) необходимо затратить для получения 1 т буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$?

870. Какие изменения претерпевает тетраборат натрия (бура) в водном растворе и при обработке соляной или серной кислотой? Напишите уравнения реакций.

871. Почему B_2O_3 не реагирует с HCl , но хорошо растворим в водном растворе HF ? Напишите уравнение реакции.

872. Напишите уравнения гидролиза BCl_3 и BF_3 . Чем отличается гидролиз фторида бора от гидролиза его хлорида?

873. Фторид бора получают нагреванием B_2O_3 с CaF_2 и концентрированной H_2SO_4 . Напишите уравнение реакции.

874. При взаимодействии боратов с концентрированной H_2SO_4 и CH_3OH освобождающаяся борная кислота образует борнометилловый эфир $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Напишите уравнение реакции.

875. При прокаливании буры образуются метаборат натрия и B_2O_3 . Последний, вступая в обменное взаимодействие с солями хрома, кобальта, марганца и некоторых других, образует окрашенные стеклообразные метабораты (перлы). Напишите уравнения последовательных реакций и выведите суммарные уравнения:

- а) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{MnSO}_4 \rightarrow \dots$
 б) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \dots$
 в) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \dots$

876. Пероксодоборат натрия $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получают окислением смеси растворов буры и гидроксида натрия пероксидом водорода. Вычислите расход реактивов — буры (в килограммах), объемы 30%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,33$) и 3%-ного раствора H_2O_2 ($\rho \approx 1$), требуемых для получения 1 т готового продукта, считая, что реактивы берутся в количествах, на 20% превышающих теоретически вычисленные.

877. Алюминий получают электролизом раствора глинозема в расплавленном криолите. Сколько алюминия получится при электролизе 1 т глинозема, содержащего 94,5% Al_2O_3 , и какова продолжительность электролиза при силе тока в 30 000 А, если коэффициент использования тока составляет 95,5%?

878. Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ получают обработкой каолинистых глин серной кислотой. Сколько тонн глины, содержащей 20% Al_2O_3 , надо подвергнуть переработке для получения 1 т готового продукта, если при этом удастся извлечь из глины

только 70% Al_2O_3 ? Каков теоретический расход серной кислоты на 1 т готового продукта?

879. Напишите уравнения реакций между алюминием и раствором NaOH с образованием в одном случае тетрагидроксоалюмината натрия, а в другом — гексагидроксоалюмината натрия.

880. Что произойдет при постепенном прибавлении HCl к растворам обоих алюминатов (см. предыдущую задачу) и что — при обработке их избытком кислоты? Напишите уравнения реакций.

881. При алюмотермическом восстановлении NaPO_3 в смеси с SiO_2 образуется фосфор. Напишите уравнение реакции.

882. Как объяснить, что при одной и той же степени окисления бора и алюминия, равной 3, первый образует тетрафтороборат-ион, а второй гексафтороалюминат-ион?

883. Что получится при взаимодействии фосфида алюминия с: а) водой; б) H_2SO_4 ; в) NaOH ? Напишите уравнения реакций.

884. Криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ получают синтетическим путем при растворении $\text{Al}(\text{OH})_3$ и соды в водном растворе HF . Напишите уравнение реакции.

885. Как объяснить некоторое уменьшение основных и усиление кислотных свойств гидроксидов при переходе от $\text{Al}(\text{OH})_3$ к $\text{Ga}(\text{OH})_3$?

886. Сопоставьте, не производя вычислений, степень гидролиза солей и pH их растворов (см. условие задачи 885):

а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$; б) NaAlO_2 и NaGaO_2

887. Напишите уравнения реакций перехода нитрата галлия(III) в гексагидроксогаллат калия и превращения последнего в сульфат галлия(III).

888. Как меняется характер гидроксидов элементов подгруппы галлия?

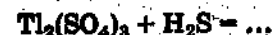
889. Какие степени окисления проявляют элементы подгруппы галлия в своих соединениях? Какая

степень окисления устойчива для галлия и индия и какая для таллия?

890. Растворимость TlI составляет при 20°C около $6 \cdot 10^{-3}$ г на 100 г воды. Вычислите приблизительное значение IP этой соли.

891. Окислительно-восстановительный потенциал сопряженной пары $\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$ составляет 1,25 В. Может ли сульфат таллия(III) окислить: а) HCl ; б) KI ? Напишите уравнение реакции.

892. Закончите уравнение реакции



учитывая весьма малую растворимость сульфида таллия(I).

893. Соединения таллия(III) относительно более устойчивы в щелочной среде. Закончите уравнение реакции



894. Чем обусловлено весьма значительное сходство химических свойств лантаноидов? Какие из них могут проявлять дополнительные степени окисления и какие?

895. Как и почему меняется основной характер гидроксидов при переходе от скандия к лантану и от лантана к лютецию?

896. Сопоставьте, не производя вычислений, степень гидролиза: а) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$; б) хлоридов церия(III) и лютеция.

897. Окислительно-восстановительный потенциал сопряженной пары $\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$ составляет 1,44 В. Установите, какие из приведенных соединений могут выполнять функцию окислителя по отношению к Ce^{3+} , а какие — восстановителя по отношению к Ce^{4+} : а) концентрированный раствор HCl ; б) FeSO_4 ; в) H_2O_2 ; г) KMnO_4 в кислой среде. Напишите уравнения реакций.

898. Сульфат церия(III) окисляется в щелочной среде кислородом воздуха в гидроксид церия(IV). Как ве-

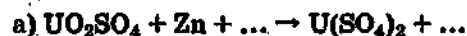
дет себя полученный гидроксид по отношению к концентрированной соляной кислоте? Напишите уравнения реакций.

899. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства UO_2 , образующего при взаимодействии с минеральными кислотами (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и др.) соли диоксоурана(VI) — $[\text{UO}_2]^{2+}$, а при сплавлении со щелочами — уранаты. Напишите уравнения реакций.

900. Напишите уравнения реакции U_2O_5 с концентрированной азотной кислотой.

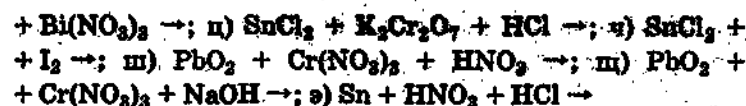
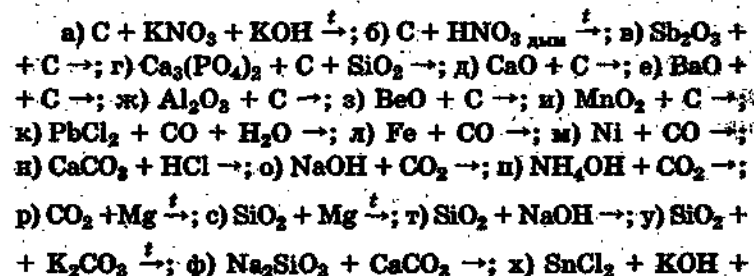
901. Диоксид урана UO_2 растворяется в концентрированной H_2SO_4 с образованием сульфата урана(IV), а концентрированной HNO_3 и царской водкой окисляется, образуя соли диоксоурана(VI), т. е. соответственно нитрат и хлорид. Напишите уравнения реакций.

902. Сульфат диоксоурана(VI) восстанавливается цинком с образованием соли урана(IV); последняя при действии сильных окислителей вновь образует сульфат диоксоурана(VI). Закончите уравнения реакций:



12.4. IV ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

903. Напишите уравнения следующих реакций:



904. Вычислите объем воздуха (21% O_2 , 0 °С, 101,3 кПа), теоретически необходимый для превращения 1 т кокса в генераторный газ. Вычислите объем получающейся смеси газов, ее процентный состав и теплотворную способность.

905. Вычислите теоретический состав водяного газа и его теплотворную способность в кДж/м³.

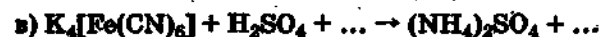
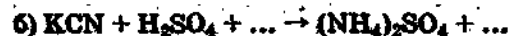
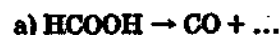
906. Вычислите процентный состав и теплотворную способность полуводяного (смешанного) газа, полученного смешением равных объемов генераторного и водяного газов.

907. Вычислите процентный состав и теплотворную способность смешанного газа, получаемого в генераторе, в который подается смесь воздуха и водяного пара в соотношении 3:1.

908. Водяной газ содержит 40% (по объему) CO , 48% H_2 , 6% CO_2 , 5% N_2 и 1% CH_4 . Какой теоретический объем воздуха (21% O_2 , 0 °С, 101,3 кПа) необходим для сжигания 1 м³ газа? Каков будет общий объем газа и его состав в объемных процентах после сжигания, если считать, что пары H_2O конденсируются в жидкость?

909. Какой объем воздуха (0 °С и 101,3 кПа) требуется для сжигания 1 т кокса, содержащего 4% негорючих примесей, если $\frac{3}{8}$ массы углерода, содержащегося в коксе, образуют CO_2 , а $\frac{5}{8}$ — CO ? Каков объем образующейся газовой смеси и ее процентный состав?

910. Закончите уравнения реакций, используемых для получения CO в лаборатории, и укажите условия, при которых они протекают:



911. Закончите уравнения реакций:



Катализатором в реакции (а) служит мелкодисперсное серебро, а в реакции (б) — соли ртути.

912. Сколько тонн известняков и оксида углерода(IV) дает ежесуточно известково-обжигательная печь, перерабатывающая за сутки 75 т известняка с содержанием 96% CaCO_3 , если расход угля, входящего в состав шихты, составляет 12% от массы известняка?

913. Исходя из тепловых эффектов реакций



вычислите теоретическое количество угля, которое следует добавить к 1 т известняка для возмещения теплоты, затрачиваемой на его разложение.

914. Какой объем воздуха необходимо подать в известково-обжигательную печь, в которую загружена шихта, состоящая из 1 т CaCO_3 и 120 кг угля? Каковы объем (0°C и 101,3 кПа) и процентный состав газовой смеси, получающейся при обжиге этой массы?

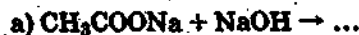
915. При растворении 0,5 г известняка в соляной кислоте получено 75 мл CO_2 (23°C и 104 кПа). Вычислите процентное содержание CaCO_3 в известняке.

916. Продуктами окисления щавелевой кислоты являются CO_2 и H_2O . Сколько миллилитров раствора щавелевой кислоты, содержащего 7% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 1,02$), можно окислить в сернокислом растворе при действии 75 мл 0,08 н раствора KMnO_4 ?

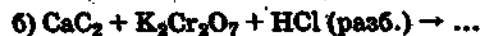
917. После прохождения 1 м^3 воздуха через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ образовалось 2,64 г BaCO_3 . Вычислите процентное содержание CO_2 в воздухе.

918. При взаимодействии щавелевой кислоты с KClO_3 образуется диоксид хлора. Напишите уравнение реакции.

919. Закончите уравнения реакций, используемых для получения метана в лаборатории, и укажите условия, при которых они протекают:



920. Закончите уравнения реакций:



921. Напишите уравнения следующих реакций, используемых в промышленном производстве цианидов натрия и калия: а) сплавление цианамид кальция с углем и содой; б) взаимодействие аммиака с накаливаемой смесью угля и поташа.

922. Сколько цианида натрия получится при переработке 1 т технического цианамид кальция, содержащего 64% CaC_2 (см. условие задачи 921)?

923. Какие превращения претерпевают цианиды натрия и калия при долгом хранении их водных растворов? Напишите уравнения реакций.

924. Вычислите объемы (0°C и 101,3 кПа) CO_2 и аммиака, требуемые для получения 0,6 т мочевины.

925. Вычислите процентное содержание углерода, азота и водорода в веществе, если при сжигании 0,18 г его было получено 0,132 г CO_2 , 0,108 г H_2O и выделилось в свободном состоянии 67,2 мл азота (0°C и 101,3 кПа).

926. В каком направлении и почему будет происходить смещение равновесий: а) при насыщении оксидом углерода(IV) водного раствора Na_2SiO_3 ; б) при прокаливании смеси Na_2CO_3 и SiO_2 ?

927. Напишите уравнение гидролиза Na_2SiO_3 , если продуктом реакции является дисиликат натрия.

928. Сколько килограммов кремния и какой объем 32%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,35$) потребуется для получения 15 м^3 водорода (17°C и 98,64 кПа)?

929. Состав стекла выражается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \times 6\text{SiO}_2$. Вычислите теоретический расход сырья — соды, известняка и кремнезема — на 1 т стекла.

930. Чем отличаются продукты гидролиза SiF_4 от продуктов гидролиза других тетрагалогенидов кремния? Напишите уравнения реакций.

931. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно последовательно из CaF_2 , SiO_2 , KOH и H_2SO_4 получить $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$.

932. Чем объясняется некоторое усиление кислотных свойств при переходе от H_2SiO_3 к H_2GeO_3 ?

933. Напишите уравнение реакции между германием и концентрированной азотной кислотой.

934. Как отделить SnS от SnS_2 и GeS от GeS_2 ? Какие из сульфидов олова и германия имеют характер тиосангидридов? Напишите уравнения реакций.

935. Как отделить диоксид германия от диоксида свинца? Напишите уравнение реакции.

936. Напишите уравнения последовательных реакций, с помощью которых можно превратить GeO_2 в гексафторгерманат калия.

937. Составьте действие разбавленной и концентрированной азотной кислоты на олове. Напишите уравнения реакций.

938. Напишите уравнения реакций, протекающих при кипячении олова: а) с концентрированной H_2SO_4 ; б) с раствором NaOH с образованием гексагидроксоангидрата(IV) натрия.

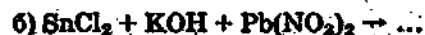
939. Чем объясняется устойчивость свинца по отношению к разбавленной и умеренно концентрированной H_2SO_4 и неустойчивость по отношению к концентрированным ее растворам (более 80%)?

940. Какое соединение более гидролизует в водном растворе — SnCl_2 или SnCl_4 ? В каком растворе при одинаковой молярной концентрации больше рН?

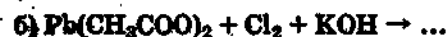
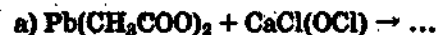
941. Закончите уравнения реакций (кислота и щелочь берется с некоторым избытком):



942. Закончите уравнения реакций:



943. Закончите уравнения реакций образования PbO_2 :



944. При действии разбавленной HNO_3 на Pb_2O_3 и на Pb_3O_4 образуется в обоих случаях PbO_2 . Относятся ли эти реакции к окислительно-восстановительным? Какие выводы можно сделать на основании продуктов реакции относительно строения Pb_2O_3 и Pb_3O_4 ?

945. Закончите уравнения реакций:



946. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно перевести тетрахлорид олова в дисульфид, а затем в тиосульфат натрия.

947. Какой металл подгруппы титана растворим в HCl и разбавленной серной кислоте? Какова степень окисления металла в полученных соединениях?

948. Все три металла подгруппы титана растворяются в плавиковой кислоте, царской водке и особенно в смеси HNO_3 и HF . Напишите уравнения реакций и укажите, какую функцию выполняет в них HF .

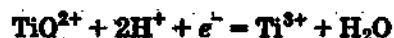
949. Чем объясняется большое сходство химических свойств циркония и гафния и их соединений?

950. Напишите уравнения гидролиза $TiCl_4$ и $Ti(SO_4)_2$, протекающего на холоде с образованием солей оксотитана (титанила), а при нагревании — гидроксида титанила (метатитановой кислоты).

951. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства H_2TiO_3 , если известно, что это соединение слаборастворимо в кислотах, а со щелочами образует соли только при сплавлении или спекании. Устойчив ли метатитанат натрия в растворе?

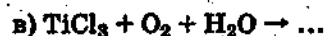
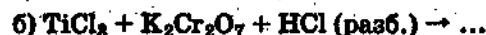
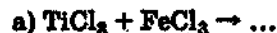
952. Титан реагирует с концентрированной азотной кислотой подобно олову, а с растворами щелочей — подобно кремнию. Напишите уравнения реакций.

953. Окислительно-восстановительный потенциал системы



составляет 0,10 В. Можно ли восстановить соединения $Ti(IV)$ в $Ti(III)$: а) металлическим кадмием; б) хлоридом хрома(II); в) хлоридом олова(II)? Напишите уравнения соответствующих реакций.

954. Какими свойствами обладают соединения титана(III)? Закончите уравнения реакций:



12.5. V ГРУППА

ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

955. Напишите уравнения следующих реакций:

- а) $NH_3 + CuO \rightarrow$; б) $N_2O \xrightarrow{t}$; в) $NaN_3 \xrightarrow{t}$; г) $AlN + H_2O \rightarrow$;
 д) $NH_3 + CH_3COOH \rightarrow$; е) $NH_3 + H_2S \rightarrow$; ж) $NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow$;
 з) $NH_3 + AlCl_3 \rightarrow$; и) $NH_3 + ZnCl_2 \rightarrow$; к) $NH_3 + Zn(OH)_2 \rightarrow$;
 л) $NH_3 + Cl_2 \rightarrow$; м) $NH_4Cl + Cl_2 \rightarrow$; н) $NH_3 + Na \rightarrow$; о) $NH_3 +$

- п) $NaClO \rightarrow$; р) $N_2H_4 + HCl \rightarrow$; с) $N_2H_4 + H_2O \rightarrow$;
 г) $N_2H_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$; д) $NH_2OH + HCl \rightarrow$;
 е) $NH_2OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$; ф) $N_2O + C \rightarrow$; х) $FeSO_4 +$
 $+ NO \rightarrow$; ц) $NO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$; ч) $NO_2 + KI \rightarrow$;
 ш) $HNO_3 + Pb \rightarrow$; щ) $HNO_3 + HF + Si \rightarrow$; э) $HNO_3 + Sb \rightarrow$;
 ю) $HNO_3 + HCl + Sb \rightarrow$; я) $NaNO_3 + C + NaOH \rightarrow$

956. Предельная растворимость NH_4Cl и $NaNO_2$ при $20^\circ C$ составляет соответственно 37,2 и 84,5. Сколько граммов насыщенного раствора одной и другой соли требуется для получения 24 л азота ($20^\circ C$ и 101,3 кПа) при нагревании смеси растворов?

957. Технический цианамид кальция содержит 19,6% азота. Вычислите процентное содержание $CaCN_2$ в техническом продукте.

958. Какой объем азота ($0^\circ C$ и 101,3 кПа) и сколько килограммов карбида кальция необходимо для получения 1 т технического цианамида кальция, содержащего 60% $CaCN_2$?

959. Сколько граммов Mg_3N_2 подверглось разложению водой, если для солеобразования с продуктами гидролиза потребовалось 150 мл 4%-ного раствора HCl ($\rho = 1,02$)?

960. Вычислите объемы водорода и азота ($0^\circ C$ и 101,3 кПа), теоретически необходимые для получения: а) 1 л аммиака ($0^\circ C$ и 101,3 кПа); б) 1 л 35%-ного раствора NH_3 ($\rho = 0,882$).

961. Сколько килограммов 60%-ного раствора HNO_3 может быть получено из 1 м³ аммиака ($0^\circ C$ и 101,3 кПа) при отсутствии потерь азота?

962. Какой объем газовой смеси ($0^\circ C$ и 101,3 кПа), содержащей 11% NH_3 , необходим для получения 1 т азотной кислоты при отсутствии потерь азота?

963. Сколько тонн цианамида кальция можно получить из 3600 м³ азота ($27^\circ C$ и 101,3 кПа) при взаимодействии его с карбидом кальция, если потери азота составляют 40%?

964. Какой объем воздуха (21% O_2) теоретически необходим для окисления в NO $100\text{ м}^3 NH_3$? Какой объем NO получится при тех же условиях?

965. Завод вырабатывает в сутки 120 т нитрата аммония. Какова ежесуточная потребность завода в аммиаке (в м^3 , при 0°C и $101,3\text{ кПа}$) и 60%-ной азотной кислоте (в т)?

966. На тонну сульфата аммония практически расходуется 0,97 т 78%-ной серной кислоты и 0,27 т аммиака. Вычислите выход сульфата аммония по отношению: а) к расходуемой кислоте; б) к расходуемому аммиаку.

967. Каким объемом 20%-ного раствора NH_4Cl ($\rho = 1,06$) можно заменить 1 л 14%-ного раствора $(NH_4)_2SO_4$ ($\rho = 1,08$) для получения равных количеств аммиака при действии KOH на растворы этих солей?

968. Сколько процентов азота содержится в продукте, полученном смешением: а) равных масс сульфата и нитрата аммония; б) равного числа молей тех же солей?

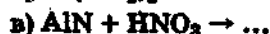
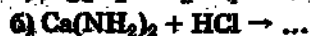
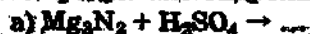
969. Сколько килограммов раствора аммиака с содержанием 20% NH_3 получается при коксовании 1 т угля, содержащего 1% азота, если 20% последнего образует аммиак?

970. Сколько тонн нитрата аммония следует смешать с 1 т сульфата аммония для получения удобрения, содержащего 30% азота?

971. Вычислите концентрацию NH_4^+ (в моль/л) в растворе сульфата аммония, если при окислении 50 мл его раствора гипобромитом натрия в щелочной среде образовалось 56 мл N_2 (0°C и $101,3\text{ кПа}$).

972. Как относятся к нагреванию следующие соли аммония: хлорид, сульфат, дихромат, нитрат, нитрит и карбонат? Напишите уравнения реакций.

973. Закончите уравнения реакций, протекающих с количеством кислоты, достаточным для солеобразования с продуктами гидролиза соединений:



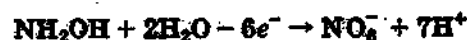
974. При кипячении раствора NH_4Cl с порошком магния реакция протекает с образованием газообразных продуктов. Напишите уравнение реакции.

975. Константа диссоциации $[NH_3 \cdot OH]OH$ равна $2 \cdot 10^{-6}$. Вычислите константу и степень гидролиза $[NH_3 \cdot OH]Cl$ в 0,2 М растворе соли. Каков pH раствора?

976. Напишите уравнения реакций между цинком и разбавленной HNO_3 , условно считая, что в одном случае продуктом восстановления нитрат-иона является ион $[NH_3 \cdot OH]^+$, а в другом ион $[N_2H_5]^{2+}$.

977. При кипячении нейтральных растворов нитратов с порошком магния нитрат-ион последовательно восстанавливается до нитрит-иона, гидроксидаминна, гидразина и аммиака. Напишите уравнения реакций (четыре варианта восстановления иона NO_3^-).

978. При подкислении серной кислотой раствора, содержащего KBr , $KBrO_3$ и NH_2OH , последний окисляется бромом до нитрат-иона по схеме:



Напишите уравнения реакций.

979. К подкисленному раствору, содержащему KIO_3 и KI , добавили гидразин-сульфат. Напишите уравнения реакций.

980. К подкисленному раствору $KMnO_4$ добавили гидразин-сульфат $[N_2H_5]SO_4$. Напишите уравнение реакции.

981. Гидроксидамин восстанавливает в щелочной среде $K_3[Fe(CN)_6]$ в $K_4[Fe(CN)_6]$, окисляясь при этом до азота. Напишите уравнение реакции.

982. pH 0,1 М раствора азиды натрия составляет 8,85. Вычислите концентрацию ионов OH^- , константу и степень гидролиза соли в растворе и константу диссоциации HN_3 .

983. Закончите уравнения реакций и укажите функцию HN_3 в каждой из них:

- а) $\text{HN}_3 + \text{HNO}_2 \rightarrow \dots$
- б) $\text{HN}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- в) $\text{HN}_3 + \text{HI} \rightarrow \dots$
- г) $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$

984. Сколько граммов меди можно перевести в раствор при действии 60 мл 33%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,2$)? Какой объем NO (0°C и 101,3 кПа) выделится при этом?

985. Какой объем 4 н KOH потребуется для поглощения 23 г NO_2 , если при этом образуется нитрат и нитрит калия?

986. При 27°C устанавливается определенное состояние равновесия в системе $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. 1 г вещества при указанной температуре и 101,3 кПа занял объем, равный 0,321 л. Вычислите, какая доля грамма вещества находится в виде простейших молекул и какая в виде молекул N_2O_4 .

987. Сколько граммов иода и сколько миллилитров 36%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,22$) следует взять для получения 1 л 21%-ного раствора HIO_3 ($\rho = 1,21$)? Какой объем NO (0°C и 101,3 кПа) образуется при этом?

988. Сколько граммов KNO_2 потребуется для выделения всего иода из 10 мл 15%-ного раствора KI ($\rho = 1,12$), подкисленного разбавленной H_2SO_4 ?

989. Сколько миллилитров 0,05 М раствора KMnO_4 потребуется для окисления в серьнокислом растворе 25 мл 0,1 М раствора KNO_2 ?

990. Закончите уравнения реакций:

- а) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} \rightarrow \dots$
- б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} \rightarrow \dots$

991. Какие продукты получаются при прокаливании нитратов: натрия, кальция, меди, свинца, ртути и серебра? Напишите уравнения реакций.

992. Напишите уравнения следующих реакций:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{P} + \text{I}_2 \rightarrow$ | з) $\text{Sb} + \text{HNO}_3(\text{к}) \rightarrow$ |
| б) $\text{P} + \text{Br}_2 \rightarrow$ | и) $\text{Bi} + \text{HNO}_3(\text{к}) \rightarrow$ |
| в) $\text{PI}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | к) $\text{As} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightarrow$ |
| г) $\text{PBr}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | л) $\text{Sb} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightarrow$ |
| д) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ | м) $\text{Bi} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightarrow$ |
| е) $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3(\text{к}) \rightarrow$ | н) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$ |
| ж) $\text{As} + \text{HNO}_3(\text{к}) \rightarrow$ | о) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S}_x \rightarrow$ |

993. Вычислите расход фосфорита с содержанием 40% P_2O_5 , кремнезема и кокса, необходимых для получения 1 т фосфора, если выход готового продукта составляет 80% от теоретически возможного. Побочные продукты реакции CO и CaSiO_3 .

994. При температуре 800°C плотность паров фосфора по отношению к воздуху составляет 4,27, а при 1500°C она уменьшается в два раза. Какова атомность молекулы фосфора в обоих случаях? Какой процесс происходит в интервале указанных температур?

995. Какое количество теплоты выделится при превращении 1 т белого фосфора в красный, если теплота перехода составляет 16,73 кДж/моль?

996. Напишите уравнения реакций, протекающих при кипячении белого фосфора с раствором LiOH в одном случае с образованием PH_3 , а в другом — P_2H_4 .

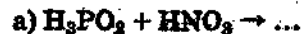
997. Как реагируют друг с другом газы PH_3 и Cl_2 и что получится при пропускании PH_3 через хлорную воду? Напишите уравнения реакций.

998. Какими последовательными реакциями можно получить H_3PO_2 из белого фосфора, раствора Ba(OH)_2 и серной кислоты?

999. Закончите уравнения реакций:

- а) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- б) $\text{Mg}_3\text{P}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl}(\text{разб.}) \rightarrow \dots$
- в) $\text{P}_2\text{H}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$

1000. Закончите уравнения реакций:



(H_3PO_2 — сильный восстановитель, но реакции его окисления идут медленно).

1001. В какие соли перейдут при прокаливании следующие гидро- и дигидроортофосфаты: Na_2HPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ и $\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$? Напишите уравнения реакций.

1002. Как получают из природного фосфорита простой суперфосфат и двойной суперфосфат? Напишите уравнения реакций.

1003. Вычислите процентное содержание P_2O_5 во фторапатите, состав которого выражен формулой $3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$.

1004. В каком соотношении следует смешать массы моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата, чтобы получить продукт с содержанием 59,7% P_2O_5 ? Каково процентное содержание азота в указанном продукте?

1005. Сопоставьте поведение As, Sb и Bi по отношению к азотной кислоте — концентрированной и разбавленной. Напишите уравнения реакций.

1006. Как действует концентрированная H_2SO_4 на As, Sb и Bi? Напишите уравнения реакций.

1007. Напишите уравнения реакций, с помощью которых обнаруживают мышьяк в судебно-медицинской и санитарной практике: а) получения AsH_3 ; б) образования мышьякового зеркала; в) отличия его от сурьмяного зеркала:



1008. Закончите уравнения реакций:



1009. Как меняются основные и кислотные свойства в ряду гидроксидов мышьяка(III), сурьмы(III) и висмута(III)? Как практически отделить друг от друга малорастворимые $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$?

1010. Метаарсенит кальция получается растворением As_2O_3 (белого мышьяка) в известковом молоке. Вычислите расход извести и белого мышьяка As_2O_3 , необходимых для получения 1 т готового продукта.

1011. Напишите уравнения последовательных реакций, с помощью которых можно получить тиаарсенат аммония из AsCl_3 , H_2S и полисульфида аммония.

1012. Смесь сульфидов As_2S_3 , Sb_2S_3 и Bi_2S_3 обработана раствором Na_2S . Какой сульфид остался нерастворенным? Какие из них могут быть отнесены к тиаангидридам? Напишите уравнения реакций.

1013. Напишите уравнения последовательных реакций, с помощью которых можно получить: а) тиаантимонит натрия из SbCl_3 ; б) тиаарсенат натрия из Na_3AsO_4 .

1014. Что получится при обработке хлором гидроксида висмута, взвешенного в концентрированном растворе гидроксида натрия? Напишите уравнение реакции.

1015. Напишите уравнения реакции между висмутатом натрия и концентрированной соляной кислотой.

1016. Висмутат натрия окисляет в кислой среде ион Mn^{2+} в MnO_4^- . Напишите уравнение реакции.

1017. Для получения ванадата натрия полупродукт, содержащий V_2O_5 , спекают с NaCl при участии кислорода. Процесс сопровождается выделением хлора. Напишите уравнение реакции.

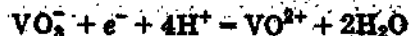
1018. Напишите уравнения реакций взаимодействия V_2O_5 с NaOH и H_2SO_4 с образованием в последнем случае сульфата диоксованадия(V) — $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$. На какие свойства V_2O_5 указывают эти реакции?

1019. Напишите формулы нитрата и перхлората диоксованадия(V), нитрата и перхлората оксованадия(V). Напишите гидратные формы V_2O_5 , основному характеру которых отвечают эти соли.

1020. При гидролизе ортованадата натрия образуется на холоду пированадат, а при нагревании — метаванадат натрия. Напишите уравнения реакций в молекулярно-ионной форме.

1021. При взаимодействии растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и NH_4VO_3 образуется тиометаванадат аммония. Последний при действии HCl разлагается, образуя соответствующий малорастворимый тиоангидрид. Напишите уравнения реакций.

1022. Ванадаты проявляют в кислой среде окислительную функцию, образуя при этом соли оксованадия(IV) по схеме:



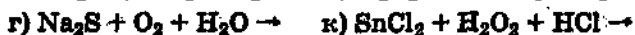
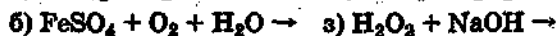
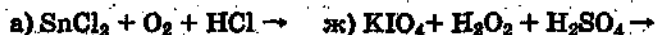
Закончите уравнения реакций:



1023. При кипячении разбавленного раствора сульфата диоксония(V) последний подвергается гидролизу. Напишите уравнение реакции.

12.6. VI ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

1024. Напишите уравнения следующих реакций:



1025. Сколько граммов хлората калия, содержащего 4% посторонних примесей, следует взять для получения 25 л кислорода при 37°C и $101,3 \text{ кПа}$?

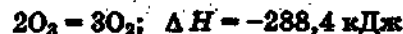
1026. Какова масса 1 л кислорода, озонированного на 5% (0°C и $101,3 \text{ кПа}$)? Вычислите содержание озона в процентах по массе. Сколько молекул озона содержит 1 мл газа?

1027. При пропускании через раствор KI 10 л озонированного кислорода (0°C и $101,3 \text{ кПа}$) выделилось 2,54 г иода. Вычислите процентное содержание озона в озонированном кислороде. Какой объем занял бы весь газ после полного разложения содержащегося в нем озона и превращения его в кислород?

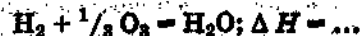
1028. После разложения озона, содержащегося в 750 мл озонированного кислорода (0°C и $101,3 \text{ кПа}$), образовалось 780 мл кислорода. Сколько граммов иода выделится из раствора KI при прохождении через него 1 л озонированного кислорода?

1029. В каком объеме воздуха (21% O_2), измеренном при 0°C и $101,3 \text{ кПа}$, содержится 1 г кислорода?

1030. Исходя из теплового эффекта реакции

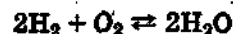


и теплоты образования воды ($\Delta H = -241,6 \text{ кДж}$), вычислите тепловой эффект реакции



1031. Какой объем кислорода следует добавить к 1 м^3 воздуха (21% O_2), чтобы содержание в нем кислорода повысилось до 25%?

1032. В равновесной системе



содержится 90% неразложившихся молекул H_2O . Вычислите плотность этой системы по отношению к воздуху при той же температуре.

1033. Какой объем озона следует добавить к 1 л воздуха, чтобы получить газовую смесь, плотность которой равна плотности кислорода при той же температуре?

1034. Если содержащийся в воздухе кислород (21%) полностью перейдет в озон, какова будет плотность полученной газовой смеси по отношению к воздуху?

1035. После прохождения воздуха через озонатор плотность его повысилась на 5%. Сколько процентов озона содержится в таком озонированном воздухе?

1036. Сколько килограммов BaO_2 и 20%-ного раствора H_2SO_4 требуется для получения 120 кг 30%-ного раствора пероксида водорода?

1037. Какой объем озонированного кислорода (0 °C и 101,3 кПа), содержащего 10% озона (по объему), требуется для взаимодействий со 100 г 3,4%-ного раствора H_2O_2 по реакции



Какой объем кислорода при этом образуется?

1038. Из подкисленного раствора KI раствором H_2O_2 массой 0,8 г выделили 0,8 г иода. Вычислите массовую долю H_2O_2 в растворе.

1039. Сколько граммов 3,4%-ного раствора H_2O_2 требуется для окисления 100 мл молярного раствора FeSO_4 в присутствии H_2SO_4 ?

1040. Для полного обесцвечивания 20 мл 0,02 М раствора KMnO_4 в сернокислой среде потребовался равный объем раствора H_2O_2 . Какова молярность последнего? Какой объем кислорода (0 °C и 101,3 кПа) выделился при этом?

1041. Напишите уравнения следующих реакций:

а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$; б) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$; в) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$; г) $\text{HgS} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$; д) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$; е) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow$; ж) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CuSO}_4 \rightarrow$; з) $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow$; и) $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow$; к) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; л) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + \text{Mg} \rightarrow$; м) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{Zn} \rightarrow$; н) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{Ag} \rightarrow$; о) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$

1042. Какое количество железных стружек следует сплавить с 1 кг природного серного колчедана, содержащего 80% FeS_2 , для перевода последнего в сульфид железа?

1043. Какие объемы H_2S и SO_2 (0 °C и 101,3 кПа) должны прореагировать друг с другом, чтобы масса образовавшейся серы составила 100 кг?

1044. Какой объем воздуха (21% O_2 , 0 °C и 101,3 кПа) теоретически необходим для сгорания 1 т серного колчедана? Вычислите массу Fe_2O_3 и объем диоксида серы при тех же условиях.

1045. Теплоты образования FeS_2 , Fe_2O_3 и SO_2 равны соответственно 148,5; -803,3; -297,4 кДж. Вычислите теплотворную способность (в кДж/кг) серного колчедана, содержащего 20% пустой породы.

1046. Какой объем печных газов (0 °C и 101,3 кПа), содержащих 7% SO_2 , получается при обжиге 1 т серного колчедана, содержащего 45% серы, если учесть, что при этом не сгорает 1,6% всего содержания серы?

1047. Какова ежесуточная потребность в воздухе (21% O_2 , при 0 °C и 101,3 кПа) колчеданной печи, сжигающей в сутки 12 т колчедана, если при этом воздух берется в избытке и с таким расчетом, чтобы печные газы содержали 10,5% неизрасходованного кислорода?

1048. Какой объем H_2S (7 °C и 96 кПа) следует пропустить через 400 мл 6%-ного раствора KMnO_4 ($\rho = 1,04$), подкисленного серной кислотой, до полного восстановления KMnO_4 ?

1049. Сколько литров H_2S при 14 °C и 98,6 кПа следует пропустить через 1,8 л 0,1 н раствора иода для полного восстановления иода?

1050. Для восстановления 7,5 мл 0,12 н раствора иода потребовалось 20,16 л воздуха, содержащего H_2S и практически не содержащего других восстановителей. Вычислите процентное содержание H_2S в воздухе.

1051. 560 мл H_2S (0 °C и 101,3 кПа) оказалось достаточным для того, чтобы в сернокислом растворе восстановить 500 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Какова нормальная концентрация этого раствора?

1052. Серный колчедан дает в среднем 70% колчеданного огарка, содержащего 2% невыгоревшей серы. Сколько тонн H_2SO_4 теряет завод ежесуточно из-за неполного выгорания серы, если производственная мощность печей составляет 80 т колчедана в сутки?

1053. Сколько миллилитров концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$), содержащей 98% H_2SO_4 , теорети-

чески необходимо для перевода в раствор 10 г меди? Какой объем SO_2 (0 °C и 101,3 кПа) выделится при этом?

1054. Сколько литров SO_2 (0 °C и 101,3 кПа) потребуется для восстановления в сернокислом растворе 100 мл 5,7%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\rho = 1,04$)?

1055. Для восстановления 80 мл 0,02 М раствора KMnO_4 оказалось достаточным пропустить через раствор 17,9 л газа (0 °C и 101,3 кПа), содержащего SO_2 и не содержащего других восстановителей. Вычислите процентное содержание SO_2 в газе.

1056. Вычислите процентное содержание H_2SO_3 в растворе, содержащем 10% SO_2 .

1057. При 0 °C и 101,3 кПа 1 объем воды поглощает 79,8 объема SO_2 . Вычислите процентное содержание SO_2 и H_2SO_3 в полученном растворе.

1058. Сколько граммов насыщенного раствора бромной воды (3,6 г брома в 100 г воды) требуется для окисления 10 г насыщенного раствора H_2SO_3 (см. условие задачи 1057)?

1059. Раствор приготовили так, что 46% его массы составил растворенный $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вычислите массовую долю безводной соли в растворе.

1060. Сколько миллилитров 9,6%-ного раствора сернистой кислоты ($\rho = 1,04$) можно окислить с помощью 25 мл 6%-ного раствора KClO_3 ($\rho = 1,04$)?

1061. Сколько миллилитров 0,2 М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ потребуется для окисления в сернокислом растворе 50 мл 5,1%-ного раствора сернистой кислоты ($\rho = 1,022$)?

1062. 1,6 л газа (0 °C и 101,3 кПа), содержащего SO_2 , при отсутствии других восстановителей окисляется при действии 100 мл 0,1 н раствора нота. Вычислите процентное содержание SO_2 в газе.

1063. Вследствие неполноты окисления SO_2 в SO_3 газы, выходящие из контактных аппаратов, содержат в среднем 0,5% SO_2 . Какой объем газов (0 °C и 101,3 кПа) и какой объем 32%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,35$) необходимы для получения: а) 1 т $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; б) 1 т NaHSO_3 ?

1064. При производстве NaHSO_3 по сульфатно-известковому методу насыщают диоксидом серы раствор Na_2SO_4 , в котором суспендирован известняк CaCO_3 ; при этом сначала диоксид серы разлагает известняк с образованием $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, а последний, вступая в обменное разложение с Na_2SO_4 , образует малорастворимый гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Выведите суммарное уравнение реакции и вычислите количество известняка, сульфата натрия и объем газа, содержащего 7% SO_2 , необходимые для получения 5,2 т NaHSO_3 . Какое количество гипса получится при этом?

1065. При получении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ водная суспензия цинковой пыли обрабатывается диоксидом серы, после чего образовавшийся при этом ZnS_2O_4 обменным разложением с содой дает малорастворимый карбонат цинка, а в растворе остается $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Вычислите количество цинковой пыли, объем SO_2 (0 °C и 101,3 кПа) и объем 22,5%-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,24$), необходимые для получения 0,87 т готового продукта.

1066. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ способно вступить в реакцию с 250 мл 0,2 н нота, если известно, что продуктами реакции являются тетраionate ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) и иодид натрия?

1067. Сколько литров 26%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,19$) можно получить из 1 кг дисерной кислоты?

1068. Вычислите общее процентное содержание SO_3 в олеуме, содержащем 20% свободного SO_3 . Сколько килограммов моногидрата можно получить из 1 т олеума?

1069. Вычислите процентное содержание свободного SO_3 в олеуме, в котором общее содержание SO_3 составляет 90,81%.

1070. Для солеобразования с 1,2 г олеума потребовалось 50 мл 0,5 н КОН. Вычислите общее процентное содержание SO_3 в олеуме и процентное содержание свободного SO_3 .

1071. Для получения 1 т олеума с 20%-ным содержанием свободного SO_3 в контактный аппарат подают 3500 м³ газа (0 °C и 101,3 кПа), содержащего 7% SO_2 . Каков коэффициент использования SO_2 в контактном аппарате?

1072. Сколько граммов хлорсульфоновой кислоты вступило в реакцию с водой, если для нейтрализации продуктов гидролиза израсходовано 25 мл 1,2 н NaOH?

1073. Сколько миллилитров 2 н KOH потребуется для нейтрализации продуктов гидролиза 2,7 г диоксида серы?

1074. Что происходит при подкислении серной или соляной кислотой раствора, содержащего сульфит и сульфид натрия? Напишите уравнение реакции.

1075. Какие превращения претерпевают сульфиты щелочных металлов при нагревании? Напишите уравнение реакции.

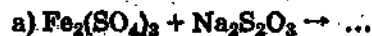
1076. При насыщении раствора NaOH или Na_2CO_3 смесью газов SO_2 и H_2S при интенсивном перемешивании образуется $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Напишите уравнения реакций.

1077. Как протекает реакция



а) при избытке $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; б) при насыщении раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ хлором?

1078. Соли железа(III) и KMnO_4 в щелочной среде (в этом случае перманганат-ион восстанавливается в манганат-ион) окисляют $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в тетрагидрат $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Закончите уравнения реакций:



1079. Исходя из условного предположения, что H_2SO_3 полностью окисляется по схеме



с образованием дитионовой кислоты и дитионатов калия и марганца, закончите уравнения реакций:



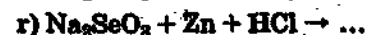
1080. Напишите уравнения реакций окисления нитрозилсерной кислоты NOHSO_3 : а) перманганатом калия; б) дихроматом калия.

1081. Дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ окисляется в водном растворе кислородом воздуха в гидросульфит натрия NaHSO_3 . Напишите уравнение реакции.

1082. Водные растворы пероксомоносульфата и пероксодисульфата аммония NH_4HSO_5 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ постепенно разлагаются с выделением кислорода. Напишите уравнения реакций.

1083. Как действует концентрированная азотная кислота на серу, селен и теллур? Напишите уравнения реакций.

1084. Закончите уравнения реакций:



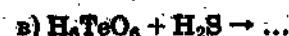
1085. Закончите уравнения реакций и сравните состояния равновесия систем:



Какое из равновесий больше смещено вправо в первой паре реакций и какое во второй?

1086. Спеканием селенида серебра с содой при участии кислорода воздуха получают, в зависимости от условий ведения процесса, селенит или селенат натрия. Напишите уравнения реакций.

1087. Закончите уравнения реакций:



1088. Как и почему меняются кислотные свойства в рядах: а) H_2SO_3 , H_2SeO_3 , H_2TeO_3 ; б) H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te ?

1089. Напишите уравнения реакций перехода хромата калия в дихромат и дихромата калия в хромат.

1090. Почему происходит наиболее обильное осаждение мало-растворимого BaCrO_4 при взаимодействии растворов

BaCl_2 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? Напишите уравнение реакции. Что следует добавить к этой системе: а) для практически полного осаждения BaCrO_4 ; б) для предотвращения его образования?

1091. Для получения $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поступают следующим образом. Сначала получают плав, содержащий хромат натрия, подвергая окислительной плавке с участием кислорода воздуха смесь хромита железа $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ и соды. Побочными продуктами этой реакции являются Fe_2O_3 и CO_2 . Хромат натрия Na_2CrO_4 извлекается из плава, и полученный раствор обрабатывается серной кислотой. Вычислите расход сырья — 45%-ного хромита железа, соды и кислоты — на 1 т готового продукта, учитывая, что расход хромита на 15%, а расход соды и кислоты на 50% больше теоретического.

1092. Закончите уравнения реакций окисления соединений хрома(III) в щелочной среде:

- а) $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] + \text{Na}_2\text{O}_2 + \dots \rightarrow \dots$
- б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \dots \rightarrow \dots$
- в) $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \dots \rightarrow \dots$
- г) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$ (сплавление) $\rightarrow \dots$

1093. Закончите уравнения реакций окисления соединений хрома(III) в кислой среде:

- а) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{HNO}_3 + \text{NaBiO}_3 \rightarrow \dots$
- б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \dots$
- в) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

1094. Напишите уравнение реакции триоксида хрома с диоксидом серы. Обратите внимание на продукт реакции и его происхождение.

1095. Триоксид хрома получают разложением $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ концентрированной серной кислотой; побочный продукт реакции NaHSO_4 . Каков выход продукта, если для получения 1 т его расходуется 1,85 т $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

1096. Как реагирует триоксид хрома: а) с концентрированной соляной кислотой; б) с газообразным хлороводородом?

1097. Напишите координационные формулы трех изомеров $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гидратная изомерия). Почему реакция этих веществ с AgNO_3 свидетельствуют о существовании изомеров?

1098. Напишите формулы соединений переходного ряда $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Для каких представителей этого ряда принципиально возможно существование геометрических изомеров?

1099. Какие соединения образует молибденовая кислота с серной и азотной кислотами? На какие свойства молибдемовой кислоты указывают эти реакции?

1100. Напишите уравнения реакций образования гетеромолибдата аммония из $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и его последующего разложения соляной кислотой с образованием MoS_3 .

1101. Вольфрамат натрия получают сплавлением минерала вольфрамит, содержащего FeWO_4 , с содой в присутствии кислорода воздуха. Напишите уравнение реакции.

1102. Напишите уравнения реакций гидролиза диоксидов хрома(VI), молибдена(VI) и вольфрама(VI). Какие выводы можно сделать на основании такого сопоставления?

12.7. VII ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

1103. Напишите уравнения следующих реакций:

- | | |
|--|---|
| а) $\text{SiO}_2 + \text{HF} \rightarrow$ | и) $\text{Ag} + \text{HI} \rightarrow$ |
| б) $\text{Si} + \text{HNO}_3 + \text{HF} \rightarrow$ | к) $\text{CuSO}_4 + \text{KI} \rightarrow$ |
| в) $\text{ZrO}_2 + \text{HF} \rightarrow$ | л) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{KI} \rightarrow$ |
| г) $\text{Au}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | м) $\text{PbI}_2 + \text{KI} \rightarrow$ |
| д) $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | н) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KBrO}_3 \rightarrow$ |
| е) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | о) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KIO}_4 \rightarrow$ |
| ж) HCl (разб.) + $\text{PbO}_2 \rightarrow$ | п) $\text{MnCl}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| з) HCl (разб.) + $\text{NaBiO}_3 \rightarrow$ | р) $\text{KMnO}_4 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$ |

1104. Морская вода содержит в среднем 3,5% различных солей, из которых около 80% приходится на долю NaCl. В какой массе воды содержится 1 т NaCl?

1105. Солевая масса, полученная из вод Балтийского моря, содержит в среднем 84,7% NaCl и 9,7% MgCl₂. Сколько тонн солевой массы следует подвергнуть переработке для получения 1 т хлора?

1106. В морской воде содержится в среднем $4 \cdot 10^{-3}\%$ брома. Из какой массы морской воды можно получить 100 кг брома?

1107. Зола водорослей содержит в среднем 0,3% йода. Сколько тонн золы следует переработать для получения 12 кг йода?

1108. Сколько кубических метров хлора (0 °C и 101,8 кПа) можно получить из 1 м³ раствора ($\rho = 1,23$), содержащего 20,7% NaCl и 4,8% MgCl₂?

1109. Какое количество электричества (в А · ч) потребуется для получения 1 т КОН при электролизе KCl, если к.п.д. тока составляет 0,955? Какие объемы водорода и хлора (при н. у.) выделяются при этом на электродах?

1110. При электролизе хлорида натрия током в 1050 А в течение суток выделилось 30,5 кг хлора. Вычислите коэффициент полезного действия тока.

1111. Фтор получают электролизом раствора HF в расплавленном KN₂F₃. Какова суточная производительность в м³ (при 0 °C и 101,8 кПа) электролитической ванны, работающей при нагрузке 1200 А с коэффициентом использования тока 96%?

1112. Какой объем хлора (при 17 °C и 99,3 кПа) выделится при взаимодействии соляной кислоты с 1 кг MnO₂?

1113. Сколько миллилитров концентрированной соляной кислоты, содержащей 39% HCl ($\rho = 1,2$), теоретически необходимо для взаимодействия с 0,1 моль KMnO₄? Какой объем хлора выделится при этом (0 °C и 101,3 кПа)?

1114. Какой объем хлора (27 °C и 104 кПа) и какой объем 40%-ного раствора KBr ($\rho = 1,37$) потребуется для получения 1 кг брома?

1115. Сколько граммов йода выделится в сернокислом растворе при взаимодействии раствора KI со 150 мл 6%-ного раствора KMnO₄ ($\rho = 1,04$)?

1116. Какой объем хлора (0 °C и 104 кПа) требуется для взаимодействия с 10 л 3,75%-ного раствора Ba(OH)₂ ($\rho = 1,04$)?

1117. Сколько миллилитров 6,8%-ного раствора KClO₃ ($\rho = 1,04$) следует взять для того, чтобы в сернокислом растворе окислить 250 мл 21%-ного раствора FeSO₄ ($\rho = 1,22$)?

1118. Выделение йода из раствора, полученного после выпечивания золы морских водорослей, производится путем добавления диоксида марганца и серной кислоты. Сколько тонн раствора, содержащего 4,5% KI, и сколько килограммов MnO₂ требуется для получения 1 т йода?

1119. Сколько кубических метров (0 °C и 101,3 кПа) технического водорода, содержащего 96% H₂, и сколько тонн технического хлора, содержащего 92% (по массе) Cl₂, расходуется на образование 1 т хлорида водорода, учитывая, что для полного использования ценного хлора объем водорода берется на 10% больше теоретического?

1120. При взаимодействии брома с раствором соды при нагревании образуются NaBr и NaBrO₃. Сколько килограммов брома пойдет на взаимодействие с 1 м³ 14%-ного раствора Na₂CO₃ ($\rho = 1,15$)? Какой объем CO₂ (0 °C и 101,3 кПа) выделится при этом?

1121. В заводских условиях для удобства хранения и транспортировки брома его улавливают железными стружками, с которыми он образует Fe₃Br₈ (2FeBr₃ + FeBr₂). Какое количество железных стружек расходуется на заводе, перерабатывающем в сутки 750 т шихты NaCl · KCl с содержанием 0,03% брома, и какое количество Fe₃Br₈ образуется при этом?

1122. Сколько килограммов 39%-ного раствора HCl можно получить из 1 т технической поваренной соли, содержащей 8% посторонних, не содержащих хлора примесей?

1123. Какова продолжительность электролитического окисления 1 т 70%-ного раствора NaClO_2 в NaClO_4 , если сила тока 12 000 А, а коэффициент использования тока 96%?

1124. Сколько кубических метров хлора (0 °С и 101,3 кПа) требуется пропустить через 1 м³ 59%-ного раствора KI ($\rho = 1,71$) для выделения из раствора всего иода? Какой объем хлора потребуется дополнительно пропустить для окисления выделившегося иода в HIO_3 ?

1125. Вычислите нормальность раствора HCl , если 40 мл раствора после прибавления AgNO_3 образовали 0,574 г AgCl .

1126. Сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ следует взять для реакции с концентрированной HCl , чтобы с помощью выделившегося хлора окислить 0,1 моль FeCl_2 в FeCl_3 ?

1127. Вычислите процентное содержание KIO_3 в растворе, если 3,21 г раствора, реагируя с избытком KI в разбавленном сернокислом растворе, образует 0,635 г иода.

1128. Сколько граммов 20%-ного раствора NaHSO_3 потребуется для выделения всего иода из 1,6 л и 0,4 М раствора NaIO_3 ?

1129. В 100 г H_2O при 20 °С растворяется 3,6 г брома. Сколько граммов бромной воды потребуется для окисления 7,6 г FeSO_4 в сернокислом растворе?

1130. Сколько килограммов плавленого шпата, содержащего 97,5% CaF_2 , и сколько литров 98%-ной H_2SO_4 ($\rho = 1,84$) потребуется для получения 1 кг HF ?

1131. Раствор иодноватой кислоты приготовили так, что I_2O_5 составил 65% массы раствора. Вычислите массовую долю HIO_3 в растворе.

1132. Сколько миллилитров 5%-ного раствора HIO_3 ($\rho = 1,02$) потребуется для окисления 40 мл 8%-ного раствора HI ($\rho = 1,06$)? Сколько граммов иода образуется при этом?

1133. Сколько миллилитров 6%-ного раствора KBrO_3 ($\rho = 1,04$) потребуется для окисления в сернокислом растворе 50 мл 0,75 М раствора FeSO_4 ?

1134. Сколько граммов KI можно окислить в KIO_3 электрическим током 18,4 А за 2 ч?

1135. Для приготовления KClO_3 вначале, действуя хлором на известковое молоко Ca(OH)_2 , получают $\text{Ca(ClO}_3)_2$; обменной реакцией с KCl его переводят в KClO_3 . Вычислите в тоннах расход хлора, негашеной извести и KCl, необходимый для получения 1 т KClO_3 , учитывая при этом, что выход продукта составляет 80% от теоретически вычисленного.

1136. Какое количество K_2MnO_4 получится из 100 кг пиролюзита с содержанием 87% MnO_2 , если выход K_2MnO_4 составляет 60% от теоретического? Сколько часов следует пропускать ток силой 1000 А для окисления полученного количества K_2MnO_4 в KMnO_4 ?

1137. Сколько граммов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можно окислить в сернокислом растворе при действии 40 мл 0,12 N раствора KMnO_4 ?

1138. Закончите уравнения реакций образования солей MnO_4^{2-} , протекающих при щелочном сплавлении соединений марганца(II) и (IV):



1139. Что произойдет при насыщении раствора K_2MnO_4 углекислым газом? Напишите уравнение реакции.

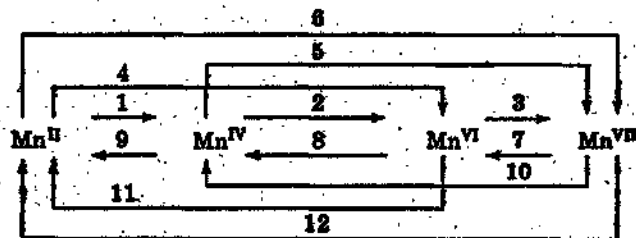
1140. Закончите уравнения реакций:



(реакции идут в присутствии катализатора — иона Ag^+). Назовите другие окислители, которые подобно пероксосульфатам переводят в кислой среде Mn^{2+} в MnO_4^- .

1141. Соли марганца(II) окисляются при нагревании в щелочной среде бромом в мanganаты (катализатором реакции являются соединения Cu(II)). Напишите уравнение реакции.

1142. Напишите уравнения реакций, в которых степень окисления марганца изменяется в соответствии со схемой:



В какой среде происходит каждое из этих превращений?

1143. Металлический рений получают нагреванием KReO_4 или NH_4ReO_4 в токе водорода, причем во втором случае выделяется азот. Напишите уравнения реакций.

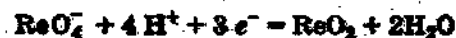
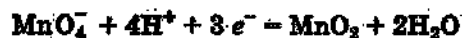
1144. Ренийевую кислоту можно получить окислением рения азотной кислотой. Напишите уравнение реакции.

1145. При взаимодействии H_2S с раствором KReO_4 образуются сульфиды рения(VII) и калия, а в присутствии H_2SO_4 — сульфид рения(IV) и сера. Напишите уравнения реакций и сравните их с поведением KMnO_4 в аналогичных условиях.

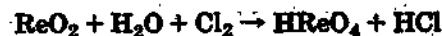
1146. Ренат калия K_2ReO_4 диспропорционирует в кислых и слабощелочных водных растворах подобно аналогичному соединению марганца. Напишите уравнения реакций.

1147. Можно ли получить хлор действием перрената калия KReO_4 на концентрированную соляную кислоту?

1148. Окислительно-восстановительные потенциалы систем



соответственно равны 1,69 В и 0,51 В. Можно ли окислить MnO_2 и ReO_2 хлором по схемам:



12.8. VIII ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

1149. При действии хлора на суспензию гидроксида железа(III) в растворе KOH образуется K_2FeO_4 . Напишите уравнение реакции.

1150. Закончите уравнения реакций, протекающих при сплавлении: а) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \dots$; б) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \dots$

1151. Напишите уравнение реакции между BaFeO_4 и концентрированной соляной кислотой.

1152. Напишите уравнение реакции между K_2FeO_4 и нитридом калия в сернокислой среде.

1153. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ восстанавливается сульфатом гидразина, окисляющимся при этом в азот. Напишите уравнение реакции.

1154. Сульфат железа(III) восстанавливается в избытке гидроксиламина, который окисляется в N_2O . Напишите уравнение реакции.

1155. Что происходит при добавлении к сульфату железа(III) карбоната натрия а) в стехиометрическом отношении; б) в избытке?

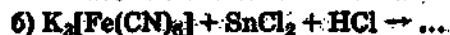
1156. Что происходит со взвесью малорастворимого карбоната железа(II) в воде: а) при насыщении ее диоксидом углерода; б) при стоянии на воздухе? Напишите уравнения реакций.

1157. Какой объем хлора (0 °C и 101,3 кПа) требуется для окисления 1 т 24%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

1158. Напишите уравнение реакции, происходящей при добавлении KMnO_4 к подкисленному серной кислотой раствору $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

1159. Напишите уравнение реакции образования берлинской лазури и взаимодействия ее с растворами щелочей.

1160. Закончите уравнения реакций взаимного превращения ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в зависимости от природы партнера:



и в различной среде:



1161. Окислительно-восстановительные потенциалы систем

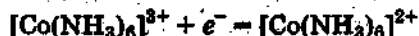
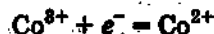


имеют для гидроксидов железа(II), кобальта(II) и никеля(II) соответственно следующие значения: -0,56, 0,2 и 0,49 В. Объясните различное поведение гидроксидов железа, кобальта и никеля в щелочной среде по отношению к кислороду воздуха.

1162. Вычислите константы равновесия реакций окисления гидроксидов железа(II), кобальта(II) и никеля(II) бромом в щелочной среде. Какое из равновесий относительно более смещено вправо (см. условие задачи 1161 и табл. 13 Приложения)?

1163. Как относятся гидроксиды железа(III), кобальта(III) и никеля(III) к соляной кислоте. Напишите уравнения реакций.

1164. Окислительно-восстановительные потенциалы систем



соответственно равны 1,842 и 0,1 В. В каком виде $\text{Co}(\text{III})$ более стабилен и в каком проявляет более сильные окислительные свойства?

1165. Напишите формулы соединений переходного ряда от $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ к $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, последовательно замещая внутреннюю сферу комплекса нитрит-ионами. Какой представитель этого ряда обладает

наименьшей молекулярной электрической проводимостью? Для каких представителей этого ряда принципиально возможно существование геометрических изомеров?

1166. Какие соединения образуют железо, кобальт и никель с оксидом углерода? Как объяснить различный состав этих соединений, исходя из электронных структур незаряженных атомов Fe, Co и Ni?

1167. Напишите формулу соединения, состоящего из комплексного катиона и аниона и являющегося димером по отношению к триамминитринитрокобальту.

1168. Рутенат калия K_2RuO_4 образуется при сплавлении металлического рутения с KNO_3 и KOH или при кипячении его с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в щелочной среде. Напишите уравнения реакций.

1169. Взаимные превращения K_2RuO_4 и KRuO_4 подобны соединениям марганца в тех же состояниях окисления. Закончите уравнения реакций: а) $\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$; б) $\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$; в) $\text{KRuO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \dots$

1170. Для получения гексахлорородидата(III) натрия смесь измельченного металлического родия с NaCl подвергают хлорированию при высокой температуре. Напишите уравнения реакций.

1171. Какой металл платиновой группы в отличие от других практически растворяется в концентрированной азотной кислоте, находясь даже в компактном состоянии?

1172. Царская водка растворяет палладий, образуя кислоту $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, которая при упаривании раствора переходит в более устойчивую кислоту $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$. Напишите уравнения реакций.

1173. Напишите уравнения реакций восстановления $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ до металла: а) муравьиной кислотой; б) оксидом углерода; в) гидразинсульфатом; г) оксалатом натрия.

1174. Какие объемы 39%-ного раствора HCl ($\rho = 1,19$) и 75%-ной азотной кислоты ($\rho = 1,44$) теоретически необходимы для перевода 100 г платины в платинохлористоводородную кислоту, если исходить из предположения, что продуктом восстановления азотной кислоты является эквимольная смесь NO и NO_2 ? Какова масса образовавшейся $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

1175. Напишите уравнение реакции термического разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Сколько молекул N_2 образуется из одной молекулы соли за счет восстановления ее до металла? Какие газы дополнительно образуются при этом?

1176. Какое из приведенных соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ — известно в виде геометрических изомеров?

1177. Что позволило принять для молекулы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ плоскостную структуру задолго до появления рентгеноструктурного анализа?

1178. Напишите формулы из двух соединений с комплексными катионом и анионом, которые являются по отношению к $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: а) димерами; б) тримерами. Какой вид изомерии представляют по отношению друг к другу оба димера и оба тримера?

1179. Сколько геометрических изомеров возможно для соединения $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$? Представьте их структуры.

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

Раздел 2

19. 24,5 л. 20. 22,4 л. 21. 464 л. 22. 696 м³. 23. а) 393 мл; б) 814 л; в) 330 м³; г) 73,7 л. 24. 273 °С. 25. 20,8 °С. 26. 8,4 кПа; 6,1% (40%). 27. 51 °С. 28. 178 кПа. 29. а) 0,0824 г; б) 1,31 г; в) 1,8 г; г) 1,15 г; д) 4,04 г; е) 1,23 г. 30. 232 кг. 32. а) 0,09 г; б) 1,43 г; в) 1,96 г; г) 1,25 г; д) 4,42 г; е) 2,05 г. 33. а) 1,96 кг; б) 2,32 кг; в) 4,65 кг; г) 2,86 кг. 34. а) 0,71 мг; б) 1,16 мг; в) 1,63 мг; г) 3,88 мг. 35. а) 2,8 л; б) 448 л; в) 56 л; г) 56 л. 36. 0,0043 моль; 0,137 г. 37. а) 1120 мл; б) 1120 мл; в) 22,4 мл; г) 11,2 мл. 38. а) 0,082 г; б) 12,3 г; в) 600 г; г) 609 г. 39. 17 г. 40. а) 2,88 л; б) 6,17 л; в) 801 л; г) 0,9 л; д) 1180 м³; е) 185 мл. 41. 249 кПа. 42. 20,2 °С. 43. 70,9 кПа. 44. 68 °С. 45. 99 г/моль. 46. 1,14 раза; до 70 °С. 47. 10,8 г. 48. 140 л. 49. 0,77 г. 50. 15,1%. 51. 353 л. 52. 3,8 кг. 53. 43,6 л. 54. 6560 м³. 55. 30% Mg, 70% Al. 56. $m_{\text{CaCO}_3} : m_{\text{MgCO}_3} = 4:1$. 57. Si_2H_6 . 58. C_2N_2 . 59. C_4H_6 . 60. B_2H_6 . 61. BF_3 . 62. AsH_3 . 63. H_2F_2 . 64. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$. 65. $\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_6$. 66. S_2F_2 . 67. N_2H_4 . 68. 40 и 60%. 69. 25 и 75%. 70. 20 и 80%. 71. 21,3 кПа, 79 кПа. 72. 23,2% O_2 и 75,5% N_2 . 73. а) 101,3 кПа; б) 20,3 кПа; 50,7 кПа; 30,4 кПа. 74. 128 мл; 11,5 мг. 75. 97,5 мг. 76. 83,7 мл. 77. 84,8 мг. 78. а) 2,5 моль; б) 0,125 моль; в) 0,05 моль; г) 0,08125 моль. 79. а) 0,325 моль; б) 4,35 моль; в) 0,0812 моль; г) 0,00244 моль. 80. 0,00858 и 0,0318 моль. 81. 2055 и 7635 моль. 82. а) 304 кПа; б) 76,1; 7,2 и 16,70%; в) 53,3; 40 и 6,7%; г) 162; 121 и 20,3 кПа. 83. а) 125 кПа; б) 22,8; 59,8 и 17,4%; в) 30, 50 и 20%; г) 37,4;

62,3 и 24,9 кПа. 84. 1987 л. 85. 60 мл. 86. 28 г. 87. 0,11 г. КОЕ
88. 5,33 г; 2,45 г. 89. 28,7 г. 90. 2,13 г. 91. 4,5 г HNO₃. 92. 160 и 240 мл.
93. 5 г. 94. 500 г. 95. 10 л. 96. 0,0098 г/мл. 97. 50,97 г; 43 г.
98. 6,46 г. 99. 287 г. 100. 8,77 кг. 101. 209 кг. 102. 50 мл.
103. 11,11 г. 104. 121,5 г. 105. 314,5 г. 106. 2662 г. 107. 64%.
108. 75,28%. 109. 17,8 г. 110. 1:1. 111. $m_{\text{AlCl}_3} : m_{\text{KCl}} = 1:1$.
112. 29,74 г. 113. а) 0,5 м³ и 1 м³; б) 2 м³ и 1 м³; в) 3 м³ и 2 м³;
г) 2,5 м³ и 2 м³. 114. 1050 л O₂; 700 л SO₂. 115. 100 л. 116. 420 л.
117. 56 мл; 28,57% CO₂; 57,14% N₂; 14,29% O₂. 118. 34 мл;
94,12% N₂; 5,88% O₂. 119. 15%. 120. 2,5%. 121. 5% H₂; 7,5% CH₄.
122. Na 45 мл. 123. 456 мл. 124. 40,88 л. 125. 16%. 126. 25,6 мл NH₃.
0,674 г. 127. $7,3 \cdot 10^{-23}$ г. 128. $2,7 \cdot 10^{19}$. 129. 3550. 130. 0,0166 г;
9;1 $\cdot 10^{-28}$ г. 131. а) 28 г/моль; б) $4,05 \cdot 10^{-23}$ г. 132. В 1 г HNO₃
в 1,56 раза больше. 133. 7280 раз. 134. 46,5 г. 135. 3,72 мл.
136. $1,06 \cdot 10^{15}$ лет. 137. 852 года. 138. $6,02 \cdot 10^{21}$. 139. $5,64 \cdot 10^{18}$
и $2,5 \cdot 10^{17}$. 140. 0,062 мл. 141. 0,6 мл.

Раздел 3

142. а) 20 и 230 г; б) 48 и 352 г; в) 112,5 и 637,5 г; г) 0,5 и 2 кг;
д) 7,2 и 112,8 г. 143. а) 7,4%; б) 3,23%; в) 20%. 144. 12,2%.
145. 55%. 146. 37 г. 147. 18,3 г. 148. а) 24%; б) 3,8%; в) 5,26%.
149. а) 5,46%; б) 3,94%; в) 17,33%. 150. 5,26 г. 151. 34,78 г.
152. 0,107 моль. 153. 960 г. 154. 25 моль. 155. 10,2 моль. 156. 32 г.
157. 0,297 моль. 158. 270,5 г. 159. 3,5 моль. 160. 13,9%.
161. 20,45 г. 162. 0,6 кг. 163. 50 моль. 164. 19%. 165. 300 г.
166. 80%. 167. 375 кг. 168. 1:95. 169. 22,4 г. 170. 26,8 г. 171. 1,13 г.
172. 260 г. 173. 800 г. 174. 25,3 г; 1,68 г NaCl. 175. 710 г. 176. 18,5 г.
177. 488,5 г. 178. 3;25%. 179. 76,15 мл. 180. 1 кг. 181. 1,5 л.
182. 427 мл. 183. 36,12 г. 184. 4,36 г. 185. 132,6 мл. 186. 528,6 мл.
187. 341,3 мл. 188. 157 мл. 189. 692 мл. 190. 381 мл. 191. 8,49 моль.
192. 232 мл. 193. 0,1 моль. 194. 4,23 г. 195. 6,88 мл. 196. 0,1 моль.
197. 7,23%. 198. 80,7 л. 199. 211,8 л. 200. 64,6 мл. 201. 30,1 г;
17 л. 202. 150 л; 5,9 г. 203. 262 мл. 204. а) 166 г; б) 8,5 г; в) 11,9 г;
г) 109,9 г; д) 9,75 г; е) 14,9 г; ж) 14,2; з) 800 г; и) 49,7 г; к) 101 г.

205. а) 4,9 г; б) 26,5 г; в) 9,8 г; г) 12,04 г; д) 13,3 г; е) 34,2 и 102,6 г.
206. а) 10 л; б) 120 мл; в) 1,31 л. 207. а) 10,2 г; б) 48,4 г; в) 23,5 г;
г) 17,8 г; д) 31,5 г; е) 0,342 г. 208. 10 л. 209. а) 1312 мл; б) 1903 мл.
210. а) 19,6 мл; б) 29,4 мл. 211. а) 10,68 н; б) 19,95 н; в) 6,03 н;
г) 6,97 н; д) 36,8 н; е) 14,8 н; ж) 9,87 н; з) 2,36 н. 212. а) 5,45 М;
5,45 н; б) 0,228 М; 0,456 н; в) 3,26 М; 6,58 н; г) 0,231 М; 0,925 н;
д) 0,132 М; 0,264 н; е) 8,76 М; 8,76 н. 213. а) 38%; б) 25,8%;
в) 26,3%; г) 35,5%; д) 2,72%; е) 14,2%; ж) 28%. 214. 15,9 г.
215. 11 г. 216. 62,5 мл. 217. 50 мл. 218. 5 мл. 219. 2669 мл.
220. 462 мл. 221. 93,7 л. 222. 357 л. 223. 245 г. 224. 949 г. 225. 25 л.
226. 1 л. 227. 363 мл; 241 г. 228. 592 мл. 229. 1,35 л. 230. 11,2 л.
231. 714 мл. 232. 11,8 мл. 233. 1308 мл. 234. 3,25 л; 292 л.
235. 500 мл. 236. 600 мл. 237. 15,4 л. 238. 1,4 л. 239. 1040 мл.
240. 230 мл. 241. 133 мл. 242. 0,5 н. 243. 22,5%; 3,97 н.
244. 188 мл; 14,4 моль/л. 245. 0,076%. 246. 49,1 л. 247. а) 16,1%;
б) 20,6%. 248. а) 0,7%; б) 268:1. 249. 32,2%. 250. 32,3%. 251. 3,64 г;
17,3%. 252. 1263 л. 253. 9,23 л. 254. 1565 г. 255. 21 г. 256. 1,98%.
257. 586 кПа. 258. 3,6%. 259. 505 кПа. 260. 34,8% O₂ и 65,2% N₂;
53,2% O₂ и 46,8% N₂.

Раздел 4

261. а) $1,07 \cdot 10^{-24}$ г; б) $6,65 \cdot 10^{-24}$ г; в) $1,15 \cdot 10^{-23}$ г; г) $1,5 \times$
 $\times 10^{-23}$ г; д) $1,6 \cdot 10^{-23}$ г; е) $2 \cdot 10^{-23}$ г; ж) $2,33 \cdot 10^{-23}$ г; з) $2,66 \cdot 10^{-23}$ г;
и) $3,44 \cdot 10^{-23}$ г; к) $3,85 \cdot 10^{-23}$ г; л) $3,95 \cdot 10^{-23}$ г. 262. $2,28 \cdot 10^{14}$ ато-
мов. 263. $1,14 \cdot 10^{17}$ атомов. 264. а) 1,97 Å; б) 2,14 Å; в) 1,43 Å;
г) 1,72 Å; д) 1,63 Å; е) 1,64 Å; ж) 1,46 Å; з) 1,29 Å; и) 1,28 Å;
к) 1,25 Å; л) 1,25 Å; м) 1,28 Å; н) 1,44 Å; о) 1,44 Å. 265. $2,65 \times$
 $\times 10^{-18}$ Дж/фотон; 1,65 эВ/фотон; $1,60 \cdot 10^5$ Дж/моль. 266. 653 нм —
видимая область; 912 нм — инфракрасная область. 267. $1,82 \times$
 $\times 10^{-30}$ кг = $1,82 \cdot 10^{-27}$ г; $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг = $9,1 \cdot 10^{-28}$ г. 268. $3,4 \cdot 10^{-33}$ г.
269. 0,121 нм. 270. $6,63 \cdot 10^{-22}$ нм = $6,63 \cdot 10^{-21}$ м. 271. $7,07 \cdot 10^7$ м/с.
272. 10,2 эВ/атом. 274. 8; 18; 32; 50 электронов. 275. По 8 электро-
нов. 276. По 10 электронов. 277. По 2 электрона. 278. 8 электро-
нов. 279. $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s$. 280. $4d \rightarrow 5p \rightarrow 5s$; $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s$;

5f → 6d → 7p → 8s. 287. а) Sc; б) Y; в) La, Gd, Lu. 288. Cu, Pd, Au. 289. Ti — 3; V — 2. 290. Cr, Mn. 291. Ce — 5; Pr — 4; Nd — 3; Pm — 2; Sm — 1. 292. Eu и Gd. 294. а) 1; б) 2; в) 1 и 3; г) 2 и 4; д) 3; е) 1; ж) 2 и 4; з) 3 и 5; и) 1, 3, 5 и 7. 296. а) $\text{Br}^{+0,065} \text{Cl}^{-0,065}$; б) $\text{Br}^{+0,15} \text{F}^{-0,15}$; в) $\text{Cl}^{+0,033} \text{F}^{-0,033}$; г) $\text{H}^{+0,18} \text{Cl}^{-0,18}$; д) $\text{H}^{+0,12} \text{Br}^{-0,12}$; е) $\text{H}^{+0,054} \text{I}^{-0,054}$; ж) $\text{Li}^{+0,6} \text{Br}^{-0,6}$; з) $\text{Li}^{+0,33} \text{F}^{-0,33}$; и) $\text{Na}^{+0,33} \text{Cl}^{-0,33}$; к) $\text{Na}^{+0,65} \text{I}^{-0,65}$; л) $\text{N}^{+0,028} \text{O}^{-0,028}$; м) $\text{H}^{+0,33} \text{O}^{-0,33}$; н) $\text{H}^{+0,27} \text{N}^{-0,27}$. 299. а) линейная, sp -гибри.; б) плоский треугольник, sp^2 -гибри.; в) тетраэдр, sp^3 -гибри.; г) угловая, p -орбитали; д) угловая, p -орбитали; е) тетраэдр, sp^3 -гибри.; ж) тригональная пирамида, p -орбитали; з) тригональная пирамида, p -орбитали; и) угловая, p -орбитали; к) линейная, sp -гибри.; л) плоский треугольник, sp^2 -гибри.; м) плоский треугольник, sp^2 -гибри.; н) угловая, p -орбитали; о) Т-образная, sp^2d -гибри.; п) «качели», sp^2d -гибри.; р) «качели», sp^2d -гибри.; с) угловой, p -орбитали; т) тетраэдр, sp^3 -гибри.; у) тригональная пирамида, p -орбитали; ф) октаэдр, sp^3d^2 -гибри.; х) октаэдр, sp^3d^2 -гибри.; ц) «качели», sp^2d -гибри.; ч) линейная, sp -гибри.; ш) линейная, sp -гибри.; щ) угловая, p -орбитали. 300. В H_2S . 301. Наибольший угол в PH_3 . 302. BF_3 плоская (sp^2 -гибри.), NF_3 пирамидальная (p -орбитали). 303. sp^2d , sp^3 и sp^2d^2 . 304. sp^2 -гибри., тетраэдр. 305. а) полярна; б) полярна; в) полярна; г) полярна; д) полярна; е) неполярна; ж) полярна; з) полярна; и) неполярна; к) полярна; л) неполярна; м) неполярна; н) неполярна; о) полярна; п) полярна; р) полярна; с) полярна; т) полярна. 306. а) линейную; б) линейную; в) линейную; г) линейную; д) тетраэдра; е) тетраэдра; ж) октаэдра; з) октаэдра; и) линейную; к) линейную; л) плоского треугольника; м) линейную; н) тетраэдра; о) октаэдра; п) тетраэдра; р) октаэдра; с) октаэдра; т) плоского квадрата; у) плоского квадрата.

Раздел 5

317. а) -809,6 кДж/моль; б) -541,4 кДж/моль; в) -345,6 кДж/моль; г) 237,7 кДж/моль; д) 300 кДж/моль; е) -3323 кДж/моль; ж) -100 кДж/моль; з) -3294 кДж/моль; и) 113,8 кДж/моль; к) -765,3 кДж/моль; л) -41,4 кДж/моль;

м) 172,8 кДж/моль; н) -559 кДж/моль. 318. -78,8 кДж/моль. 319. 11,7 кДж/моль; 320. 39 730 кДж/м², -75,2 кДж/моль. 321. 548 кДж. 322. 1,9 кДж/моль. 323. 142 кДж/моль. 324. -187,5 кДж/моль. 325. -431,8 кДж/моль; 431,8 кДж/моль. 326. -111,3 кДж/моль. 327. -926 кДж/моль; 463 кДж/моль. 328. -1411 кДж/моль; -558 кДж. 329. -65,1 кДж/моль. 330. -297 кДж/моль. 331. 230 кДж/моль. 332. -187 кДж/моль. 333. -635 кДж/моль. 334. -301 кДж/моль. 335. -571 кДж/моль. 336. -2060 кДж/моль. 337. -1173 кДж/моль; 391 кДж/связь. 340. 0,02 моль/л; 0,02 моль/л; 0,01 моль/л; $K = 0,25$. 341. $K = 4,17$; 0,06 моль/л; 0,07 моль/л. 342. $K = 2,2 \cdot 10^{-3}$. 343. $K = 0,417$. 344. $K = 5330$. 345. 4,9%. 346. $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 347. 0,248. 348. 1,87 моль. 349. 0,54. 350. а) 7,1 Дж/(моль · К); б) 341 Дж/(моль · К); в) 134 Дж/(моль · К); г) 165 Дж/(моль · К). 351. CH_4 -50,9 кДж/моль; C_2H_4 68,1 кДж/моль; NH_3 -16,5 кДж/моль. 352. а) 139,7 кДж/моль, влево; б) -122,5 кДж/моль, вправо; в) 104,8 кДж/моль, влево; г) -76 кДж/моль, вправо; д) -90 кДж/моль, вправо; е) 149,3 кДж/моль, влево; ж) -220 кДж/моль, вправо; з) 130,5 кДж/моль, влево; и) 65,4 кДж/моль, влево; к) 83,1 кДж/моль, влево; л) 119,1 кДж/моль, влево; м) 210,4 кДж/моль, влево; н) 120,8 кДж/моль, влево. 353. а) нельзя; б) можно; в) нельзя; г) можно. 354. а) 12,8 кДж/моль; $\text{AgF}(\text{p})$; б) -55,5 кДж/моль; $\text{AgCl}(\text{т})$; в) 27,5 кДж/моль; $\text{MgSO}_4(\text{p})$; г) -47,7 кДж/моль; $\text{BaSO}_4(\text{т})$; д) -58 кДж/моль; $\text{CaF}_2(\text{г})$; е) 65,1 кДж/моль; $\text{CaCl}_2(\text{p})$. 355. $[\text{O}_2] = 8,25 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $[\text{NO}] = 1,65 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $[\text{NO}_2] = -0,01$ моль/л. 356. а) 0,87%; б) 90%. 357. $[\text{HCl}] = 2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{O}_2] = 3,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 1,37 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 1,37 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 358. $[\text{H}_2\text{O}(\text{г})] = 1,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Раздел 6

361. а) в 2 раза; б) в 4 раза; в) в 8 раз. 362. В 2 раза. 363. В 10 раз. 364. В 10 раз. 365. В 3 раза. 366. а) в 4 раза; б) в 2 раза; в) в 6 раз. 367. В 105 раз. 368. На 37°. 369. $\gamma = 4,13$. 370. $\gamma = 2,6$. 376. В 2,17 раза. 377. В 1,9 раза. 378. $[\text{H}_2] = 8,17$ моль/л; $[\text{N}_2] = 1,39$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 4,22$ моль/л.

Раздел 7

379. 663,3 Па; 6,6 см вод.ст. 380. 4,65 кПа. 381. 64,6 кПа.
382. 19,5 °C. 383. 10,4 мг; 0,122 ммоль/л; 8200 л. 384. 73,6 кПа.
385. 175 кПа. 386. 11,3 мг. 387. 60,4 а.е.м. 388. 30,4 °C.
389. 1800 а.е.м. 390. $1,34 \cdot 10^{12}$. 391. 3,77 кПа. 392. 100,7 кПа.
393. 3,09 кПа. 394. 110 г; 13,3%. 395. 193 г; 10,7%. 396. а) 2,37 кПа;
б) 2,31 кПа. 397. 20,4%; 39:1. 398. 954 кПа. 399. 608 Па.
400. 100,08 °C. 401. 100,20 °C. 402. 4,5 г. 403. 7,9%. 404. 1250 г.
405. $1,35 \cdot 10^{-3}$ моль. 406. 22,2 моль. 407. 180 г/моль. 408. 57,7 °C.
409. 122 г/моль. 410. 283,6 кПа. 411. -2,25 °C. 412. 7%. 413. -1,03 °C.
414. -0,116 °C. 415. 3,37 кг. 416. 60 г/моль. 417. 1,116°.
418. 123 г/моль. 419. 2,7 моль; 2,28 кПа. 420. 9,4%; -2,11 °C.
421. 167 кПа. 422. 1,83; 0,83. 423. 5,26 л. 424. 0,061 М. 425. 3718 Па.
426. 0,72. 427. 2880 кПа. 428. 0,56. 429. 0,68. 430. 100,39 °C.
431. 100,505 °C. 432. а) 1086 кПа; б) 100,255 °C. 433. 0,764.
434. 0,50. 435. 0,74. 436. -3,19 °C.

Раздел 8

438. а) 10^{-6} моль/л; б) $5 \cdot 10^{-11}$ моль/л; в) $1,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л;
г) $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 439. а) $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) $6,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
в) $2 \cdot 10^{-9}$ моль/л; г) $8,12 \cdot 10^{-8}$ моль/л. 440. а) 5; б) 6,7; в) 10,32;
г) 2,11; д) 13,52. 441. а) 8,81; б) 5,95; в) 11,15; г) 6,94. 443. а) $2,16 \times$
 $\times 10^{10}$; б) $5,45 \cdot 10^{-16}$; в) 6,54; г) $1,65 \cdot 10^{-25}$; д) $6,73 \cdot 10^{-2}$; е) $1,13 \cdot 10^6$;
ж) $2,56 \cdot 10^{-2}$; з) $1,4 \cdot 10^5$; и) $6,2 \cdot 10^6$; к) $6 \cdot 10^9$; л) 0,56; м) $3,7 \cdot 10^{-9}$;
н) $3,4 \cdot 10^7$; о) $1,5 \cdot 10^{-11}$; п) 1,1; р) $3,4 \cdot 10^{-2}$; с) $1,5 \cdot 10^{-11}$; т) 3,2;
у) $6,8 \cdot 10^5$; ф) 7200. 448. а) $[H^+] = [Cl^-] = 0,1$ моль/л; б) $[H^+] =$
 $= [NO_2^-] = 0,02$ моль/л; в) $[H^+] = 0,002$ моль/л; $[SO_4^{2-}] =$
 $= 0,001$ моль/л; г) $[K^+] = [OH^-] = 0,3$ моль/л; д) $[Fe^{2+}] = 0,01$ моль/л;
 $[Cl^-] = 0,02$ моль/л; е) $[K^+] = 0,03$ моль/л; $[SO_4^{2-}] = 0,015$ моль/л;
ж) $[Fe^{2+}] = 0,2$ моль/л; $[Cl^-] = 0,6$ моль/л; з) $[Ca^{2+}] = 0,07$ моль/л;
 $[NO_3^-] = 0,14$ моль/л; и) $[Cr^{3+}] = 0,1$ моль/л; $[SO_4^{2-}] = 0,15$ моль/л;
к) $[Fe^{2+}] = 0,03$ моль/л; $[ClO_4^-] = 0,09$ моль/л; л) $[K^+] = 0,36$ моль/л;
 $[PO_4^{3-}] = 0,12$ моль/л; м) $[K^+] = 0,7$ моль/л; $[CrO_4^{2-}] = 0,36$ моль/л;
н) $[K^+] = 0,1$ моль/л; $[MnO_4^-] = 0,1$ моль/л; о) $[Cr^{3+}] = 0,17$ моль/л;

$[NO_3^-] = 0,51$ моль/л; п) $[NH_4^+] = 1,2$ моль/л; $[NO_3^-] = 1,2$ моль/л;
р) $[K^+] = 0,4$ моль/л; $[HPO_4^{2-}] = 0,2$ моль/л; с) $[K^+] = 0,1$ моль/л;
 $[Cr^{3+}] = 0,1$ моль/л; $[SO_4^{2-}] = 0,2$ моль/л; т) $[K^+] = [H^+] = [SO_4^{2-}] =$
 $= 0,001$ моль/л; у) $[K^+] = 0,03$ моль/л; $[HS^-] = 0,03$ моль/л;
ф) $[NH_4^+] = 0,48$ моль/л; $[SO_4^{2-}] = 0,24$ моль/л. 447. а) 0,02 моль;
б) $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль; в) 0,03 моль; г) 0,01 моль; д) 0,04 моль.
448. а) 10,03 г; б) 0,5 г; в) 9,2 г; г) 0,51 г. 449. $a_{K^+} = a_{Al^{3+}} = 10^{-5}$;
 $a_{SO_4^{2-}} = 2 \cdot 10^{-5}$. 450. $a_{SO_4^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$; $c_{Al_2(SO_4)_3} = 5,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.
451. а) $5 \cdot 10^{-2}$; $a_{Ag^+} = a_{NO_3^-} = 4,2 \cdot 10^{-2}$; б) 0,005; $a_{Ca^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} =$
 $= 0,00093$; в) 0,0075; $a_{Mg^{2+}} = 0,0018$; $a_{Cl^-} = 0,0046$. 452. $7,5 \cdot 10^{-4}$.
453. 0,1; $a_{Al^{3+}} = 0,00158$; $a_{Cl^-} = 0,024$; $a_{Mg^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0,0044$.
После разбавления: 0,05; $a_{Al^{3+}} = 0,00104$; $a_{Cl^-} = 0,0126$; $a_{Mg^{2+}} =$
 $= a_{SO_4^{2-}} = 0,0025$. 454. $a_{Ca^{2+}} = 0,021$; $a_{NO_3^-} = 0,08$. 455. $a_{Al^{3+}} =$
 $= 0,00158$; $a_{Cl^-} = 0,057$. 456. 0,21; $a_{Na^+} = 0,11$; $a_{SO_4^{2-}} = 0,029$.
457. 0,33; $a_{Fe^{2+}} = 0,096$; $a_{H^+} = 0,016$; $a_{SO_4^{2-}} = 0,03$. 458. 0,25; $a_{Na^+} =$
 $= 0,16$; $a_{CO_3^{2-}} = 0,021$. 459. $a_{H^+} = 0,00131$; $[H^+] = 0,00161$ моль/л.
460. а) 2,04; б) 2,33; в) 2,63. 461. а) 0,029; б) 0,00104; в) $2,03 \cdot 10^{-4}$.
462. а) 12,91; б) 13,2; в) 11,5. 463. а) $1,04 \cdot 10^{-2}$; б) $2,03 \cdot 10^{-4}$;
в) $5,14 \cdot 10^{-4}$. 464. $1,8 \cdot 10^{-5}$. 465. $7,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $1,23 \cdot 10^{-4}$ г.
466. 0,174 моль/л; 0,044 моль/л. 467. 9,6%; 0,0048 моль/л. 468. В 3,2 ра-
за или меньше. 469. 0,668 моль/л. 470. 0,0017 моль/л; 0,01.
471. 1,84%. 472. а) 0,2; 0,2 моль/л; б) 0,35; 0,35 моль/л; в) 0,1;
0,1 моль/л; г) 0,32; 0,32 моль/л. 473. а) 4,8%; 0,0143 моль/л; б) 23%;
0,0023 моль/л. 474. В 700 раз. 475. $[H^+] = [HCO_3^-] = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 $[CO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-11}$ моль/л. 476. $[H^+] = [HSe^-] = 0,0095$ моль/л;
 $[Se^{2-}] = 10^{-11}$ моль/л. 477. а) $[H^+] = [HSeO_3^-] = 0,038$ моль/л;
 $[SeO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л; б) $[H^+] = [HSeO_3^-] = 0,014$ моль/л;
 $[SeO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л. 478. а) $[H^+] = [H_2AlO_4^-] = 0,077$ моль/л;
 $[HAlO_4^{2-}] = 10^{-7}$ моль/л; $[AlO_4^{3-}] = 3,9 \cdot 10^{-12}$ моль/л; б) $[H^+] =$
 $= [H_2AlO_4^-] = 0,04$ моль/л; $[HAlO_4^{2-}] = 10^{-7}$ моль/л; $[AlO_4^{3-}] =$
 $= 7,6 \cdot 10^{-12}$ моль/л. 479. $[HSe^-] = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[Se^{2-}] = 1,3 \times$
 $\times 10^{-14}$ моль/л. 480. $[H_2PO_4^-] = 0,0076$ моль/л; $[HPO_4^{2-}] = 4,7 \times$
 $\times 10^{-10}$ моль/л; $[PO_4^{3-}] = 2,1 \cdot 10^{-23}$ моль/л. 481. $8,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.
482. $3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 483. 0,0075; 0,0028 моль/л; $1,7 \cdot 10^{-4}$; $5,2 \times$

$\times 10^{-2}$ моль/л. 484. $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 10^{-10} моль/л. 485. 0,008 моль/л; 0,084 моль/л; $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 486. 0,03 моль/л; $1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $6,3 \cdot 10^{-20}$ моль/л. 487. 0,1 моль; 488. 4,9 г. 489. $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 0,0021. 490. 5,1. 491. 3,7. 492. 11,02. 494. 10,06. 495. 4,76. 496. 9,42. 498. $3,6 \cdot 10^{-11}$; $2,4 \cdot 10^{-5}$; $8,4 \cdot 10^{-7}$; 0,0014; 10,2. 500. $5,6 \cdot 10^{-10}$; $7,5 \cdot 10^{-5}$; 5,1. 501. 8,1; $1,2 \cdot 10^{-5}$. 502. 7; 0,0057. 503. $6,3 \cdot 10^{-5}$. 504. 6,5; 0,0018. 505. 7,42; $5,4 \cdot 10^{-5}$. 506. 8,2; $9,9 \cdot 10^{-6}$. 507. 9,2; 43,5%. 509. $2,1 \cdot 10^{-4}$; 0,046; 11,7. 510. 0,022; а) pH = 13,3; $\lambda = 0,993$; б) pH = 12,6; $\lambda = 0,98$. 511. $1,6 \cdot 10^{-7}$; 0,0013; 10,1. 512. 11,8; 0,051. 513. 12,4; 0,29. 516. 5,1; $2,9 \cdot 10^{-5}$. 517. 2,04; 0,45 (45%). 518. 2; 26%. 519. 2,5; 3,3%. 527. pH = 9,3; по бульфид-ионам $\lambda = 1$, по ионам аммония $\lambda = 0,5$. 528. pH = 8,1; по гидрофосфат-ионам $\lambda = 12,2\%$; по ионам аммония $\lambda = 6,1\%$. 530. 9. 531. 4,7. 532. 9,8. 533. 0,062 моль. 534. 0,138 моль. 535. $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 536. $2,4 \cdot 10^{-5}$. 537. $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 538. $9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л; $2,1 \times 10^{-6}$ г/л. 539. 0,0015 моль; 1,6 г. 540. а) 0,96 л; б) 990 л. 541. $2,2 \times 10^{-5}$. 542. 1,34; 467. 543. $6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 544. $1,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л. 545. $4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 0,002 г/л; 218 л. 546. 0,0014 г. 547. $1,1 \cdot 10^{-9}$. 548. 10 л. 549. 144 л. 550. а) $3,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $4,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л; б) $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $2,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в) $2,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л; $1,8 \times 10^{-6}$ моль/л. 551. а) $1,7 \cdot 10^{-4}$; $7,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в 2,4 раза; б) 10^{-4} моль/л; $8,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в 1,6 раза; в) $3,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $8,9 \times 10^{-9}$ моль/л; в 3,5 раза. 552. Нет; $4,4 \cdot 10^{-4} < 7,1 \cdot 10^{-4}$. 557. $[\text{HCO}] = 3,35 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{ClO}] = 0,0197$ моль/л. 558. $[\text{H}_2\text{S}] = 0,0011$ моль/л; $[\text{HS}] = 0,009$ моль/л; $[\text{S}^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 559. $[\text{H}_2\text{PO}_4] = 3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{H}_2\text{PO}_4] = 0,03$ моль/л; $[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{PO}_4^{3-}] = 8,1 \cdot 10^{-12}$ моль/л. 560. $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,3 \times 10^{-4}$ моль/л; $[\text{HCO}_3] = 0,093$ моль/л; $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,0011$ моль/л. 561. $[\text{S}^{2-}] = 9,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $[\text{HS}] = 0,0407$ моль/л; $[\text{H}_2\text{S}] = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 562. $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,14 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,26$ моль/л; $[\text{H}_2\text{PO}_4] = 0,043$ моль/л. 574. 8,32. 575. 5,34. 576. 7,36. 577. 1,9. 578. 12,5. 579. $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 1,3 раза. 580. $1,3 \times 10^{-4}$ моль/л; 9,94. 581. $1,4 \cdot 10^{-5}$; 2,1; 43 раза. 582. $5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2,2. 583. $6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 4,2 раза. 584. $2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 9,4.

585. 10^{-4} моль/л; $1,4 \cdot 10^{-5}$ раз. 586. $6,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л; 5,1. 587. 9,3; $2,7 \times 10^{-5}$ моль/л. 588. 0,022 моль/л; 5,8. 589. 0,00713 моль/л. 590. 0,0071 моль/л. 591. 0,00142 моль/л. 592. 1,11 г/л. 593. $5,3 \cdot 10^{-5}$. 594. $2,1 \cdot 10^{-20}$.

Раздел 9

609. а) 20,4 а.е.м.; б) 49 а.е.м.; в) 37,2 а.е.м.; г) 63,5 а.е.м. 610. а) 79,1 а.е.м.; б) 115,9 а.е.м.; в) 94,8 а.е.м.; г) 41 а.е.м. 611. 31,6 а.е.м.; 52,7 а.е.м.; 158 а.е.м.; 0,2 моль; 0,12 моль; 0,04 моль. 612. а) 0,5 моль; б) 0,12 моль; в) 0,64 моль. 613. а) 0,08 моль; б) 0,121 моль. 614. а) 0,037 моль; б) 0,45 моль. 615. а) 2 н; б) 1 н. 616. 3,28 н. 617. 2,55 н. 618. 1,55 г. 619. 1,52 г. 620. 893 мл. 621. 1,25 л. 622. 637 мл. 623. 40 мл. 624. 0,115 г. 625. 803 мл. 626. а) можно; б) нельзя; в) в щелочной. 627. а) можно; б) можно; в) нельзя; г) можно. 628. H_2SeO_3 — окислитель. 629. а) можно; б) можно. 630. CF ; $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\circ} > E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ}$. 631. Нельзя. 632. Неустойчивы. 633. HClO . 634. В системе с NaI . 635. а) не может; б) может. 636. Нет. 637. FeSO_4 окисляется, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ восстанавливается. 638. $1,5 \cdot 10^{12}$; $7 \cdot 10^{12}$. 639. $3,2 \cdot 10^{62}$. 640. а) 49; б) $8,3 \cdot 10^{18}$; в системе б). 641. а) $2 \cdot 10^{21}$; б) $5,9 \cdot 10^7$; меньше в системе а). 642. 1) 4,7; нет; 2) 0,2; 3) -0,11 В; влево. 643. $[\text{MnO}_4^-] = 0,0064$ моль/л; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,036$ моль/л; $[\text{Pb}^{2+}] = 0,016$ моль/л; $[\text{H}^+] = 0,99$ моль/л. 644. $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{I}_2] = 0,00242$ моль/л; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,098$ моль/л. 645. $[\text{Br}_2] = 0,025$ моль/л. 646. а) -0,499 В; б) -0,14 В; в) -0,79 В; г) 0,67 В. 647. 0,0204. 648. 0,21. 649. 0,46. 650. 0,313 В. 651. а) -118 мВ; б) -136 мВ; в) -178 мВ. 652. а) -170 мВ; -164 мВ; б) -651 мВ; в) -710 мВ. 653. 10^{-4} . 654. Уменьшится в 49 раз. 655. а) 3,4; б) 7,2; в) 3,1; г) 7,0. 656. $3,3 \cdot 10^{12}$. 657. 0,324 В; $3,1 \cdot 10^{-14}$. 658. -0,165 В; увеличить в 611 раз. 659. а) 0,96 В; б) 0,63 В; в) 0,78 В. 660. а) (+), 0,78 В; б) (-), 0,32 В; в) (-), 0,13 В. 661. $2,5 \cdot 10^4$; нет. 662. а) 0,6 В; б) 1,19 В. 663. 1,50 В. 664. а) 0,59 В; б) 0,37 В. 665. 24 мВ. 666. а) 0,188 В; б) 0,677 В. 667. 0,948 г. 668. 8 мин. 669. 17,37 а.е.м. 670. 3,33 мин. 671. 1,1 А. 672. 2,57 А. 673. 0,124 н. 674. 32,2 мин.

675. 23,2 А. 676. 86 ч. 677. 49,3 А. 678. 52,3 ч. 679. 47,4 мин. 680. 8 д. 4.
681. 1,37 л. 682. а) 8,97 г; б) 3,67 г; в) 2,33 г; г) 3,49 г. 683. 97,2%.
684. 17,9 г. 685. 0,5 л. 686. 95,4%. 687. 1,25 моль/л. 688. 2,94 г.

Раздел 10

706. а) тетраэдр; б) октаэдр; в) линейный; г) плоский квадрат.
707. а) тетраэдр; sp^3 -гибри.; б) тетраэдр; sp^3 -гибри.; в) тетраэдр;
 sp^3 -гибри.; г) плоский квадрат; dsp^2 -гибри.; д) плоский квадрат;
 dsp^2 -гибри.; е) тетраэдр; sp^3 -гибри.; ж) плоский квадрат; dsp^2 -гибри.;
з) тетраэдр; sp^3 -гибри. 708. а) линейный, sp -гибри.; б) плоский тре-
угольник; sp^2 -гибри.; в) тетраэдр; sp^3 -гибри. 709. Все октаэдры;
 sp^3d^2 -гибридные орбитали. 710. $7,8 \cdot 10^{-15}$ моль/л. 711. $7,1 \times$
 $\times 10^{-15}$ моль/л. 712. $3,7 \cdot 10^{-11}$ г/л. 713. $7,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л; 1,46 г.
714. $2,8 \cdot 10^{-19}$ моль/л. 715. Более 0,031 моль/л. 716. а) нет; б) да.
717. Более $2 \cdot 10^{-13}$ моль/л. 718. Более 0,8 моль/л. 719. Да.
720. Нет. Да. 721. $1,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л. 722. 0,011 моль/л. 723. $[Zn^{2+}] =$
 $= 5 \cdot 10^{-21}$ моль/л; $c_{Zn^{2+}} = 9,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л. 724. $2,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л.
725. а) $1,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л; б) $1,1 \cdot 10^{-8}$ моль/л; в) $5,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л;
г) $9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; д) $1,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л; е) $1,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л;
ж) $5,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л; з) $1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. 726. 0,002 моль/л.
727. а) 0,0262 моль/л; б) 0,0088 моль/л. 728. 0,25 моль/л. 729. $5,8 \times$
 $\times 10^{-6}$ моль/л. 732. а) да; б) нет; в) да; г) нет; д) да; е) да; ж) да; з) да;
и) да; к) нет; л) да; м) да.

Раздел 12

777. $p_{H_2O} = 1,21$ кПа; $[H_2O] = 8,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. 778. $5,5 \cdot 10^{-38}$ Па.
779. 2400 А · ч; 0,5 м³. 780. $\sim 10^4$ А. 781. 26 мин. 782. 76,5 мл; 6,85 л;
0,612 н. 783. 72 л; 84,6 г. 784. 18,9. 785. 1,2 кг; 1,08 м³. 786. 6,9.
787. 29,6%. 788. 111,1 л. 789. 40% H₂, 60% O₂. 794. 8,77 г.
797. 92,8%. 798. 4,78 л. 799. 29,3%; 121,1 кг; 327 кг. 800. 256 м³;
0,883 т. 801. 5,52 м³; 422 м³ NH₃; 211 м³ CO₂. 808. 46%. 811. 17,8%.
812. 255 кг; 491 кг. 813. 0,1 М ж. 0,1 н. 814. 586 кг; 985 кг.
823. $1,3 \cdot 10^{-4}$; $1,34 \cdot 10^{-5}$; $9,1 \cdot 10^{-9}$; $5 \cdot 10^{-17}$ моль/л. 842. 1575 кг.
843. 25 л; 1 л. 844. $3,2 \cdot 10^{-5}$; 845. 24,6 н. 32,5%. 846. 30,9%.

848. 225 кг; 376 кг. 850. 0,625 л. 858. 1,3 л. 869. 649 кг; 967 л.
878. 745 кг; 391 л; 8840 л. 877. 9,5 т; 52 ч. 878. 1,69 т; 0,44 т; 880. $5,2 \times$
 $\times 10^{-6}$. 891. Нет; да. 904. 4440 м³; 5880 м³; 34,7% CO; 4390 кДж/м³.
905. 50% CO; 50% H₂; 11 700 кДж. 906. 42,2% CO; 25% H₂; 32,6% N₂;
8025 кДж/м³. 907. 17,8% H₂; 40,1% CO; 42,1% N₂; 6980 кДж/м³.
908. 2,19 м³; 2,25 м³; 20,9% CO₂; 79,1% N₂. 909. 58,7 м³; 6425 м³;
10,4% CO₂; 17,4% CO; 72,2% N₂. 912. 40,3 т; 64,7 т. 913. 54,9 кг.
914. 1066 м³; 1296 м³; 34,7% CO₂; 65,3% N₂. 915. 63,4%.
916. 5,3 мл. 917. 0,08%. 922. 784 кг. 924. 224 и 448 м³. 925. 20% C;
6,66% H; 46,7% N. 928. 8,6 кг; 56,7 л. 929. 222, 209 и 753 кг.
956. 197 и 150 г. 957. 56%. 958. 168 м³; 480 кг. 959. 2,12 г. 960. а) 0,5
и 1,5 л; б) 203,4 и 610,2 л. 961. 4,7 кг. 962. 3230 м³. 963. 7 т. 964. 595
и 100 м³. 965. 33 600 м³; 153 т. 966. 98 и 95,4%. 967. 0,578 л.
968. а) 23,1%; б) 26,4%. 969. 12,1 кг. 970. 1,76 т. 971. 0,1 моль/л.
975. $5 \cdot 10^{-7}$; $1,6 \cdot 10^{-2}$; $3,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $5 \cdot 10^{-10}$; $7 \cdot 10^{-5}$;
 $2 \cdot 10^{-8}$. 984. 9 г; 2,1 л. 985. 125 мл. 986. 0,2 г NO₂. 987. 183 г;
345 мл; 58,9 л. 988. 0,86. 989. 20 мл. 993. 7,2; 3,62 и 1,21 т. 994. P₂
и P₄. 995. 539 000 кДж. 1003. 42,2%. 1004. 3:1. 1010. 0,22 и 0,78 т.
1025. 83,6 г. 1026. 1,46 г; 7,32%; $1,34 \cdot 10^{18}$. 1027. 2,24%;
10,112 л. 1028. 0,9 г. 1029. 3333 м³. 1030. -290 кДж. 1031. 53,3 л.
1032. 0,59. 1033. 188 мл. 1034. 1,075. 1035. 10%. 1036. 179 кг
BaO₃; 519 кг H₂SO₄. 1037. 22,4 и 24,64 л. 1038. 5%. 1039. 50 г.
1040. 0,05 М; 22,4 мл. 1042. 373 г. 1043. 46,6 и 23,3 м³.
1044. 2445 м³; 666 кг; 373 м³. 1045. 5648 кДж/кг. 1046. 4420 м³.
1047. 57 м³. 1048. 9,92 л. 1049. 2,17 л. 1050. 0,05%. 1051. 0,1 н.
1052. 3,42 т. 1053. 17 мл; 3,52 л. 1054. 1,35 л. 1055. 0,5%. 1056. 12,8%.
1057. 18,6 и 23,8%. 1058. 133 г. 1059. 29,3%. 1060. 31,4 мл.
1061. 53,2 мл. 1062. 7%. 1063. а) 17 800 м³; 735 л; б) 48 000 м³;
890 л. 1064. 2,5 т; 3,55 т; 16 000 м³; 4,3 т. 1065. 327 кг; 224 м³;
1,9 м³. 1066. 12,4 г. 1067. 3,56 л. 1068. 87,1%; 1067 кг.
1069. 50%. 1070. 83,8 и 9,1%. 1071. 97,5%. 1072. 1,17 г. 1073. 40 мл.
1085. а) второе; б) первое. 1091. 1,92 т; 1,06 т, 0,49 т. 1095. 80%.
1104. 35,7 т. 1105. 1,7 т. 1106. 2500 т. 1107. 4 т. 1108. 61,2 м³.
1109. $5 \cdot 10^5$ А · ч; 200 м³ H₂ и Cl₂. 1110. 91,5%. 1111. 11,5 м³.
1112. 279 л. 1113. 62,3 мл; 5,6 л. 1114. 151 л; 2,71 л. 1115. 37,6 г.

1118. 51,1 г. 1117. 122 мл. 1118. 29 г; 342 кг. 1119. 352 м²; 1,06 т.
 1120. 243 кг; 34 м³. 1121. 59 м 284 кг. 1122. 1470 кг; 427 л.
 1123. 30,6 ч. 1124. 68,1 м 340 м³. 1125. 0,1 м. 1126. 4,9 г; 18 мл.
 1127. 5,55%. 1128. 832 г. 1129. 115 г. 1130. 2 кг; 1,36 л. 1131. 68,5%.
 1132. 18,3 мл; 4 г. 1133. 16,7 мл. 1134. 27,7 г. 1135. 2,17; 1,71 и
 0,78 т. 1136. 118 кг; 16,1 ч. 1137. 1,33 г. 1147. Нет. 1148. Нет; да.
 1157. 6,36 м³. 1167. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. 1174. 242 мл; 60 мл; 265 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММИРУЕМОЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

С точки зрения математики расчет равновесных концентраций состоит в нахождении корней нелинейных или трансцендентных уравнений. Особенностью химических задач является то, что физический смысл имеют только положительные корни, причем обычно (если в уравнении нет членов, содержащих квадраты разностей) каждое неизвестное в области положительных чисел имеет по одному значению.

Решение уравнений высокой степени и систем уравнений представляет собой трудоемкую задачу с большим числом арифметических действий. Только программируемая вычислительная техника сделала решение химических задач практически доступным. Применяя программируемые микрокалькуляторы или современные программы типа Mathcad, Matlab и т. п., можно считать, что если уравнение для расчета, на основе химических уравнений и материальных балансов, выведено, то задача решена — математическое решение можно предоставить вычислительной технике. В настоящем учебном пособии для математического решения уравнений описано применение микрокалькуляторов типа МК 61 (из таких микрокалькуляторов несомненным преимуществом обладает МК 52, который позволяет хранить набранные программы и после выключения прибора) и программы Mathcad. Для применения программируемых микрокалькуляторов (или иных вычислительных устройств с алгоритмическими языками) необходимо составить или иметь общую программу решения уравнений, к которой каждый раз добавлять подпрограммы, учитывающие конкретные уравнения решаемой задачи. Описанная в настоящем пособии общая программа решения уравнений с одним неизвестным использует метод десятичного приближения, в котором не нужно, как правило, выбирать начальное приближение неизвестного (оно создается программой) и необходимая точность расчета задается числом значащих цифр. Недостатками программируемых микрокалькуляторов является их маломощность, обусловленная сравнительно небольшим (порядка 100) числом шагов программы, и большая длительность — до нескольких минут — вычислений.

Для решения уравнений с помощью программы Mathcad нужно ввести с клавиатуры константы и расчетное уравнение и найти с помощью графика достаточно хорошее приближение для итерационной процедуры решения.

1. Расчетные процедуры

Рассмотрим решение сравнительно простой задачи расчета концентрации раствора азотной кислоты по величине замеренного рН, равного 1 (задача, обратная той, которая описана на стр. 164).

Введем обозначения: a_{H^+} — активность ионов водорода; f_{H^+} — коэффициент активности ионов водорода; c — концентрация азотной кислоты; δ — относительная погрешность расчета.

Расчетные формулы:

$$a_{H^+} = 10^{-pH}, \quad (1)$$

$$f_{H^+} = 10^{\frac{0,511 \sqrt{c}}{1 + 1,5 \sqrt{c}}} \quad (2)$$

[см. формулу (8.11)];

$$c = \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}}, \quad (3)$$

$$\delta_i = \left| \frac{c_{i+1} - c_i}{c_{i+1}} \right| \quad (4)$$

В случае применения программируемого микрокалькулятора расчет организуется так.

Перед составлением программы полезно выписать в столбик все регистры памяти. Слева от столбика можно записать величины, которые должен вводить оператор, а справа — величины, которые вводятся автоматически в процессе выполнения программы. Программа имеет следующий вид.

00	/-/	20	F 10 ^x	П0
01	F 10 ^x	21	Π → xα	П1
02	x → П α	22	↔	П2
03	x → П ε	23	+	П3
04	Π → xε	24	Π → xε	П4
05	δ	25	↔	П5
06	+	26	x → П ε	П6
07	Π → xδ	27	-	П7
08	Π → xε	28	Π → xε	П8
09	F √	29	+	П9
10	×	30	K x	Па а _H
11	F Вх	31	Π → xδ 0,511	Пб
12—14	1,5	32	-	Пс

15	×	33	F x < 0	δ	Пд
16	1	34	04		Пе с ₁
17	+	35	Π → xε		
18	+	36	C/Π		
19	-				

После введения рН рассчитывается активность ионов H⁺ по формуле (1) — шаги 00—01, а_H записывается в регистр Па и, как первая приближенная величина концентрации, в П ε (шаги 02—03). Далее (шаги 04—20) следует программа расчета коэффициента активности по формуле (2). С помощью коэффициента активности рассчитывается очередная величина концентрации (шаги 21—23), которая затем заносится в регистр памяти П ε и рассчитывается абсолютное, а затем относительное отличие от предыдущего расчета (шаги 24—30). Если это отличие больше, чем заданная в регистре П δ величина погрешности, то расчет повторяется с шага 04, а если меньше, то расчет прекращается и на дисплей выводится последняя рассчитанная величина концентрации из регистра П ε (шаги 31—36).

Для расчета по программе набираем число 0,511 и нажатием клавиш x → П, δ заносим это число в регистр памяти П δ. Выбираем относительную точность расчета, например 0,001, и вводим в регистр памяти П δ.

Проверив программу, наберем 1 (рН = 1) и нажатием клавиш В/0, C/Π переведем микрокалькулятор в режим автоматических вычислений. Через 33 с на индикаторе высветится 1,2385919 ~ 01. Так изображается число 1,2385919 · 10⁻¹. Таким образом, если с помощью рН-метра установлено, что рН раствора азотной кислоты равен 1, то концентрация кислоты составляет 0,12 моль/л.

Для решения по программе Mathcad переписываем формулу (3),

заменяя в ней c, аргументом x: $x = \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}}$. Для электролитов типа

азотной кислоты ионная сила раствора численно равна концентрации электролита, поэтому уравнение для решения с помощью программы Mathcad будет иметь вид:

$$f(x) = x - \frac{10^{-pH}}{10^{\frac{0,511 \sqrt{x}}{1 + 1,5 \sqrt{x}}}}$$

В программе Mathcad вводим, как константу, рН = 1 и формулу f. Затем вызываем график, устанавливаем координаты x и f(x) и щелкаем левой клавишей вне поля графика. Выбор начального приближения для итерационного вычисления по про-

грамме Mathcad часто бывает длительным. Но в данном случае на графике с помощью опций ZOOM и TRACE (трассировка) легко получить начальные приближения $x_1 = 0,135$ (или несколько иное). Далее вводим $fx_1 = \cos(f(x_1), x_1)$ и, набрав $fx_1 =$, получим $fx_1 = 0,124$ (моль/л), это концентрация азотной кислоты в растворе с $pH = 1$.

Общая часть программы нахождения единственного положительного корня алгебраического или трансцендентного уравнения.

Эта программа составлена для вычисления $x < 1$ для уравнений типа (8.32), (8.33). Неизвестное по ней находится способом систематического подбора — подкадного приближения. На различных способах численного решения уравнений способ подкадного приближения удобен тем, что он позволяет сравнительно просто задать относительную точность вычисления неизвестного. Это особенно важно для задач с широким диапазоном вычисляемых величин. В задачах по расчету равновесных концентраций неизвестное может иметь величину в пределах 10^{-10} — 10^6 . Рассчитываемый по подпрограмме многочлен получается из уравнений типа (8.32), (8.33) переносом левой части уравнения в правую или наоборот. Программа построена так, что если проверяемая величина неизвестного больше истинной, то разность между левой и правой (или наоборот) частями уравнения делается меньше нуля.

Текст программы B1.

00	1	24	+	
01	$x \rightarrow Pd$	25	$x \rightarrow Pc$	П0
02	$x \rightarrow Ps$	26	$\Pi \rightarrow xd$	П1
03	/-/	27	$Fx = 0$	П2
04	$x \rightarrow Pe$	28	39	П3
05	ПП	29	$\Pi \rightarrow xc$	П4
06	48	30	$\Pi \rightarrow xc$	П5
07	$Fx < 0$	31	x	П6
08	17	32	$x \rightarrow Pb$	П7
09	1	33	$\Pi \rightarrow xd$	П8
10	$x \rightarrow Pe$	34	$\Pi \rightarrow xc$	П9
11	ПП	35	+	отн. погр. П0
12	48	36	$x \rightarrow Pd$	П0 абс. погр.
13	$x \rightarrow Pe$	37	ВП	Пс Δx_1
14	x	38	11	Пd x_2
15	$Fx < 0$	39	$\Pi \rightarrow xc$	Пe ± 1
16	33	40	$\Pi \rightarrow xd$	
17	$\Pi \rightarrow xd$	41	-	

18	$\Pi \rightarrow xc$	42	$Fx < 0$
19	-	43	33
20	$x \rightarrow Pd$	44	$\Pi \rightarrow xd$
21	$\Pi \rightarrow xc$	45	С/П
22	1	46	ВП
23	0	47	

Шаги 00—02 вводят в регистры П d и П с начальные значения x_1 и Δx_1 , равные 1. Шаги 03—04 вводят в П e -1 для того, чтобы разность между правой и левой частями уравнения умножить на -1, если она окажется больше нуля. Шаги 05—06 обуславливают расчет по уравнению с $x_1 = 1$. Если разность левой и правой части уравнения больше нуля, то x_1 преобразуется в нуль (шаги 17—20), если же разность меньше нуля, то в П e вместо (-1) вводится 1 и вновь производится расчет по уравнению с $x_1 = 1^*$ (шаги 11—12). Умноженная на содержащуюся в П e 1 или (-1) разность сравнивается с нулем: если разность меньше нуля, то x_1 преобразуется в $x_{i+1} = 0$ (шаги 17—20), затем Δx_1 уменьшается в 10 раз (шаги 21—25). Если после этого в регистре П d оказывается 0 (шаг 26), то Δx_1 умножается на относительную точность из П a и полученная абсолютная точность записывается в П b (шаги 29—32). Если регистр П e содержит не нуль, то величина Δx_1 сравнивается с абсолютной погрешностью (шаги 39—41), и если эта разность равна или больше нуля (шаги 42—43), то к величине x_1 прибавляется Δx_1 и производится новый расчет (шаги 33—38); если же разность меньше нуля, то расчет считается законченным, на индикатор выводится x_1 (шаг 44) и расчет прекращается (шаг 45—С/П). Шаги 46 и 47 (ВП и адрес) зарезервированы для организации дополнительных расчетов с найденным значением неизвестного. В адрес ставится номер шага после программы расчета уравнения: для подпрограммы B1.1 — число 92.

С шага 48 записывается подпрограммы расчета по уравнению.

Решение уравнений, содержащих неизвестное в разностях, [например (5.7); (9.6)], с помощью программы B1 может быть выполнено не всегда. Для подобных уравнений начальную величину x_1 следует выбирать так, чтобы минимальные величины разностей, содержащих x_1 , были равны нулю. Так, для решения задачи по уравнению (5.9) начальную величину x_1 выбираем равной 0,1.

* Второй раз производить расчет по уравнению с тем же $x_1 = 1$ не рационально. Избавить этого можно было бы, включив в программу шаг 11: ВП и 12:19. Но это удлинит общую программу на два шага. Программа экономит шаги за счет потери времени при расчетах.

Чтобы можно было задавать начальные величины x_i , в программе следует изменить первые три шага. Назовем такую программу МВ1.

МВ1. Начальные шаги программы

00 $x \rightarrow \Pi d$

01 $x \rightarrow \Pi c$

02 1

Далее так же, как в программе В1.

В1.1. Подпрограмма для расчета концентрации ионов водорода в смеси кислоты H_2A (концентрация кислоты c_{H_2A}) и соли Me_2B (концентрация соли c_{Me_2B}).

Расчетные уравнения:

$$[HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] = [HB^-] + 2[H_2B] + [H^+];$$

$$c_{H_2A} \frac{K_{1H_2A}[H^+] + 2K_1K_{2H_2A}}{[H^+]^2 + K_{1H_2A}[H^+] + K_1K_{2H_2A}} + \frac{10^{-14}}{[H^+]} =$$

$$= c_{Me_2B} \frac{K_{1H_2B}[H^+] + 2[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{1H_2B}[H^+] + K_1K_{2H_2B}} + [H^+]. \quad (5)$$

Текст подпрограммы В1.1.

46 ВП	68 $\Pi \rightarrow xd$		
47 92	69 $\Pi \rightarrow x1$	10^{-14}	Π0
48 $\Pi \rightarrow x6$	70 $\times$	K_{1H_2A}	Π1
49 $\Pi \rightarrow xd$	71 $x \rightarrow \Pi7$	$K_1K_{1H_2B}$	Π2
50 $\Pi \rightarrow x3$	72 $\Pi \rightarrow x9$	K_{1H_2B}	Π3
51 $\times$	73 $+$	$K_1K_{2H_2B}$	Π4
52 $x \rightarrow \Pi7$	74 $\Pi \rightarrow x2$	c_{H_2A}	Π5
53 $\Pi \rightarrow xd$	75 $+$	c_{Me_2B}	Π6
54 $F x^2$	76 $+$		Π7 $K_1[H^+]$

55 $x \rightarrow \Pi9$	77 $x \rightarrow \Pi9$	Π8 $c_{Me_2B}/3H1^*$
56 $+$	78 $\Pi \rightarrow x2$	Π9 $c_{H_2A}/3H2^{**}$
57 $\Pi \rightarrow x4$	79 2	отн. погр. Π a
58 $+$	80 $\times$	Π b abs. погр.
59 $+$	81 $\Pi \rightarrow x7$	Π c Δx _i
60 $x \rightarrow \Pi8$	82 $+$	Π d x _i
61 $\Pi \rightarrow x9$	83 $\times$	Π e ±1
62 2	84 $-$	
63 $\times$	85 $\Pi \rightarrow x0$	
64 $\Pi \rightarrow x7$	86 $\Pi \rightarrow xd$	
65 $+$	87 $+$	
66 $\times$	88 $-$	
67 $\Pi \rightarrow x5$	89 $\Pi \rightarrow xd$	
90 $+$	97 $\Pi \rightarrow x9$	
91 В/0	98 $\times$	
92 $F x^2$	99 С/Π	
93 $\Pi \rightarrow x9$	-0 $\Pi \rightarrow x2$	
94 $\times$	-1 $\Pi \rightarrow x9$	
95 С/Π	-2 $\times$	
96 $\Pi \rightarrow x7$	-3 С/Π	

II. СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

1. Фундаментальные физические и физико-химические постоянные

Атомная единица массы а.е.м., $m_a = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг

Масса покоя нейтрона $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ кг

Масса покоя протона $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27}$ кг

Масса покоя электрона $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг

Молярный объем идеального газа:

при нормальных физических условиях $V_M = 2,241 \cdot 10^{-2}$ м³/моль = 22,4 л/моль

при стандартных условиях $V_M = 2,447 \cdot 10^{-2}$ м³/моль = 24,5 л/моль

* 3H1 — знаменатель дроби, находящейся в правой части равенства (5).

** 3H2 — знаменатель дроби, находящейся в левой части равенства (5).

Постоянная Планка $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с

Постоянная Фарадея $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль

Боровский радиус (бор) $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11}$ м

Скорость света $c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с

Стандартная температура 298,15 К (25 °С)

Стандартное давление $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм)

Молярная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(К · моль)

Число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ (формульных единиц)

Электрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл/(В · м)

Элементарный электрический заряд $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл

Нормальные физические условия:

273,15 К (0 °С), 101,3 кПа (760 мм рт. ст., 1033 кг/см², 10,86 м вод. ст., 1 атм)

Стандартные условия:

298,15 К (25 °С), 101,3 кПа (760 мм рт. ст., 1033 кг/см², 10,33 м вод. ст., 1 атм)

2. Плотность простых веществ, г/см³

Вещество	ρ , г/см ³	Вещество	ρ , г/см ³	Вещество	ρ , г/см ³
Ag	10,5	Cr	7,19	Sn	7,30
Al	2,7	Cu	8,96	Sr	2,63
Au	19,32	Fe	7,87	Ti	4,51
Ca	1,54	Ni	8,90	Tl	11,85
Co	8,84	Sc	3,0		

3. Соотношение между единицами энергии

	Дж	кал	эВ
Дж	1	0,24	$6,24 \cdot 10^{18}$
кал	4,18	1	$2,62 \cdot 10^{19}$
эВ	$1,60 \cdot 10^{-19}$	$3,82 \cdot 10^{-20}$	1

* Обозначения "рт. ст." — ртутного столба, "вод. ст." — водяного столба

4. Относительные электроотрицательности некоторых атомов (по Полингу)

I	II	III	IV	V	VI	VII
H 2,1	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Li 1	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
Na 0,9	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,6	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
K 0,8	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,6			
Cs 0,7	Ba 0,9	In 1,5	Sn 1,7			

5. Потенциалы ионизации (ПИ) и сродство к электрону (СЭ) атомов некоторых элементов

Элемент	ПИ ₁ , эВ	ПИ ₂ , эВ	СЭ, эВ	Элемент	ПИ ₁ , эВ	ПИ ₂ , эВ	СЭ, эВ
H	13,6		+0,8	S	10,4	23,4	2,1
He	24,6	54,4	-0,2	Cl	13,0	23,8	3,6
Li	5,4	75,6	+0,6	Ar	15,8	27,6	-0,4
Be	9,3	18,2	-0,2	K	4,3	31,8	0,5
B	8,3	25,2	+0,3	Ca	6,1	11,9	-1,9
C	11,3	24,4	+1,8	Ga	6,0	20,5	0,4
N	14,5	29,6	-0,2	Ge	7,9	15,9	1,7
O	13,6	35,1	1,5	As	9,8	18,6	0,6
F	17,4	35,0	3,5	Se	9,8	21,2	2,0
Ne	21,6	41,1	-0,6	Br	11,8	21,8	3,4
Na	5,1	47,3	0,3	Kr	14,0	24,4	-0,4
Mg	7,7	15,0	-0,2	I	10,5	19,1	3,1
Al	6,0	18,8	0,5	Cs	3,9	25,1	0,4
Si	8,2	16,3	1,3	Ba	5,2	10,0	-0,5
P	10,5	19,7	0,8				

6. Длины связей и дипольные моменты μ соединений, D ($1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл · м)

Соединение	$d_{\text{св}}$, пм	μ , D	Соединение	$d_{\text{св}}$, пм	μ , D
BrCl	213,6	0,57	NaCl	236	10,0
BrF	176	1,29	NaI	271	8,5

Продолжение табл.

Соединение	$d_{\text{св.}}$, пм	μ , Д	Соединение	$d_{\text{св.}}$, пм	μ , Д
ClF	163	0,65	NO	115	0,16
HCl	128	1,08	H ₂ O	96	1,86
HBr	141	0,79	$\angle \text{HOH} = 104,5^\circ$		
HI	161	0,42	NH ₃	103	1,46
LiBr	217	8,2	$\angle \text{HNN} = 107^\circ$		
LiF	156	6,6			

7. Стандартные теплоты образования ΔH° , энтропии S° и энергии Гиббса образования ΔG° некоторых веществ

Вещество	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	ΔG° , кДж/моль
Al(т)	0	28	0
Al ₂ O ₃ (т)	-1675	51	-1582
As ₂ O ₃ (т)	-666	117	-588
As ₂ O ₅ (т)	-925	105	-782
B(т)	0	6	0
B(г)	+562	152	+518
B ₂ O ₃ (т)	-1272	54	-1193
BaCO ₃ (т)	-1201	112	-1123
BaCl ₂ (т)	-845	124	-797
Br ₂ (ж)	0	152	0
Br ₂ (г)	+31	245	+3
Br(г)	+112	175	+82
C(графит)	0	6	0

Продолжение табл.

Вещество	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	ΔG° , кДж/моль
C(алмаз)	+2	2	+3
C(г)	+715	158	+670
CH ₄ (г)	-75	186	-51
CO(г)	-110	198	-137
CO ₂ (г)	-393	214	-394
CS ₂ (ж)	+88	151	+64
CS ₂ (г)	+117	238	+67
CaCO ₃ (т)	-1207	88	-1127
CaO(т)	-635	40	-604
Cl ₂	0	223	0
Cl(г)	+122	165	+106
Cl ⁻ (г)	-234	153	-240
Cr(т)	0	24	0
Cr ₂ O ₃ (т)	-1141	81	-1059
Cs ⁺ (г)	+460	170	+428
Cu(т)	0	33	0
CuO(т)	-156	43	-128
F ₂ (г)	0	203	0
F(г)	+79	159	+62
Fe(т)	0	27	0
Fe ₂ O ₃ (т)	-824	87	-742
Fe ₃ O ₄ (т)	-1118	146	-1015

Продолжение табл.

Вещество	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	ΔG° , кДж/моль
FeS ₂ (т)	-174	53	-163
H ₂ (г)	0	131	0
H(г)	218	115	203
HBr(г)	-36	199	-53
HCl(г)	-92	187	-95
HF(г)	-217	174	-273
H ₂ O(ж)	-286	70	-237
H ₂ O(г)	-242	189	-229
H ₂ O ₂ (ж)	-187	110	-120
H ₂ O ₂ (г)	-191	143	-134
H ₂ S(г)	-21	206	-34
H ₂ Se(г)	+30	219	+16
I ₂ (т)	0	116	0
I ₂ (г)	+62	261	+19
I ₂ (ж)	+22	137	+16
I(г)	+107	181	+70
Γ(г)	-195	169	-222
Li(т)	0	29	0
Li ₂ O(т)	-599	38	-562
Mg(т)	0	33	0
MgCO ₃ (т)	-1096	66	-1012
MgO(т)	-601	27	-569

Продолжение табл.

Вещество	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	ΔG° , кДж/моль
Mn(т)	0	32	0
MnO(т)	-385	60	-363
MnO ₂ (т)	-520	53	-465
N ₂ (г)	0	192	0
N(г)	+473	153	+456
N ⁺ (г)	+1883	162	+1857
NH ₃ (г)	-46	192	-16
NO(г)	+91	211	+87
NO ₂ (г)	+33	240	+51
N ₂ O ₄ (г)	+9	304	+98
N ₂ O(г)	+82	220	+104
O ₂ (г)	0	205	0
O(г)	+249	161	+232
O ⁺ (г)	+1569	155	+1547
O ₃ (г)	+143	239	+163
Pb(т)	0	65	0
PbO(т)	-219	66	-189
PbO ₂ (т)	-277	72	-218
S(г)	0	32	0
S ₂ (г)	+128	228	+79
S ₈ (г)	+102	431	+50
SO ₂ (г)	-297	248	-300

Продолжение табл.

Вещество	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG° , кДж/моль
SO ₂ (г)	-396	257	-371
Se(т)	0	42	0
Se(г)	+228	177	+188
Si(т)	0	19	0
SiO ₂ (т)	-906	40	-851
Zn(т)	0	42	0
ZnO(т)	-351	44	-321

8. Сильные электролиты

Соли.

Кислоты — HClO₄, HMnO₄, HCl, HBr, HI, HClO₃, HBrO₃, HNO₃, H₂SO₄, H₂SeO₄.

Основания — гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.

Пояснения. Не все соли являются сильными электролитами. Существуют единицы значительно растворимых солей, которые являются слабыми электролитами, таковы HgCl₂, Hg(CN)₂. Слабыми электролитами являются и те довольно многочисленные соли, которым соответствуют комплексные соединения, например PbI₂, AgCl. Однако в насыщенном растворе, например PbI₂, $[Pb^{2+}] = 6,5 \cdot 10^{-4}$, $a[PbI^+] = 1,54 \cdot 10^{-7}$; $[PbI_2] = 6,9 \cdot 10^{-7}$; $[PbI_3^-] = 1,43 \times 10^{-10}$; $[PbI_4^{2-}] = 7,4 \cdot 10^{-14}$. В насыщенном растворе AgCl $[Ag^+] = 1,3 \cdot 10^{-5}$, $a[AgCl] = 1,7 \cdot 10^{-7}$. В растворе PbI₂ $[Pb^{2+}]$ в 40 раз больше $[PbI^+]$, а в растворе AgCl $[Ag^+]$ в 78 раз больше $[AgCl]$. В приближенных расчетах продуктами неполной диссоциации в растворах малорастворимых солей можно пренебречь.

Кислоты и основания являются сильными электролитами лишь практически. В растворах всегда содержатся молекулы и кислот, и оснований. Особенно это относится к двуосновным кислотам H₂SO₄ и H₂SeO₄, вторые константы которых соответственно равны $1,2 \cdot 10^{-2}$ и $1,3 \cdot 10^{-2}$. Однако соли этих кислот с остатками

слабых многокислотных оснований, как правило, растворимы, а соли с остатками сильных оснований практически не гидролизуются, и обычно не они определяют реакцию среды. Поэтому с практической точки зрения эти кислоты следует отнести к группе сильных электролитов и считать (несколько условно), что они диссоциированы нацело.

9. Константы диссоциации слабых K_a электролитов

Соединение	K _a	pK _a
Кислоты		
Азотистая HNO ₂	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Иодноватая HIO ₂	0,16	0,79
Муравьиная HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая H ₃ AsO ₄	K ₁ $6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
	K ₂ $1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
	K ₃ $3 \cdot 10^{-12}$	11,52
Селенистая H ₂ SeO ₃	K ₁ $2,4 \cdot 10^{-3}$	2,62
	K ₂ $4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
Селеноводородная H ₂ Se	K ₁ $1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
	K ₂ $1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Сернистая H ₂ SO ₃	K ₁ $1,7 \cdot 10^{-2}$	1,76
	K ₂ $6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная H ₂ S	K ₁ $8,9 \cdot 10^{-8}$	7,05
	K ₂ $1,3 \cdot 10^{-13}$	12,90
Угльная H ₂ CO ₃	K ₁ $4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K ₂ $4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32

Продолжение табл.

Соединение	K_a	pK_a
Уксусная CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76
Дихлоруксусная $CHCl_2COOH$	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3
Трихлоруксусная CCl_3COOH	0,2	0,7
Фосфорная H_3PO_4	$K_1 7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
	$K_2 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_3 4,4 \cdot 10^{-13}$	12,36
Дифосфорная $H_4P_2O_7$	$K_1 3 \cdot 10^{-2}$	1,52
	$K_2 4,4 \cdot 10^{-2}$	2,36
	$K_3 2,5 \cdot 10^{-7}$	6,60
	$K_4 5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Фтороводородная HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
Хлористая $HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Циановодородная HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Основания		
Гидроксид аммония NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-6}$	4,76

10. Произведения растворимости солей и гидроксидов

Соединение	ПР	pPR
Ag_3AsO_4	$1,0 \cdot 10^{-23}$	22,0
$AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
Ag_2CO_3	$8,2 \cdot 10^{-13}$	11,09
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,75

Продолжение табл.

Соединение	ПР	pPR
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
$AgIO_3$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	7,52
Ag_3PO_4	$1,8 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag_2S	$6,8 \cdot 10^{-50}$	49,20
$BaCO_3$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
$BaCrO_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
$Ba_3(PO_4)_2$	$6,0 \cdot 10^{-39}$	38,22
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,4
$CaSO_4$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	4,62
$Cd(OH)_2$	$5,9 \cdot 10^{-15}$	14,23
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	26,10
$Cu(OH)_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
$Fe(OH)_2$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,00
$Fe(OH)_3$	$3,2 \cdot 10^{-38}$	37,50
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,80
$PbBr_2$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
$PbCO_3$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,0
$Pb_3(PO_4)_2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$	42,10

Продолжение табл.

Соединение	ПР	рПР
$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,8
$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49
$ZnCO_3$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	10,84
ZnC_2O_4	$2 \cdot 10^{-8}$	7,7
ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,8

11. Отрицательные логарифмы констант неустойчивости комплексных ионов

Ион	pK_1	pK_{1-2}	pK_{1-3}	pK_{1-4}
Аммиачные комплексы				
Ag^+	3,32	7,24		
Cd^{2+}	2,51	4,47	5,57	6,56
Zn^{2+}	2,18	4,43	6,74	8,70
Бромидные комплексы				
Ag^+	4,38	7,34	8,00	8,73
Hg^{2+}	9,05	17,33	19,74	21,0
Pb^{2+}	1,77	1,92	3,30	3,00
Гидроксокомплексы				
Cd^{2+}	4,17	8,33	9,02	8,60
Cu^{2+}	7,00	13,68	17,00	18,50
Fe^{3+}	5,56	9,77		
Fe^{2+}	11,87	21,17	30,67	

Продолжение табл.

Ион	pK_1	pK_{1-2}	pK_{1-3}	pK_{1-4}
Гидроксокомплексы				
Ag^+	2,3	4,00	5,2	
Hg^{2+}	10,3	21,7	21,2	
Pb^{2+}	6,9	10,8	13,3	
Sn^{2+}	11,9	20,6	25,1	
Zn^{2+}	4,4	11,3	13,1	14,7
Иодидные комплексы				
Ag^+	8,13	15,74		
Hg^{2+}	12,87	23,82	27,60	29,83
Pb^{2+}	2,30	3,65	5,44	6,20
Нитритные комплексы				
Ag^+	1,88	2,83		
Тиосульфатные комплексы				
Ag^+	8,82	13,46		
Хлоридные комплексы				
Ag^+	3,04	5,04	5,04	5,30
Hg^{2+}	6,74	13,22	14,07	15,07
Pb^{2+}	1,62	2,44	2,04	1,0
Цианидные комплексы				
Ag^+	?	19,85		
Cd^{2+}	5,18	9,60	13,92	17,11
Cu^{2+}	?	24,0	28,6	30,3
Hg^{2+}	18,0	34,70	38,53	41,51

12. Стандартные электродные потенциалы E° металлов

Электрод.....	Li	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	
$E^\circ, \text{В}.....$	-3,02	-2,84	-2,37	-1,66	-1,19	-0,76	-0,44	
Электрод....	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Sb	Bi
$E^\circ, \text{В}.....$	-0,4	-0,28	-0,23	-0,14	-0,13	0,0	+0,20	+0,23
Электрод....	Cu	Ag	Hg	Pd	Pt	Au		
$E^\circ, \text{В}.....$	+0,34	+0,8	+0,85	+0,99	+1,2	+1,7		

13. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E°

Элемент	Уравнение полуреакции	$E^\circ, \text{В}$
Ag	$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22
	$\text{AgI} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,15
	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2(\text{OH}^-)$	+0,34
Al	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4(\text{OH}^-)$	-2,35
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4(\text{OH}^-)$	-0,71
Au	$\text{Au}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Au}^+$	+1,41
	$\text{AuCl}_4^- + 2e^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$	+0,83
	$\text{AuCl}_2^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	+1,11
	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
Bi	$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	+1,8
Br	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,09
	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2(\text{OH}^-)$	+0,76
Ce	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1,44

Продолжение табл.

Элемент	Уравнение полуреакции	$E^\circ, \text{В}$
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2(\text{OH}^-)$	+0,88
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
	$\text{ClO}_2^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
Co	$\text{Co}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$	+1,84
	$\text{Co}(\text{OH})_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,17
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,42
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,1
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
Cu	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,15
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$	+0,54
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuBr}$	+0,64
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuI}$	+0,86
	$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,52
	$\text{CuCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,14
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3$	-0,01
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,07

Элемент	Уравнение полуреакции	E°, В
F	$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	+3,07
	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2,87
Fe	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
	$Fe(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,56
	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36
Hg	$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,91
	$HgO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	+0,1
I	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,54
	$3I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I_3^-$	+0,52
	$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons I^- + H_2O$	+0,99
	$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons I^- + 2OH^-$	+0,49
Mn	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+1,69
N	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94
	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	+1,00
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96

Элемент	Уравнение полуреакции	E°, В
Ni	$Ni(OH)_2 + e^- \rightleftharpoons Ni(OH) + OH^-$	+0,49
O	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	+0,40
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68
	$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2OH^-$	-0,08
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	+0,88
P	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	-0,28
Pb	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,46
	$Pb(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 3OH^-$	-0,54
Pt	$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,72
Re	$ReO_4^- + 8H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Re^{3+} + 4H_2O$	+0,42
S	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	+0,14
	$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
Se	$Se + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se$	-0,4
	$Se + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$	-0,78
	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	+0,74
	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	+1,15

Продолжение табл.

Элемент	Уравнение полуреакции	$E^{\circ}, \text{В}$
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_3^- + 3\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{Sn}(\text{OH})_3^- + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn} + 3(\text{OH})^-$	-0,91
Te	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te}$	-0,69
	$\text{Te} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Te}^{2-}$	-0,92
Ti	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,1
Tl	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	+1,28
Zn	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22

Предметный указатель

Активность иона, 163

Амфотерные гидроксиды, 17

Амфотерные оксиды, 9

Атомные орбитали, 72

Буферная емкость, 176

Буферные растворы, 175

Валентность, 80

Валентные электроны, 76

Валентный штрих, 85

Внешняя сфера, 263, 272

Внутренняя сфера, 263, 272

Водородный показатель, 153

Восстановитель, 222, 235—237

Газовая постоянная, 28

Гальванические элементы, 253

Геометрическая форма соединения, 88

Геометрические формы соединений

линейная, 89

октаэдр, 90

плоский квадрат, 90

плоский треугольник, 90

тетрагональная пирамида, 90

тетраэдр, 90

тригональная бипирамида, 90

тригональная пирамида, 90

угловая, 89

Гетерогенные равновесия, 201

Гетерогенные системы, 127

Гибридные орбитали, 92

Гидроксильный показатель, 153

Гидролиз солей, 178

Графические формулы, 85

кислот, 16

оксидов, 11

оснований, 14

солей, 22

Дебай, 87

Дипольные моменты, 358

- Длины химических связей, 358
- Доли продуктов диссоциации, 211
- Закон Авогадро, 26
- Бойля—Мариотта, 24
- Вант-Гоффа, 185
- Гей-Люссака, 24
- Генри, 65
- Гесса, 101
- действующих масс, 126
- Рауля, 138
- Фарадея, 258
- Шарля, 24
- Изотонический коэффициент, 143
- Ионная пара, 145
- Ионная сила, 163
- Ионное произведение воды, 152
- Ионно-электронные схемы, 225
- Ионные реакции, 154, 155, 281
- Ион-осадитель, 204
- Кажущаяся степень диссоциации, 144
- Квантовые числа, 74, 75
- Кислотные оксиды, 9
- Кислоты, 14, 149, 199
- дикислоты, 16
- метакислоты, 16
- ортокислоты, 16
- Коллигативные свойства, 184
- Комплексные соединения, 83, 263
- Комплексообразователь, 263
- Константа гидролиза, 178
- Константа скорости, 126
- Константа химического равновесия, 107, 117, 118, 157, 158
- Константы диссоциации, 150, 159, 364
- Константы неустойчивости (нестойкости) общие, 273, 274
- ступенчатые, 273, 367
- Константы равновесия ионных реакций, 157
- Концентрация молярная, 56,
- нормальная, 57, 240
- Координационное число, 263
- Коэффициент абсорбции, 64
- Коэффициент Вант-Гоффа, 143
- Криоскопическая константа, 140
- Лиганды, 263
- Малорастворимые соли, 150
- Массовая доля, 47
- Материальные балансы, 207—210
- Метод валентных связей, 79
- Метод молекулярных орбиталей, 97
- Механизм образования связи донорно-акцепторный, 79, 83
- обменный, 79, 80
- Молекулярная масса, 31, 140
- Молекулярные орбитали, 97
- связывающие, 97
- несвязывающие, 97
- разрыхляющие, 97
- Моль, 26
- Молярная концентрация, 56
- Молярный объем, 26
- Названия кислот, 14—17
- оксидов, 8—9
- оснований, 13
- соединений с водородом, 11
- солей, 20—21
- координационных соединений, 266—268
- Нормальная концентрация, 57
- Обратимые ионные реакции, 155
- Окислитель, 222, 230—235
- Окислительно-восстановительная двойственность, 238
- Окислительно-восстановительный потенциал, 243
- Оксиды, 8—11
- Осмотическое давление, 134
- Основания, 13, 149, 199
- Основные оксиды, 9
- Остатки кислотные, 20;
- основные, 20
- Относительные электроотрицательности, 358
- Парциальное давление газа, 34
- Периодические свойства, 287
- Периодический закон, 287
- Плотнейшая упаковка, 68
- Плотности простых веществ, 357
- Плотность раствора, 52
- Побочные подгруппы, 7
- Порядковый номер, 73
- Порядок реакции, 127
- Потенциал ионизации, 358
- Правило Вант-Гоффа, 130, 135
- Гунда, 77
- Клечковского, 75
- Предельная растворимость, 47
- Принцип Ле Шателье, 131
- Паули, 75
- Произведение растворимости, 150, 205, 365
- Протолитическая теория кислот и оснований, 199
- Равновесные концентрации, 108, 118
- Радиус атома, 68
- Реакции нейтрализации, 197
- диспропорционирования, 239
- Реакция среды, 178
- Свободная энергия Гиббса, 112—114

Система Штома, 5
 Систематические названия, 15
 Скорость реакции, 125
 Соединения с водородом, 11
 Солевой эффект, 166, 205
 Соли, 19
 Сродство к электрону, 358
 Сродство химическое, 112
 Стандартная энергия Гиббса, 113, 359
 Стандартные теплоты образования, 101, 359
 Стандартные энтропии, 113, 359
 Стандартный окислительно-восстановительный потенциал, 243, 369
 Стандартный электродный потенциал, 369
 Степень гидролиза, 180
 Степень диссоциации, 144, 149
 Степень окисления, 5—7
 Степень превращения, 157
 Температурный коэффициент скорости, 123
 Теория Гиллеспи, 94
 Теплота (энтальпия) образования, 101
 Термодинамические константы, 162
 Термохимическое уравнение, 101
 Традиционные названия, 15

Уравнения Девилля, 164
 Клапейрона, 24
 Клапейрона-Менделеева, 28
 Нернста, 253
 Уравнения ионных реакций, 154
 Уравнения материальных балансов, 208
 Уравнения электрохимического баланса, 222
 Физические постоянные, 356
 Формула истинная, 31
 простейшая, 31
 Эйнштейна, 70
 Формульная единица, 57
 Фотон, 70
 Химическая реакция, 119
 Химические свойства веществ, 287
 Химическое равновесие, 107
 Центральный атом, 11
 Цикл Борна—Габер, 103
 Число Авогадро, 26, 44, 68, 69, 357
 Эбуллиоскопическая константа, 139
 Эквивалент, 57, 240
 Эквивалентность энергии и массы, 70
 Экзотермическая реакция, 112
 Эндотермическая реакция, 112
 Электродвижущая сила, 253

Электролиз, 257
 Электролит, 143
 сильный, 149, 363
 слабый, 149, 364
 Электронно-графическая формула, 76

Энергия активации, 128
 гидратации, 103
 Энтропийная единица, 113
 Энтропия, 113
 Эффективный заряд, 87

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Классы неорганических соединений.....	5
1.1. Степени окисления элементов	5
1.2. Оксиды и соединения с водородом.....	8
1.3. Основания и кислоты.....	13
1.4. Соли.....	19
2. Газовые законы.	
Простейшие стехиометрические расчеты.....	24
2.1. Взаимозависимые параметры состояния газов	24
2.2. Вычисление массы газа заданного объема и объема газа заданной массы.....	26
2.3. Определение истинной формулы химического соединения по процентному содержанию элементов и молекулярной массе	31
2.4. Смеси газов. Парциальные давления. Различные способы выражения состава газовой смеси	34
2.5. Вычисления по уравнениям химических реакций	37
2.6. Взаимодействие газов	41
2.7. Число Авогадро. Вычисление массы отдельных атомов и молекул	44
3. Способы выражения содержания веществ в растворах	47
3.1. Массовая доля (в процентах) растворенного вещества	47
3.2. Расчеты, связанные с использованием плотности растворов	52

3.3. Молярные и нормальные концентрации.....	56
Взаимный переход от одного способа выражения содержания растворенного вещества к другому	56
3.4. Растворы газов в жидкостях	64
4. Строение атома и химическая связь	68
4.1. Экспериментально определяемые характеристики атомов	68
4.2. Волновые и корпускулярные свойства микрообъектов	70
4.3. Атомные орбитали и их расположение в пространстве	72
4.4. Электронные и электронно-графические формулы атомов	73
4.5. Образование химической связи. Валентность. Полярность связи	79
4.6. Геометрическая форма молекул и ионов	88
4.7. Метод молекулярных орбиталей (ММО)	97
5. Термодинамика и химическое равновесие	101
5.1. Закон Гесса и его применение для термохимических вычислений.....	101
5.2. Химическое равновесие.....	107
5.3. Свободная энергия Гиббса и равновесные концентрации	112
6. Скорость химических реакций и смещение равновесий.....	125
6.1. Скорость химических реакций	125
6.2. Смещение равновесий и расчет состава равновесных систем при изменении внешних условий	130
7. Коллигативные свойства растворов	134
7.1. Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов	134
7.2. Давление пара растворителя над разбавленными растворами неэлектролитов	137
7.3. Температура кипения и кристаллизации разбавленных растворов неэлектролитов	139
7.4. Свойства разбавленных растворов электролитов	143

8. Ионные реакции в растворах	149
8.1. Электролитическая диссоциация в растворах	149
8.2. Уравнения ионных реакций	154
8.3. Степень превращения в ионных реакциях	157
8.4. Расчет равновесных концентраций	161
8.5. Гетерогенные равновесия	201
9. Окислительно-восстановительные процессы	222
9.1. Окислительно-восстановительные реакции	222
9.2. Продукты окислительно-восстановительных реакций	229
9.3. Эквиваленты и нормальная концентрация растворов окислителей и восстановителей	240
9.4. Окислительно-восстановительные потенциалы и равновесия	243
9.5. Гальванические элементы	253
9.6. Электролиз. Законы Фарадея	257
10. Комплексные соединения	263
10.1. Строение комплексных соединений	263
10.2. Номенклатура комплексных соединений	266
10.3. Координационное число комплексообразователя и пространственное строение комплексов	270
10.4. Вычисление равновесных концентраций в растворах, содержащих комплексные соединения	272
10.5. Ионные реакции с участием комплексных соединений	281
10.6. Окислительно-восстановительные реакции с участием комплексных соединений	283
11. Периодический закон и свойства соединений	287
12. Задачи и упражнения по химии элементов	291
12.1. I группа периодической системы элементов	291
12.2. II группа периодической системы элементов	297

12.3. III группа периодической системы элементов	302
12.4. IV группа периодической системы элементов	306
12.5. V группа периодической системы элементов	312
12.6. VI группа периодической системы элементов	320
12.7. VII группа периодической системы элементов	329
12.8. VIII группа периодической системы элементов	335
Ответы к задачам	339
Приложение	351
I. Применение программируемой вычислительной техники для решения химических задач	351
II. Справочные данные	357
Предметный указатель	375

Учебное издание

Гольбрайх Зиновий Ефимович,

Маслов Евдоким Ионович

**СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ
ПО ХИМИИ**

Редакция «Образовательные проекты»

Ответственный редактор Н. В. Стрелецкая

Технический редактор А. Л. Шелудяченко

Корректор И. Н. Мосина

Общероссийский классификатор продукции.

ОК-005-93, том-2; 953005 — литература учебная

Санитарно-эпидемиологическое заключение

77.99.02.953.Д.008828.12.02 от 27.12.2002 г.

ООО «Издательство Астрель»

143900, Московская область, г. Балашиха, проспект Ленина, 81

ООО «Издательство «АСТ»

667000, Республика Тыва, г. Кызыл, ул. Кочетова, д. 28

Наши электронные адреса: www.ast.ru E-mail: astpub@aha.ru

Оригинал-макет подготовлен

ООО «БЕТА-Фрейм»

Отпечатано с готовых диапозитивов

в ОАО «Рыбинский Дом печати»

152901, г. Рыбинск, ул. Чкалова, 3.

По вопросам приобретения книг обращаться по адресу:

129085, Москва, Звездный бульвар, дом 21, 7 этаж

Отдел реализации учебной литературы «Издательской группы АСТ»

Справки по телефону: (095) 215-53-10, факс: 232-17-04