

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Белорусский национальный технический университет

Кафедра «Инженерная экология»

ЗАДАЧИ ЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ ПО ХИМИИ

Учебно-методическое пособие
для студентов специальностей 1-36 02 01 «Машины и технология
литейного производства», 1-42 01 01 «Металлургическое
производство и металлообработка (по направлению)»

Под редакцией профессора *В. Н. Яглова*

*Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию
в области металлургического оборудования и технологий*

Минск
БНТУ
2021

УДК 54(076.2)(075.8)

ББК 24я7

3-15

А в т о р ы:

*Г. А. Бурак, Г. К. Глушонок, В. А. Горбунова, Н. В. Зык,
Н. А. Кречко, Д. И. Медведев, А. А. Меженцев, И. Б. Проворова,
Л. М. Слепнева, Ю. В. Шагойко*

Р е ц е н з е н т ы:

зав. кафедрой «Общая и неорганическая химия» БГТУ,
канд. хим. наук, доцент *И. И. Курило*;
профессор кафедры «ТНВ и ОХТ» БГТУ доктор техн. наук,
профессор *О. Б. Дормешкин*

3-15 **Задачи** лабораторного контроля по химии : учебно-методическое пособие для студентов специальностей 1-36 02 01 «Машины и технология литейного производства», 1-42 01 01 «Металлургическое производство и металлообработка (по направлению)» / Г. А. Бурак [и др.]; под ред. профессора В. Н. Яглова. – Минск : БНТУ, 2021. – 148 с.
ISBN 978-985-583-105-2.

В данном пособии представлены решения типовых задач различного уровня сложности по основным разделам курса химии, который излагается студентам на лекциях. В задачах даны термины и условные обозначения, применяемые в Международной системе единиц.

ISBN 978-985-583-105-2

© Белорусский национальный
технический университет, 2021

ВВЕДЕНИЕ

При изучении курса химии предусмотрены следующие виды занятий: лекции, практические и лабораторные занятия. Лекции читаются в соответствии с рабочей программой, вопросы которой представлены в прил. 2.

На первом занятии студент получает номер варианта своего индивидуального домашнего задания, которое он обязан выполнять к каждой лабораторной работе (прил. 1).

Домашнее задание включает краткий конспект по вопросам предстоящей лабораторной работы и задачи, соответствующие полученному студентом варианту.

Вопросы для конспектирования представлены в плане лабораторных работ, вывешенном в лаборатории.

Каждая лабораторная работа начинается с проверки домашнего задания. Лабораторная работа считается зачетной если:

- а) студент выполнил домашнее задание (не менее 1 балла);
- б) выполнил лабораторную работу с ошибкой менее 10 %, оформил и сдал в установленное время отчет по лабораторной работе (2 балла);
- в) защитил лабораторную работу. Защита проводится путем решения задач уровень А (не менее 1 балла) и уровень В (до 4 баллов). Задачу уровня В студент может получить только, если задача уровня А решена не более чем за 10 минут.

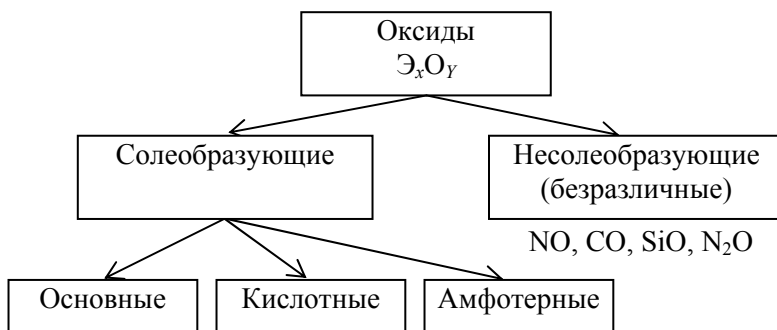
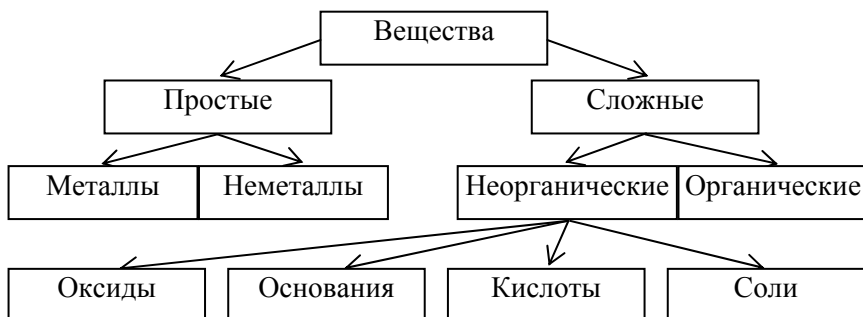
Преподаватель имеет право снижать оценку в случае некачественного выполнения и оформления отдельных видов работ. Суммарная минимальная оценка для получения зачета по лабораторной работе составляет 4 балла при условии хотя бы частичного выполнения всех трех слагаемых лабораторной работы: домашнего задания, лабораторной работы и ее защиты. При отсутствии оценки хотя бы по одному из этих трех слагаемых лабораторная работа не засчитывается.

Если студент не представил выполненное домашнее задание или не решил зачетную задачу, или не представил отчет по лабораторной работе, то зачет этой лабораторной работы переносится до следующего рубежного контроля (РК).

Если студент до РК-1, РК-2 или РК-3 не представил выполненные домашние задания по предыдущим лабораторным работам или

не защитил предыдущие лабораторные работы, то ликвидация задолженностей осуществляется на РК. РК в этом случае считается задолженностью. Ликвидация всех задолженностей осуществляется до следующего РК. Студент, не ликвидировавший все задания до экзамена по химии, не допускается к экзамену. Оценка ставится только за зачтенную лабораторную работу. Если лабораторная работа не зачтена, то оценка 0 баллов.

1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



Основные:

Li_2O – оксид лития;

MgO – оксид магния;

MnO – оксид марганца (II);

FeO – оксид железа (II).

Кислотные:

B_2O_3 – оксид бора;

CO_2 – оксид углерода (IV);

Mn_2O_7 – оксид марганца (VII);

CrO_3 – оксид хрома (VI).

Амфотерные:

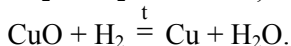
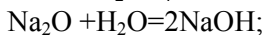
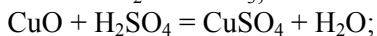
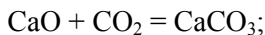
BeO – оксид бериллия; ZnO – оксид цинка;

Al_2O_3 – оксид алюминия; SnO – оксид олова (II);

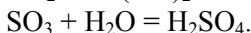
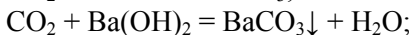
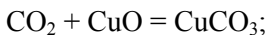
Cr_2O_3 – оксид хрома (III); PbO – оксид свинца (II).

Свойства оксидов

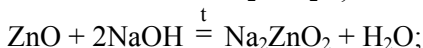
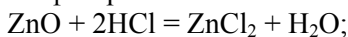
Основные:



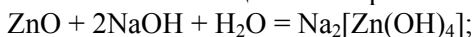
Кислотные:



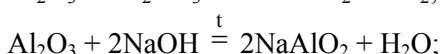
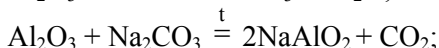
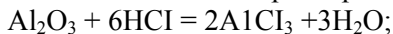
Амфотерные:



цинкат натрия



тетрагидроксоцинкат натрия



метаалюминат натрия



тетрагидроксоалюминат натрия



LiOH – гидроксид лития;

NaOH – гидроксид натрия;

KOH – гидроксид калия;

RbOH – гидроксид рубидия;

CsOH – гидроксид цезия;

Ca(OH)_2 – гидроксид кальция;

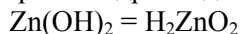
Sr(OH)_2 – гидроксид стронция;

Ba(OH)_2 – гидроксид бария.

Fe(OH)_2 – гидроксид железа (II);

Mg(OH)_2 – гидроксид магния.

Амфотерные гидроксиды:



гидроксид цинковая

цинка кислота

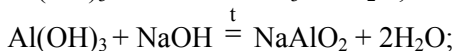
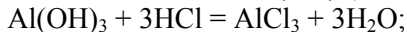
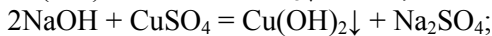
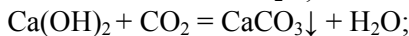
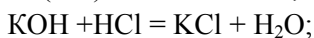
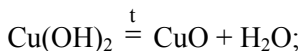


гидроксид ортоалю- метаалю-

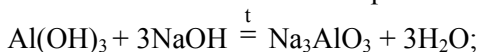
алюминия миниевая миниевая

кислота кислота

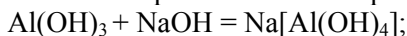
Свойства оснований



метаалюминат натрия



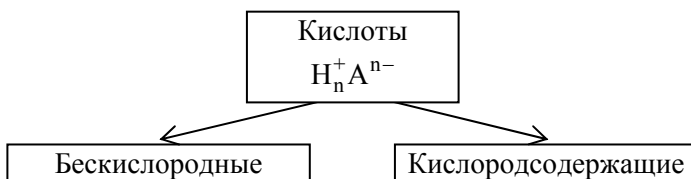
ортоалюминат натрия



тетрагидроксоалюминат натрия



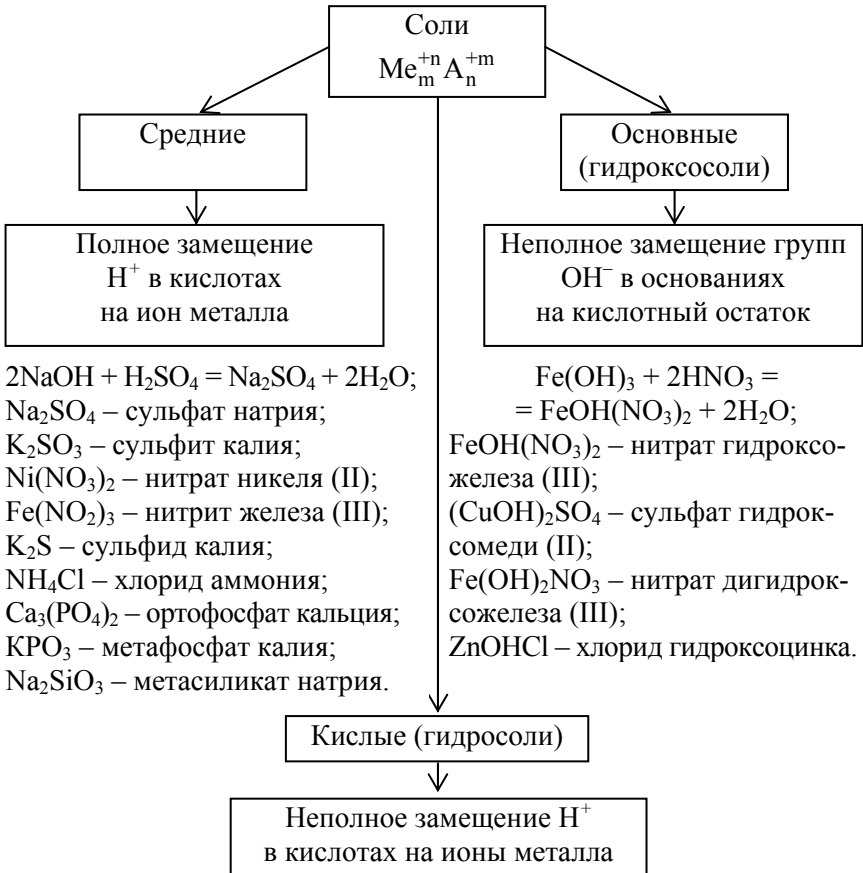
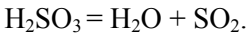
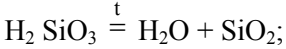
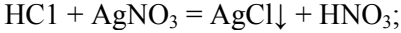
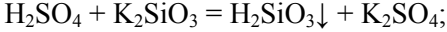
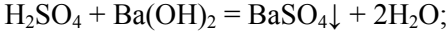
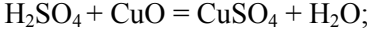
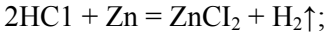
гексагидроксоалюминат натрия



HF – фтороводородная;
 HCl – хлороводородная;
 HI – иодоводородная;
 HBr – бромоводородная;
 H₂S – сероводородная;
 HCN – циановодородная;
 HSCN – родановодородная.

H₃BO₃ – ортоборная;
 HBO₂ – метаборная;
 H₂CO₃ – угольная;
 H₄SiO₄ – ортокремниевая;
 H₂SiO₃ – метакремниевая;
 HNO₃ – азотная;
 HNO₂ – азотистая;
 H₃PO₄ – ортофосфорная;
 HPO₃ – метафосфорная;
 H₂SO₄ – серная;
 H₂SO₃ – сернистая;
 HMnO₄ – марганцовая;
 HClO₄ – хлорная;
 CH₃COOH – уксусная;
 HCOOH – муравьиная.

Свойства кислот



$2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидроортофосфат бария;
 KHSO_3 – гидросульфит калия;
 $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ – гидросульфат алюминия;
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – гидрокарбонат кальция;
 NaHS – гидросульфид натрия;
 SrHPO_4 – гидроортофосфат стронция.

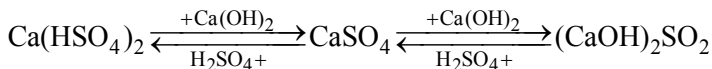
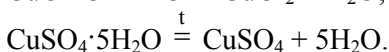
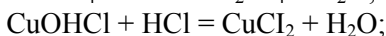
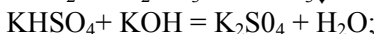
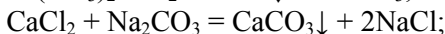
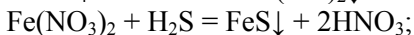
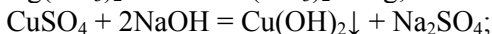
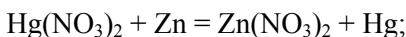
Таблица 1.1

Кислоты и их соли

Формула кислоты	Формула аниона	Название аниона
HBO_2	BO_2^-	Метаборат
H_3BO_3	BO_3^{3-}	Ортоборат
H_2SO_4	SO_4^{2-}	Сульфат
H_2SO_3	SO_3^{2-}	Сульфит
HNO_3	NO_3^-	Нитрат
HNO_2	NO_2^-	Нитрит
H_2CO_3	CO_3^{2-}	Карбонат
H_2SiO_3	SiO_3^{2-}	Метасиликат
H_3PO_4	PO_4^{3-}	Ортофосфат
HPO_3	PO_3^-	Метафосфат
HMnO_4	MnO_4^-	Перманганат
HF	F^-	Фторид
HCl	Cl^-	Хлорид
HBr	Br^-	Бромид
HI	I^-	Иодид

Формула кислоты	Формула аниона	Название аниона
H ₂ S	S ²⁻	Сульфид
HCN	CN ⁻	Цианид
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	Ацетат
HCOOH	HCOO ⁻	Формиат

Свойства солей



НЕКОТОРЫЕ ПРАВИЛА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.

Например, H⁰, N₂⁰, O₂⁰, Na⁰, Cu⁰, Fe⁰, Hg⁰, S⁰, P⁰, B⁰ и др.

2. Атомы кислорода в основных классах неорганических соединений проявляют степень окисления (-2).

Например, Ca⁺²O⁻², S⁺⁴O₂⁻² и т. д.

Исключения: фторид кислорода O⁺²F₂⁻¹ – степень окисления кислорода (+2), пероксиды - степень окисления кислорода (-1).

Например, H₂⁺¹O₂⁻¹; Ca⁺²O₂⁻¹.

3. Атом водорода в основных классах неорганических соединений проявляет степень окисления (+1).

Например, $\text{H}_2^{+1}\text{S}^{-2}$, $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$, $\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$, $\text{K}^{+1}\text{O}^{-2}\text{H}^{+1}$, $\text{Na}^{+1}\text{H}^{+1}\text{C}^{+4}\text{O}_3^{-2}$.

Исключения: гидриды металлов типа $\text{Ca}^{+2}\text{H}_2^{-1}$; $\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}$; в которых степень окисления водорода (-1).

4. Металлы IA, IIA и IIIA групп Периодической системы проявляют степень окисления равную номеру группы в которой находится этот элемент то есть соответственно (+1), (+2) и (+3) (табл. 1.2).

Например, $\text{Na}_2^{+1}\text{O}^{-2}$; $\text{Sr}^{+2}\text{O}^{-2}$; $\text{Al}_2^{+3}\text{O}_3^{-2}$.

5. Алгебраическая сумма степеней окисления отдельных атомов, образующих молекулу, с учетом их стехиометрических индексов равна нулю. Например, зная степени окисления кислорода (-2) и водорода (+1), можно определить степень окисления азота в молекуле HNO_3 , $\text{H}^{+1}\text{N}^x\text{O}_3^{-2}$.

$$(+1) + x + (-2) \cdot 3 = 0; \quad x = +5,$$

или степень окисления хрома в молекуле $\text{K}_2^{+1}\text{Cr}_2^x\text{O}_7^{-2}$:

$$(+1) \cdot 2 + x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = 0; \quad x = +6$$

6. Атомы одного и того же элемента в различных соединениях могут иметь разные степени окисления:

$\text{K}^{+1}\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^{-2}$; $\text{H}_2^{+1}\text{Mn}^{+6}\text{O}_4^{-2}$; $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2^{-2}$.

Таблица 1.2

Элементы, имеющие постоянную степень окисления
в большинстве соединений

I	II	III	IV	V	VI
H^{+1}					
Li^{+1}	Be^{+2}	B^{+3}			O^{-2}
Na^{+1}	Mg^{+2}	Al^{+3}			
K^{+1}	Ca^{+2} Zn^{+2}	Sc^{+3}			

I	II	III	IV	V	VI
Rb ⁺¹	Sr ⁺²				
Ag ⁺¹	Cd ⁺²				
Cs ⁺¹	Ba ⁺²				
Fr ⁺¹	Ra ⁺²				

УРОВЕНЬ А

1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: CO, Mn(OH)₂, H₂SO₄, KHS, Na₂CO₃, FeOH(NO₃)₂.

б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид свинца (IV), сульфат лития, хлорид гидроксоцинка, дигидроортофосфат алюминия

Ответ:

а) C⁺²O⁻² – оксид углерода (II);

Mn⁺²(O⁻²H⁺¹)₂ – гидроксид марганца (II);

H₂⁺¹S⁺⁴O₃⁻² – сернистая кислота;

K⁺¹H⁺¹S⁻² – гидросульфид калия;

Na₂⁺¹C⁺⁴O₃⁻² – карбонат натрия;

Fe⁺³O⁻²H⁺¹(N⁺⁵O₃⁻²)₂ – нитрат гидроксожелеза (III).

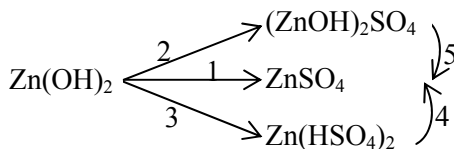
б) Оксид свинца (IV) – PbO₂;

сульфат лития – Li₂SO₄;

хлорид гидроксоцинка – ZnOHCl;

дигидроортофосфат алюминия – Al(H₂PO₄)₃.

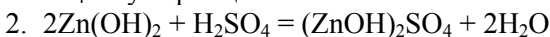
2. Составить реакции (1–5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1, 2, 3), и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



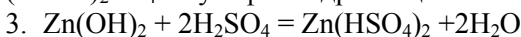
Ответ:



ZnSO_4 – сульфат цинка.



$(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$ – сульфат гидроксоцинка.



$\text{Zn(HSO}_4)_2$ – гидросульфат цинка

$$M_{\text{Zn(HSO}_4)_2} = 65,4 + (1 + 32 + 16 \cdot 4) \cdot 2 = 258,4 \text{ г/моль.}$$



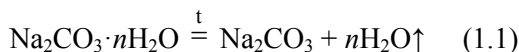
УРОВЕНЬ В

1. Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась с 1,43 до 0,53 г. Определить объем выделившейся паровой воды при 200 °С и давлении 98,2 кПа.

Дано:
$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,43 \text{ г}$
$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,53 \text{ г}$
$t = 200 \text{ °С}$
$P = 98,2 \text{ кПа}$
$V_{\text{H}_2\text{O}} - ?$
$n - ?$

Решение:

При прокаливании кристаллогидрата протекает реакция:



Находим массу воды ($m_{\text{H}_2\text{O}}$), выделившейся при разложении кристаллогидрата:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,43 - 0,53 = 0,9 \text{ г.}$$

Расчет n ведем по уравнению реакции (1.1).

$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{nM_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ тогда } n = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{106 \cdot 0,9}{0,53 \cdot 18} = 10 \text{ моль,}$$

где $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3 = 106 \text{ г/моль;}$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 2 + 16 = 18 \text{ г/моль.}$$

Формула кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Рассчитываем объем выделившейся газообразной воды при

$T = 273 + 200 = 473 \text{ К}$ и $P = 98,2 \text{ кПа}$ по уравнению Менделеева-

Клапейрона

$$PV_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot RT,$$

где P – Па;

V – м³;

m – кг;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ – кг/моль;

R – 8,314 Дж/моль · К;

T – К.

$$\text{Откуда } V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot RT}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P} = \frac{0,9 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 473}{18 \cdot 10^{-3} \cdot 98200} = 0,002 \text{ м}^3 = 2 \text{ л.}$$

Ответ: формула кристаллогидрата: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $V_{\text{H}_2\text{O}} = 2,0 \text{ л.}$

2. Определить состав смеси (% масс.), содержащей карбонат магния (15 г) и оксид магния, если после прокаливания смеси, полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 80 г ортофосфата магния. Составить уравнения реакций.

Дано: MgO и MgCO_3 $m_{\text{MgCO}_3} = 15 \text{ г}$ $m_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2} = 80 \text{ г}$
$\omega_{\text{MgO}} - ?$ $\omega_{\text{MgCO}_3} - ?$

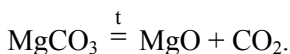
Решение:

$$m_{\text{смеси}} = m_{(\text{MgO})\text{исх.}} + m_{\text{MgCO}_3}$$

$$\omega_{\text{MgO}} = \frac{m_{(\text{MgO})\text{исх.}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100, \% \text{ мас.}$$

$$\omega_{\text{MgCO}_3} = \frac{m_{\text{MgCO}_3}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100, \% \text{ мас.}$$

При прокаливании смеси протекает реакция



Тогда по этому уравнению

$$n_{\text{MgCO}_3} = n_{\text{MgO}} \text{ (из MgCO}_3\text{)} \text{ или } \frac{m_{\text{MgCO}_3}}{M_{\text{MgCO}_3}} = \frac{m_{\text{MgO}} \text{ (из MgCO}_3\text{)}}{M_{\text{MgO}}};$$

$$m_{\text{MgO}} \text{ (из MgCO}_3\text{)} = \frac{m_{\text{MgCO}_3} \cdot M_{\text{MgO}}}{M_{\text{MgCO}_3}} = \frac{15 \cdot 40,3}{84,3} = 7,17 \text{ г,}$$

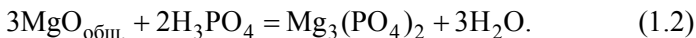
где $M_{\text{MgO}} = 24,3 + 16 = 40,3$ г/моль;

$$M_{\text{MgCO}_3} = 24,3 + 12 + 16 \cdot 3 = 84,3 \text{ г/моль.}$$

После прокаливания смесь состоит только из MgO

$$m_{(\text{MgO}) \text{ общ.}} = m_{\text{MgO}} \text{ (из MgCO}_3\text{)} + m_{(\text{MgO}) \text{ исх.}}$$

При взаимодействии продукта, полученного после прокаливания с ортофосфорной кислотой, протекает реакция



Тогда реагирует по уравнению

$$\frac{n_{(\text{MgO}) \text{ общ.}}}{n_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2}} = \frac{3}{1} \quad n_{(\text{MgO}) \text{ общ.}} = 3n_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2}$$

или

$$\frac{m_{(\text{MgO}) \text{ общ.}}}{M_{\text{MgO}}} = \frac{3m_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2}}{M_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2}}$$

$$\text{откуда } m_{(\text{MgO}) \text{ общ.}} = \frac{3M_{\text{MgO}} \cdot m_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2}}{M_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2}};$$

$$m_{(\text{MgO}) \text{ общ.}} = \frac{3 \cdot 40,3 \cdot 80}{262,9} = 36,79 \text{ г.}$$

где $M_{\text{MgO}} = 40,3$ г/моль;

$$M_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2} = 262,9 \text{ г/моль,}$$

тогда

$$m_{(\text{MgO}) \text{ исх.}} = m_{(\text{MgO}) \text{ общ.}} - m_{\text{MgO (из MgCO}_3)} = 36,79 \text{ г} - 7,17 \text{ г} = 29,62 \text{ г},$$

таким образом

$$m_{\text{смеси}} = m_{(\text{MgO}) \text{ исх.}} + m_{\text{MgCO}_3} = 29,62 \text{ г} + 15 \text{ г} = 44,62 \text{ г}.$$

Состав исходной смеси

$$\omega_{\text{MgO}} = \frac{29,62}{44,62} \cdot 100 = 66,38 \% \text{ мас.}$$

$$\omega_{\text{MgCO}_3} = 100 - 66,38 = 33,62 \% \text{ масс.}$$

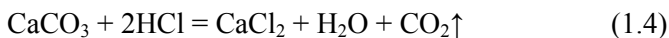
3. При взаимодействии 1,8 г технического карбоната кальция (мела) с HCl выделилось 400 см³ CO₂, собранного над водным раствором NaHCO₃ и измеренного при температуре 288 К и давлении 730 мм рт.ст. Давление паров воды при 288 К равно 12,79 мм рт.ст. Определить содержание CaCO₃ в техническом карбонате кальция в процентах.

Дано:
$m_{\text{CaCO}_3(\text{техн})} = 1,8 \text{ г}$
$V_{\text{CO}_2} = 400 \text{ см}^3$
$T = 288 \text{ К}$
$P_{\text{общ}} = 730 \text{ мм рт.ст.}$
$P_{\text{H}_2\text{O}} = 12,79 \text{ мм рт.ст.}$
$\omega_{\text{CaCO}_3} - ?$

Решение:

$$\omega_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3(\text{техн})}} \cdot 100 \% \quad (1.3)$$

Так как, примеси, содержащиеся в техническом CaCO₃ не взаимодействуют с HCl с образованием CO₂, то массу чистого карбоната кальция (m_{CaCO_3}) определяем по уравнению реакции (1.4):



$$n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CO}_2}$$

$$\text{или } \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{V_0(\text{CO}_2)}{V_M(\text{CO}_2)} \quad V_M(\text{CO}_2) = 22400 \text{ см}^3/\text{моль}$$

тогда

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{CaCO}_3} \cdot V_0(\text{CO}_2)}{22400} \quad (1.5)$$

где $M_{\text{CaCO}_3} = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100$ г/моль;

$V_0(\text{CO}_2)$ – объем выделившегося CO_2 , приведенный к нормальным условиям.

Для определения $V_0(\text{CO}_2)$ воспользуемся объединенным газовым законом:

$$\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{CO}_2}}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0(\text{CO}_2)}{T_0}, \quad V_0(\text{CO}_2) = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{CO}_2} \cdot T_0}{T \cdot P_0},$$

где P_{CO_2} – парциальное давление CO_2 , так как CO_2 собран над водным раствором NaHCO_3 , то

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}},$$

тогда

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}} - P_{\text{H}_2\text{O}} = 730 - 12,79 = 717,21 \text{ мм рт.ст.}$$

$$T_0 = 273 \text{ К}, \quad P_0 = 760 \text{ мм рт.ст.},$$

$$\text{тогда } V_0(\text{CO}_2) = \frac{717,21 \cdot 400 \cdot 273}{288 \cdot 760} = 357,8 \text{ см}^3.$$

Определяем массу чистого CaCO_3 по формуле (1.5):

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{100 \cdot 357,8}{22400} = 1,6 \text{ г}, \quad \text{тогда } \omega_{\text{CaCO}_3} = \frac{1,6}{1,8} \cdot 100 = 88,89 \%$$

Ответ: содержание CaCO_3 в меле 88,89 %.

2. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

УРОВЕНЬ А

1. Написать уравнения реакций взаимодействия хлорида железа (III) с гидроксидом натрия с образованием: а) хлорида гидроксожелеза; б) гидроксида железа (III).

В каждой из реакций вычислить эквивалентную массу хлорида железа (III).

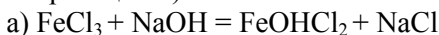
Дано: FeCl_3
$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) - ?$

Решение:

$$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{M_{\text{FeCl}_3}}{n_{\text{Cl}^-}}, \text{ г/моль}$$

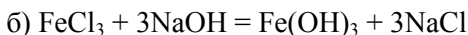
n_{Cl^-} – число ионов хлора, замещенных в данной реакции на гидроксильную группу OH^- .

По реакции а):



определяем $M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3)$:

$$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{M_{\text{FeCl}_3}}{1} = \frac{162,5}{1} = 162,5 \text{ г/моль};$$



$$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{M_{\text{FeCl}_3}}{3} = \frac{162,5}{3} = 54,17 \text{ г/моль}.$$

Ответ: а) $M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = 106,8 \text{ г/моль}$;

б) $M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = 54,17 \text{ г/моль}$.

2. На восстановление 7,18 г оксида потребовалось 2,24 л водорода, измеренного при н.у. Рассчитать эквивалентные массы оксида и металла. Назвать этот металл.

Дано:
$m_{\text{окс.}} = 7,18 \text{ г}$
$V_{\text{O}(\text{H}_2)} = 2,24 \text{ л}$
$M_{\text{ЭК}}(\text{Окс.}) - ?$
$M_{\text{ЭК}}(\text{Ме}) - ?$
Ме – ?

Решение:
По закону эквивалентов

$$n_{\text{ЭК}}(\text{Окс}) = n_{\text{ЭК}}(\text{H}_2)$$

$$\frac{m_{\text{окс}}}{M_{\text{ЭК}}(\text{Окс})} = \frac{V_0(\text{H}_2)}{V_{M_{\text{ЭК}}(\text{H})}}$$

$V_{M_{\text{ЭК}}(\text{H})} = 11,2 \text{ л/моль}$ – эквивалентный объем водорода.

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Окс}) = \frac{m_{\text{окс}} \cdot V_{M_{\text{ЭК}}(\text{H})}}{V_0(\text{H}_2)} = \frac{7,18 \cdot 11,2}{2,24} = 35,9 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Окс}) = M_{\text{ЭК}}(\text{Ме}) + M_{\text{ЭК}}(\text{O})$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Ме}) = M_{\text{ЭК}}(\text{Окс}) - M_{\text{ЭК}}(\text{O}) = 35,9 - 8 = 27,9 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{Э}} = M_{\text{ЭК}}(\text{Ме}) \cdot \nu$$

Если $\nu = 1$ $M_{\text{Э}} = 27,9 \text{ г/моль}$. Такого металла в I группе таблицы Д. И. Менделеева нет. Если $\nu = 2$ $M_{\text{Э}} = 55,8 \text{ г/моль}$. Следовательно, Ме – Fe

Ответ: $M_{\text{ЭК}}(\text{Окс}) = 35,9 \text{ г/моль}$, $M_{\text{ЭК}}(\text{Ме}) = 27,9 \text{ г/моль}$, Ме – Fe.

3. Хлорид некоторого металла массой 0,494 г обработали избытком раствора AgNO_3 . При этом образовалось 0,95 г AgCl . Вычислить эквивалентную массу эквивалента металла и назвать этот металл.

Дано:
$m_{\text{Ме Cl}_x} = 0,494 \text{ г}$
$m_{\text{AgCl}} = 0,95 \text{ г}$
$M_{\text{ЭК}}(\text{Ме}) - ?$
Ме – ?

Решение:
По закону эквивалентов:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{Ме Cl}_x) = n_{\text{ЭК}}(\text{AgCl}) \text{ то есть}$$

$$\frac{m_{\text{МеCl}_x}}{M_{\text{ЭК}}(\text{МеCl}_x)} = \frac{n_{\text{AgCl}}}{M_{\text{ЭК}}(\text{AgCl})}$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{МеCl}_x) = \frac{m_{\text{МеCl}_x} \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{AgCl})}{m_{\text{AgCl}}}$$

где x – валентность Ме, т. к. заряд хлорид иона равна – 1.

$$M_{\text{ЭК}}(\text{AgCl}) = \frac{M_{\text{Ag}^+}}{1} + \frac{M_{\text{Cl}^-}}{1} = 108 + 35,5 = 143,5 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me Cl}_x) = \frac{0,494 \cdot 143,5}{0,95} = 74,62 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{MeCl}_x) = M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) + M_{\text{ЭК}}(\text{Cl}).$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Cl}) = \frac{35,5}{1} = 35,5 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}^{+x}) = M_{\text{ЭК}}(\text{Me Cl}_x) - M_{\text{ЭК}}(\text{Cl}).$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) = 74,62 - 35,5 = 39,12 \text{ г/моль.}$$

$M_{\text{Э}} = M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) \cdot B$. Если $x = B = 1$, то $M_{\text{Э}} = 39,12 \text{ г/моль}$, что соответствует молярной массе атома калия.

Ответ: $M_{\text{ЭК}}(\text{Me}^{+x}) = 39,12 \text{ г/моль}$, $M_{\text{Me}} = 39,12 \text{ г/моль}$, Me – калий (K).

УРОВЕНЬ В

1. При растворении 16,25 г двухвалентного металла в кислоте выделилось 6,52 л водорода, собранного над водой и измеренного при температуре 298 К и давлении 730 мм рт. ст. Определить эквивалентную массу металла и назвать металл. Давление паров воды при температуре 298 К равно 23,76 мм рт. ст.

Дано: $m_{\text{Me}} = 16,25 \text{ г}$ $B = 2$ $V_{\text{H}_2} = 6,52 \text{ л}$ $T = 298 \text{ К}$ $P_{\text{общ}} = 730 \text{ мм рт. ст.}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 23,76 \text{ мм рт. ст.}$
$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) - ?$ Me – ?

Решение:

По закону эквивалентов

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

$$\frac{m_{\text{Me}}}{M_{\text{ЭК}}(\text{Me})} = \frac{V_0(\text{H}_2)}{V_{M_{\text{ЭК}}(\text{H})}}$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) = \frac{m_{\text{Me}} V_{M_{\text{ЭК}}(\text{H})}}{V_0(\text{H}_2)}$$

$$V_{M_{\text{ЭК}}(\text{H})} = 11,2 \text{ л/моль}$$

По объединенному уравнению газового состояния

$$\frac{P_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{H}_2}}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0(\text{H}_2)}{T_0},$$

где $T_0 = 273 \text{ К}$; $P_0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$

$$P_{\text{общ.}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}; \quad P_{\text{H}_2} = P_{\text{общ.}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{(P_{\text{общ.}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot V_{\text{H}_2}}{T} = \frac{P_0 \cdot V_{0(\text{H}_2)}}{T_0}$$

Определяем $V_{0(\text{H}_2)}$

$$V_{0(\text{H}_2)} = \frac{(P_{\text{общ.}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot V_{\text{H}_2} \cdot T_0}{T \cdot P_0} = \frac{(730 - 23,76) \cdot 6,52 \cdot 273}{298 \cdot 760} = 5,55 \text{ л.}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = \frac{16,25 \cdot 11,2}{5,55} = 32,79 \text{ г/моль.}$$

$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = \frac{M_{\text{Me}}}{B}$, г/моль, где B – валентность металла

$M_{\text{Me}} = M_{\text{эк}}(\text{Me}) \cdot B = 32,79 \cdot 2 = 65,58 \text{ г/моль}$, что соответствует молекулярной массе атома цинка.

Ответ: $M_{\text{эк}}(\text{Zn}) = 32,79 \text{ г/моль}$, металл – Zn.

2. При окислении металла израсходовано 3,79 л кислорода, измеренного при 293 К и давлении 740 мм рт. ст. Образовалось 47,09 г оксида. Определить эквивалентные массы эквивалентов металла и оксида. Назвать металл.

Дано: $m_{\text{окс.}} = 47,09 \text{ г}$ $V_{\text{O}_2} = 3,79 \text{ л}$ $T = 293 \text{ К}$ $P_{\text{O}_2} = 740 \text{ мм рт. ст.}$
$M_{\text{эк}}(\text{Окс}) - ?$ $M_{\text{эк}}(\text{Me}) - ?$ $\text{Me} - ?$

Решение:

По закону эквивалентов

$$n_{\text{эк}}(\text{окс}) = n_{\text{эк}}(\text{O}_2)$$

$$\frac{m_{\text{окс}}}{M_{\text{эк}}(\text{окс})} = \frac{V_{0(\text{O}_2)}}{V_{M_{\text{эк}}(\text{O}_2)}}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{окс}) = \frac{m_{\text{окс}} \cdot V_{M_{\text{эк}}(\text{O}_2)}}{V_{0(\text{O}_2)}}$$

$$V_{M_{\text{эк}}(\text{O}_2)} = 5,6 \text{ л/моль.}$$

По объединенному уравнению газового состояния

$$\frac{P_{O_2} \cdot V_{O_2}}{T} = \frac{P_0 \cdot V_{0(O_2)}}{T_0}$$

где $T_0 = 273$ К, $P_0 = 760$ мм рт. ст.

Определяем $V_{0(O_2)}$

$$V_{0(O_2)} = \frac{P_{O_2} \cdot V_{O_2} \cdot T_0}{T \cdot P_0} = \frac{740 \cdot 3,79 \cdot 273}{293 \cdot 760} = 3,44 \text{ л.}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Окс}) = \frac{47,09 \cdot 5,6}{3,44} = 76,66 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Окс}) = M_{\text{эк}}(\text{Ме}) + M_{\text{эк}}(\text{O})$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Ме}) = M_{\text{эк}}(\text{Окс}) - M_{\text{эк}}(\text{O})$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Ме}) = 76,66 - 8 = 68,66 \text{ г/моль}$$

$M_{\text{Ме}} = M_{\text{эк}}(\text{Ме}) \cdot B$. Если $B = 1$, то $M_{\text{Э}} = 68,66$ г/моль. Такого металла в таблице Д. И. Менделеева нет. Если $B = 2$, то $M_{\text{Ме}} = 137,32$ г/моль. Следовательно, металл – барий

Ответ: $M_{\text{эк}}(\text{окс}) = 76,66$ г/моль, $M_{\text{эк}}(\text{Ме}) = 68,66$ г/моль, Ме – Ва.

3. Написать уравнения реакций взаимодействия гидроксида железа (III) с хлороводородной кислотой с образованием: а) хлорида дигидроксижелеза (III); б) хлорида гидроксожелеза (III); в) хлорида железа (III).

В каждой реакции вычислить эквивалентную массу гидроксида железа (III). В одной из реакций определить массу гидроксида железа (III), необходимую для взаимодействия с 3,65 г хлороводородной кислоты.

Дано: $m_{\text{HCl}} = 3,65$ г $\text{Fe}(\text{OH})_3$
$M_{\text{эк}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] - ?$ $m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} - ?$

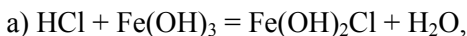
Решение:

$$M_{\text{эк}}(\text{основ.}) = \frac{M_{\text{основ.}}}{n_{\text{OH}^-}}, \text{ г/моль,}$$

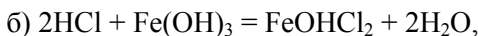
n_{OH^-} – число гидроксогрупп, замещенных в данной реакции на кислотный остаток.

По реакциям а), б) и в):

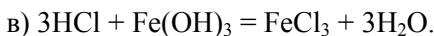
Определяем $M_{\text{эк}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$:



$$M_{\text{эк}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = \frac{M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{1} = \frac{106,8}{1} = 106,8 \text{ г/моль};$$



$$M_{\text{эк}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = \frac{M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{2} = \frac{106,8}{2} = 53,4 \text{ г/моль};$$



$$M_{\text{эк}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = \frac{M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{3} = \frac{106,8}{3} = 35,6 \text{ г/моль}.$$

По закону эквивалентов:

$$n_{\text{эк}}(\text{HCl}) = n_{\text{эк}}(\text{Fe}(\text{OH})_3), \text{ т. е. } \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{эк}}(\text{HCl})} = \frac{m_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{M_{\text{эк}}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}.$$

Откуда по реакции (в)

$$m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = \frac{m_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{эк}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{M_{\text{эк}}[\text{HCl}]} = \frac{3,65 \cdot 35,6}{36,5} = 3,56 \text{ г},$$

$$M_{\text{эк}}(\text{HCl}) = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль},$$

где $M_{\text{эк}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 35,6 \text{ г/моль}$

Ответ: а) $M_{\text{эк}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 106,8 \text{ г/моль}$, б) $M_{\text{эк}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 53,4 \text{ г/моль}$,

в) $M_{\text{эк}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 35,6 \text{ г/моль}$, $m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,56 \text{ г}$.

3. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

УРОВЕНЬ А

1. Реакция с участием FeCl_3 протекает по уравнению: $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$. Определить массу хлорида железа (III), содержащуюся в 200 см^3 0,1 н раствора хлорида железа (III).

Дано:
Реакция
$V_{\text{р-ра}} = 200 \text{ см}^3$
$C_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = 0,1 \text{ моль/л} =$ $= 0,1 \text{ н}$
$m_{\text{FeCl}_3} - ?$

Решение:

Молярную концентрацию эквивалентов FeCl_3 определяем по формуле

$$C_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/л,}$$

откуда

$$m_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) \cdot M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{M_{\text{FeCl}_3}}{n \cdot B}, \text{ г/моль,}$$

где n – число ионов металлов;

B – заряд иона металла;

$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3)$ – молярная масса эквивалентов хлорида железа (III), г/моль,

M_{FeCl_3} – молярная масса хлорида железа (III), г/моль;

$n = 1$ – так как в данной реакции один ион металла;

$B = 3$, так как заряд иона металла (+3).

Тогда $m_{\text{FeCl}_3} = 0,1 \cdot 200 \cdot 10^{-3} \cdot 81,25 = 1,084 \text{ г,}$

где $M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{56 + 35,5 \cdot 3}{1 \cdot 3} = \frac{162,5}{3} = 54,2 \text{ г/моль.}$

10^{-3} – пересчет см^3 в л.

Ответ: $m_{\text{FeCl}_3} = 1,084 \text{ г.}$

2. Сколько граммов хлорида магния потребуется для приготовления 800 см^3 25 %-го водного раствора плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$?

Дано: $V_{\text{р-ра}} = 800 \text{ см}^3$ $\omega_{\text{MgCl}_2} = 25 \% \text{ мас.}$ $\rho_{\text{р-ра}} = 1,2 \text{ г/см}^3$
$m_{\text{MgCl}_2} - ?$

Решение:

Массовая доля MgCl_2 равна:

$$\omega_{\text{MgCl}_2} = \frac{m_{\text{MgCl}_2}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%, \text{ откуда}$$

$$m_{\text{MgCl}_2} = \frac{\omega_{\text{MgCl}_2} \cdot m_{\text{р-ра}}}{100}$$

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 800 \cdot 1,2 = 960 \text{ г},$$

откуда

$$m_{\text{MgCl}_2} = \frac{25 \cdot 960}{100} = 240 \text{ г}.$$

Ответ: $m_{\text{MgCl}_2} = 240 \text{ г}.$

3. Определить массу сульфата меди (II), содержащуюся в 750 г 0,3 М водного раствора сульфата меди (II) плотностью 1,062 г/см³.

Дано: $V_{\text{р-ра}} = 800 \text{ см}^3$ $c_{\text{CuSO}_4} = 0,3 \text{ М}$ $\rho_{\text{р-ра}} = 1,2 \text{ г/см}^3$
$m_{\text{CuSO}_4} - ?$

Решение:

Молярную концентрацию CuSO_4 определяем по формуле:

$$c_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4} \cdot V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/л}$$

где M_{CuSO_4} – молярная масса сульфата меди (II), г/моль.

$$M_{\text{CuSO}_4} = 64 + 32 + 64 = 160 \text{ г/моль}.$$

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{750}{1,062} = 706,2 \text{ см}^3 = 0,706 \text{ л}.$$

$$m_{\text{CuSO}_4} = c_{\text{CuSO}_4} \cdot M_{\text{CuSO}_4} \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,3 \cdot 160 \cdot 0,706 = 33,9 \text{ г}.$$

Ответ: $m_{\text{CuSO}_4} = 33,9 \text{ г}.$

4. Определить моляльность вещества в водном растворе, если в 100 г раствора содержится 5,3 г карбоната натрия.

Дано: $m_{\text{р-ра}} = 100 \text{ г}$ $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 5,3 \text{ г}$
$c_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$

Решение:

Моляльность Na_2CO_3 в растворе определяем по формуле:

$$c_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ моль/кг.}$$

Массу воды определяем из условия:

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}$$

Тогда $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 100 - 5,3 = 94,7 \text{ г.}$

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3 = 106 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, $c_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5,3 \cdot 1000}{106 \cdot 94,7} = 0,53 \text{ моль/кг,}$ где 1000 –

коэффициент пересчета г в кг.

Ответ: $c_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,53 \text{ моль/кг.}$

5. Определить титр раствора вещества, если в 200 см³ раствора содержится 0,1 моль гидроксида калия.

Дано: $V_{\text{р-ра}} = 200 \text{ см}^3$ $n_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ моль}$
$T_{\text{KOH}} - ?$

Решение:

Титр раствора вещества определяем по формуле:

$$T_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{V_{\text{р-ра}}}, \text{ г/см}^3$$

Согласно условию задачи: $n_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}}} = 0,1 \text{ моль,}$ откуда

$m_{\text{KOH}} = 0,1 \cdot M_{\text{KOH}} = 0,1 \cdot 56 = 5,6 \text{ г,}$ где M_{KOH} – молярная масса гидроксида калия, г/моль; $M_{\text{KOH}} = 39 + 16 + 1 = 56 \text{ г/моль.}$

Следовательно, $T_{\text{КОН}} = \frac{5,6}{200} = 0,028 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $T_{\text{КОН}} = 0,028 \text{ г/см}^3$.

6. Определить молярную долю растворенного вещества в 3,42 %-м водном растворе сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$).

Дано:
$\omega_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 3,42 \%$
$x_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} - ?$

Решение:
Молярную долю сахарозы в растворе определяем по формуле:

$$x_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} / M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} / M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} + m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$ и $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – соответственно массы сахарозы и воды, г;

$M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$ и $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – соответственно молярные массы сахарозы и воды, г/моль.

$$M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 12 \cdot 12 + 1 \cdot 22 + 16 \cdot 11 = 342 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 2 + 16 = 18 \text{ г/моль}$$

Согласно условию задачи, в 100 г раствора содержится 3,42 г $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 3,42 = 96,58 \text{ г}$$

$$x_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{3,42 / 342}{3,42 / 342 + 96,58 / 18} = 0,00186.$$

Ответ: $x_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 0,00186$.

УРОВЕНЬ В

1. Плотность 6 % водного раствора ортофосфорной кислоты равна $1,031 \text{ г/см}^3$. Рассчитать:

- молярную концентрацию;
- моляльность;
- молярную долю кислоты в растворе.

Дано: $\omega_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 6 \%$ $\rho_{\text{р-ра}} = 1,031 \text{ г/см}^3$
$c_{\text{H}_3\text{PO}_4} - ?$ $c_m(\text{H}_3\text{PO}_4) - ?$ $\chi_{\text{H}_3\text{PO}_4} - ?$

Решение:

а) Молярную концентрацию кислоты определяем по формуле:

$$c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/л.}$$

Согласно условию задачи в 100 г раствора содержится 6 г H_3PO_4 .

Тогда H_3PO_4 содержится в растворе объемом

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{100}{1,031} = 97 \text{ см}^3.$$

$$M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1 \cdot 3 + 31 + 16 \cdot 4 = 98 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, $c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{6}{98 \cdot 97 \cdot 10^{-3}} = 0,63 \text{ моль/л}$, где 10^{-3} – пересчет см^3 в л.

б) Моляльность кислоты в растворе определяем по формуле:

$$c_m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot 1000}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ моль/кг,}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 6 = 94 \text{ г.}$$

Тогда $c_m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{6 \cdot 1000}{98 \cdot 94} = 0,65 \text{ моль/кг}$, где 1000 – коэффициент пересчета г в кг.

в) Молярную долю кислоты определяют по формуле:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{H}_3\text{PO}_4} &= \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4} / M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{m_{\text{H}_3\text{PO}_4} / M_{\text{H}_3\text{PO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= \frac{6 / 98}{6 / 98 + 94 / 18} = 0,011. \end{aligned}$$

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 6 \text{ г} \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 6 = 94 \text{ г}.$$

Ответ: $c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,63 \text{ моль/л}$; $c_m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,65 \text{ моль/кг}$; $\chi_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,011$.

2. Определить объем 16 %-го раствора карбоната калия плотностью $1,149 \text{ г/см}^3$, необходимого для приготовления 3 л 0,2 М водного раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

<p>Дано:</p> <p>$\omega_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 16 \%$</p> <p>$\rho_{\text{р-ра}} = 1,149 \text{ г/см}^3$</p> <p>$c_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 0,2 \text{ моль/л}$</p> <p>$V_{\text{р-ра}} = 3 \text{ л}$</p>
<p>$V_{\text{р-ра}(16 \%)}$ – ?</p>

Решение:

а) Молярную концентрацию карбоната калия определяем по формуле:

$$c_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/л}$$

Следовательно:

$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = c_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{р-ра}}$$

$$M_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot 39 + 12 + 16 \cdot 3 = 138 \text{ г/моль}.$$

$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = c_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,2 \cdot 138 \cdot 3 = 82,8 \text{ г}.$$

Рассчитываем массу 16 %-го раствора K_2CO_3 , который содержит 82,8 г K_2CO_3 .

Составляем пропорцию:

$$100 \text{ г р-ра} - 16 \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3$$

$$m_{\text{р-ра}(16 \%) } - 82,8 \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3 \quad m_{\text{р-ра}(16 \%) } = \frac{100 \cdot 82,8}{16} = 517,5 \text{ г}.$$

Определим объем 16 %-го раствора:

$$V_{\text{р-ра}(16 \%) } = \frac{m_{\text{р-ра}(16 \%) }}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{517,5}{1,149} = 450,4 \text{ см}^3.$$

Ответ: для приготовления 3 л 0,2 М раствора K_2CO_3 нужно взять 450,4 мл 16 %-го раствора K_2CO_3 и разбавить его водой до 3 л.

3. Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 2 литра раствора, содержащего 8 % мас. безводной соли. Плотность 8 %-го раствора CuSO_4 равна $1,084 \text{ г/см}^3$.

<p>Дано: $V_{\text{р-ра}} = 2 \text{ л}$ $\omega_{(\text{CuSO}_4)} = 8 \%$ $\rho_{\text{р-ра}} = 1,084 \text{ г/см}^3$</p>
<p>$m_{\text{H}_2\text{O}} - ?$ $m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} - ?$</p>

Решение:

Массу безводной соли (CuSO_4), необходимую для приготовления заданного раствора определяем из формулы:

$$\omega_{(\text{CuSO}_4)} = \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100, \%$$

откуда $m_{\text{CuSO}_4} = \frac{\omega_{\text{CuSO}_4} \cdot m_{\text{р-ра}}}{100}$.

Масса раствора равна $m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}$; $m_{\text{р-ра}} = 2 \cdot 10^3 \cdot 1,084 = 2168 \text{ г}$, где 10^3 коэффициент перевода л в см^3 . Тогда масса CuSO_4 в растворе составляет:

$$m_{\text{CuSO}_4} = \frac{2168 \cdot 8}{100} = 173,4 \text{ г}.$$

Массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащую 86,7 г CuSO_4 , определяем из пропорции:

$$\begin{array}{ll} M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} - M_{\text{CuSO}_4} & 250 \text{ г/моль} - 160 \text{ г/моль} \\ m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{CuSO}_4} & m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} - 173,4 \text{ г} \end{array}$$

где $M_{\text{CuSO}_4} = 64 + 32 + 16 \cdot 4 = 160 \text{ г/моль}$;

$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 64 + 32 + 16 \cdot 4 + 5 \cdot (1 \cdot 2 + 16) = 250 \text{ г/моль}.$$

Тогда $m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{250 \cdot 173,4}{160} = 271 \text{ г}$.

Зная массу раствора и кристаллогидрата, определяем массу воды, необходимую для приготовления заданного раствора:

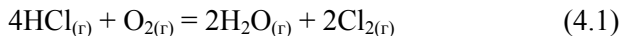
$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 2168 - 271 = 1897 \text{ г}.$$

Ответ: $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1897 \text{ г}$, $m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 271 \text{ г}$.

4. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УРОВЕНЬ А

1. Рассчитать изменение стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:



Дано: Уравнения химической реакции	Решение: Изменение стандартных энтальпии и энтропии химической реакции рассчитываем на основании первого следствия из закона Гесса:
$\Delta H_{r,298}^{\circ} - ?$	$\Delta H_{r,298}^{\circ} = [2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) + 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Cl}_{2(r)}) - [4\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HCl}_{(r)}) + \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_{2(r)})];$
$\Delta S_{r,298}^{\circ} - ?$	$\Delta S_{r,298}^{\circ} = [2S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) + 2S_{298}^{\circ}(\text{Cl}_{2(r)}) - [4S_{298}^{\circ}(\text{HCl}_{(r)}) + S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(r)})];$

где $\Delta H_{f,298}^{\circ}(B)$ и $\Delta U_{r,298}^{\circ}$ – стандартные энтальпии образования и энтропии веществ, которые находим из таблицы стандартных термодинамических величин

	$4\text{HCl}_{(r)}$	$+ \text{O}_{2(r)}$	$= 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	$+ 2\text{Cl}_{2(r)}$
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$,	4(-92,3)	0	2(-241,84)	0
кДж/моль				
S_{298}° ,	4(186,8)	205	2(188,7)	2(222,9)
Дж/(мольК)				

тогда: $\Delta H_{r,298}^{\circ} = 2(-241,84) - 4(-92,3) = -114,48$ кДж

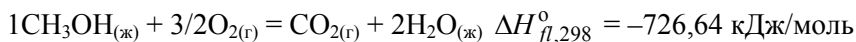
$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = (2 \cdot 188,7 + 2 \cdot 222,9) - (4 \cdot 186,8 + 205) = -129 \text{ Дж/К}$$

Ответ: $\Delta H_{r,298}^{\circ} = -114,48$ кДж, $\Delta S_{r,298}^{\circ} = -129$ Дж/К.

2. Стандартная энтальпия реакции сгорания метанола (CH_3OH) равна $(-726,64)$ кДж/моль. Написать термохимическое уравнение сгорания метанола и вычислить стандартную энтальпию его образования.

Дано: $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}) = -726,64$ кДж/моль	Решение: Стандартной энтальпией сгорания вещества $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{B})$ называется тепловой эффект
$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}) - ?$	реакции полного сгорания 1 моль органического вещества до $\text{CO}_{2(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ при стандартных условиях.

Составляем термохимическое уравнение сгорания 1 моль метанола:



Следовательно, для данной реакции $\Delta H_{r,298}^{\circ} = -726,64$ кДж.

Для определения $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)})$ используем первое следствие из закона Гесса для этой же реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^{\circ} &= 1\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_{2(г)}) + 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) - \\ &- \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}) - 3/2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_{2(г)}). \end{aligned}$$

Откуда:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}) &= 1\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_{2(г)}) + 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) - \\ &- \Delta H_{r,298}^{\circ} - 3/2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_{2(г)}). \end{aligned}$$

Значения стандартных энтальпий образования $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{B})$ веществ берем из таблицы стандартных термодинамических величин.

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}) &= 1(-393,5) + 2(-285,8) - (-726,64) = \\ &= -238,46 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}) = -238,46$ кДж/моль.

3. Можно ли при стандартных условиях восстановить до металла водородом оксид хрома (III), алюминием оксид марганца (II), оксидом углерода (II), оксид ртути (II). Ответ подтвердить расчетом $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ по значениям $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (В).

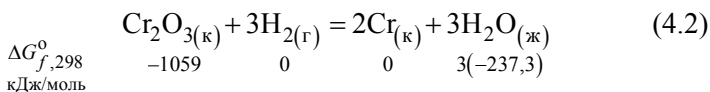
Дано: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$ $\text{MnO} + \text{Al}$ $\text{HgO} + \text{CO}$	Решение: Возможность самопроизвольного протекания реакции при заданных условиях определяется знаком величины энергии Гиббса для соответствующей реакции – если $\Delta G_{r,298}^{\circ} < 0$, то самопроизвольное протекание реакции возможно, если же $\Delta G_{r,298}^{\circ} > 0$, то протекание данной реакции невозможно.
$\Delta G_{r,298}^{\circ} - ?$	

Значения $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ определяем по I следствию из закона Гесса

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \sum_{\text{продуктов реакции}} \Delta G_{f,298}^{\circ} (B) - \sum_{\text{исходных веществ}} \Delta G_{f,298}^{\circ} .$$

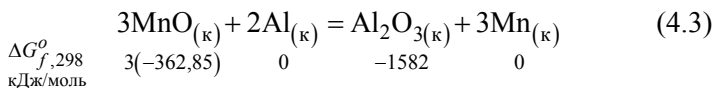
Значения $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (В) находим из справочной таблицы.

Записываем уравнения протекающих реакций



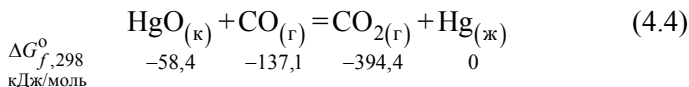
$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = 3(-237,3) - (-1059) = 374,1 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ величина положительная, то протекание реакции (4.2) невозможно.



$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = (-1582) - 3(-362,85) = -493,45 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ величина отрицательная, то протекание реакции (4.3) возможно.



$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = (-394,4) - [(-58,4) + (-137,1)] = -194,9 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ величина отрицательная, то протекание реакции (4.4) возможно.

УРОВЕНЬ В

1. При растворении в воде 8,15 г безводного ZnSO_4 выделилось 3880 Дж теплоты, а при растворении в воде 35 г кристаллогидрата $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в том же количестве воды поглотилось 456 Дж теплоты. Определить стандартную энтальпию образования кристаллогидрата из безводной соли и воды.

Дано:

$$m_{\text{ZnSO}_4} = 8,15 \text{ г}$$

$$m_{\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 250 \text{ г}$$

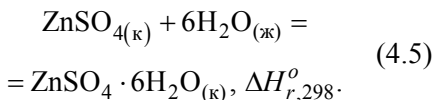
$$Q_p(\text{ZnSO}_4) = 3880 \text{ Дж}$$

$$Q_p(\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = -456 \text{ Дж}$$

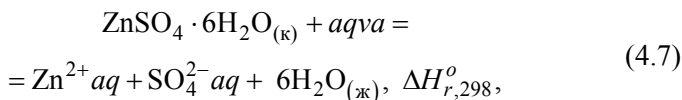
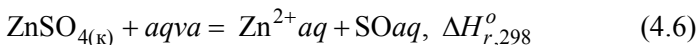
$$\Delta H_{r,298}^{\circ} - ?$$

Решение:

Процесс образования кристаллогидрата из безводной соли и воды описывается уравнением (4.5)



Процессы растворения безводного сульфата цинка и кристаллогидрата в воде можно представить в виде уравнений (4.6) и (4.7):

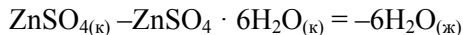


где $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ (4.6) – стандартная энтальпия растворения $\text{ZnSO}_{4(\text{к})}$;

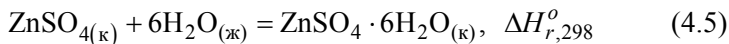
$\Delta H_{r,298}^{\circ}$ (4.7) – стандартная энтальпия растворения $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$.

Уравнение (4.5) и тепловой эффект его могут быть получены путем вычитания уравнения (4.7) из уравнения (4.6).

Получаем



После преобразования получим



Для нахождения стандартной энтальпии образования кристаллогидрата из безводной соли и воды используем выражение

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4.5) = \Delta H_{r,298}^{\circ} (4.6) - \Delta H_{r,298}^{\circ} (4.7)$$

Таким образом, далее необходимо вычислить стандартные энтальпии растворения безводной соли – $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ (4.6) и кристаллогидрата – $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ (4.7). Учитывая, что $\Delta H = Q_p$, то если $Q_p > 0$, энергия выделяется ($\Delta H < 0$), а если $Q_p < 0$, то энергия поглощается ($\Delta H > 0$) получим:

$$\Delta H_{\text{раст}, 298}^{\circ} (\text{В}) = \frac{-Q_p \cdot M_{\text{В}}}{m_{\text{В}} \cdot 1000}, \quad \text{кДж/моль}, \quad (4.8)$$

где Q_p – тепловой эффект растворения вещества, Дж;

$M_{\text{В}}$ – молярная масса вещества, г/моль;

$m_{\text{В}}$ – масса вещества, г;

1000 – пересчет Дж в кДж.

$$M_{\text{ZnSO}_4} = 161,4 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{ZnSO}_4} = 8,15 \text{ г}$$

Определяем стандартную энтальпию растворения безводной соли

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^{\circ} (4.6) &= \Delta H_{\text{раст}, 298}^{\circ} (\text{ZnSO}_4) = \\ &= \frac{-Q_p (\text{ZnSO}_4) \cdot M_{\text{ZnSO}_4}}{m_{\text{ZnSO}_4} \cdot 1000} = \frac{-3880 \cdot 161,4}{8,15 \cdot 1000} = 3,51 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta H_{r,298}^{\circ}(4.5) = -76,84 - 3,51 = -80,35$ кДж/моль.

Стандартная энтальпия образования кристаллогидрата из безводной соли и жидкой воды равна (-80,35 кДж/моль).

2. Найти массу метана, при полном сгорании, которого выделяется теплота, достаточная для нагревания 30 л воды от 30 до 90 °С. Мольная теплоемкость воды равна 75,3 Дж/моль·К. КПД теплового агрегата составляет 40 %.

Дано:
$V_{\text{H}_2\text{O}} = 30$ л
$t_1 = 30$ °С
$t_2 = 90$ °С
$C_p = 75,3$ Дж/моль·К
КПД = 40 %
$m_{\text{CH}_4} - ?$

Решение:

Определяем количество теплоты, необходимое для нагревания 30 л воды от 30 до 90 °С.

$$Q = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_p \Delta t = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot C_p \Delta t \quad (4.9)$$

т. к. $m_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3)$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 30 \text{ 000} \cdot 1 = 30 \text{ 000 г}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г/моль} \quad \Delta t = 90 - 30 = 60 \text{ К}$$

$$Q = \frac{30 \text{ 000}}{18} \cdot 75 \cdot 60 = 7 \text{ 500 000 Дж} = 7500 \text{ кДж.}$$

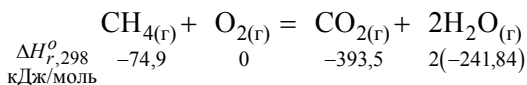
Учитывая КПД теплового агрегата требуется

$$Q_p = \frac{Q}{\text{КПД}} = \frac{7500}{0,4} = 18750 \text{ кДж теплоты.}$$

Такое количество теплоты необходимо получить при сжигании метана. Тепловой эффект реакции горения метана получим используя I следствие из закона Гесса

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum_{\text{продуктов}} \Delta H_{f,298}^{\circ} (B) - \sum_{\text{исходны хреакции}} \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{ веществ}$$

Уравнение горения метана



$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = (-393,5) + 2(-241,84) - (-74,9) = -802,28 \text{ кДж.}$$

Так как при сгорании одного моль метана выделяется 802,28 кДж, то определяем количество моль метана, которое необходимо для получения 18 750 кДж теплоты.

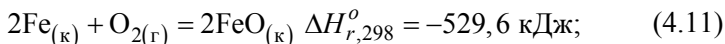
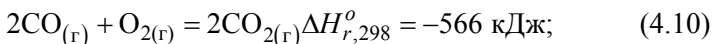
$$n_{\text{CH}_4} = \frac{18\,750}{802,28} = 23,37 \text{ моль.}$$

Определяем массу метана

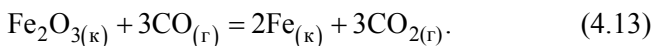
$$m_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CH}_4} = 23,37 \cdot 16 = 373,92 \text{ г.}$$

Ответ: $m_{\text{CH}_4} = 373,92 \text{ г.}$

3. Используя следующие термохимические уравнения:



Вычислить изменение стандартной энтальпии реакции



Дано: Термохимические уравнения трех реакций $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ заданной реакции – ?
--

Решение:
Комбинируя уравнения (4.10), (4.11) и (4.12), необходимо получить искомое уравнение (4.13). Для этого следует произвести следующие действия:

1. Искомое уравнение получим путем сложения предварительно подготовленных заданных уравнений.

2. Предварительная подготовка заданных уравнений заключается в:

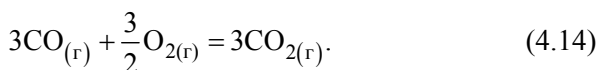
а) условном исключении из заданных уравнений тех участников реакции, которые отсутствуют в искомом уравнении;

б) умножении заданных уравнений и их тепловых эффектов на числа, которые позволяют получить коэффициенты, стоящие перед теми же веществами в искомой реакции;

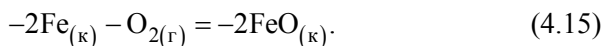
в) умножении заданных реакций и тепловых эффектов на (-1) в случае, если для получения искомого уравнения необходимо перенести вещества заданной реакции вправо или влево от знака равенства.

3. Складываем левые и правые части предварительно подготовленных заданных уравнений и их тепловые эффекты.

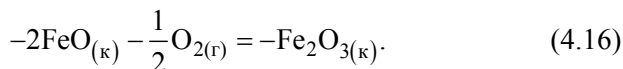
Для решения задачи в первом термохимическом уравнении приводим в соответствие коэффициенты, необходимые для получения искомого уравнения. Для этого уравнение (4.10) умножаем на $\frac{3}{2}$, получаем:



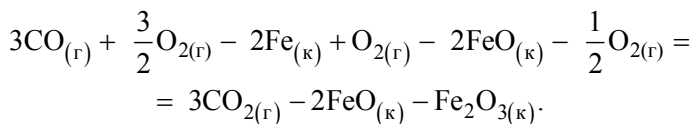
Заданное уравнение (4.11) умножаем на (-1) , т. к. в искомом уравнении $2\text{Fe}_{(к)}$ стоят в правой части уравнения, а в заданном в левой части уравнения, в результате получаем:



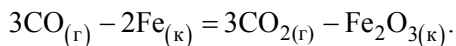
Заданное уравнение (4.11) умножаем на $\left(-\frac{1}{2}\right)$, т. к. в искомом уравнении имеем 1 моль $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)}$, который находится в левой части уравнения, а в заданном 2 моль Fe_2O_3 , находится в правой части, в результате получаем:



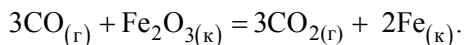
Складываем левые и правые части уравнений (4.14), (4.15), (4.16):



После сокращения получим:



Перенесем значения со знаком минус из левой части в правую, а из правой в левую часть уравнения получаем уравнение (4.13):



Значение изменения стандартной энтальпии реакции вычислим путем сложения изменений стандартных энтальпий реакций (4.10), (4.11), (4.12), умноженных на те же коэффициенты.

$$\begin{aligned}\Delta H_{r,298}^{\circ} &= (-566) \cdot \frac{3}{2} + (-529,6) \cdot (-1) + \\ &+ (-585,2) \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) = -26,8 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Ответ: $\Delta H_{r,298}^{\circ} = -26,8 \text{ кДж.}$

5. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

УРОВЕНЬ А

1. Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $A_{(г)} + 2B_{(г)} = 2C_{(г)}$. Константа скорости этой реакции равна 0,1. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{0(A)} = 0,4$ моль/л, $c_{0(B)} = 0,8$ моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и определить, во сколько раз она изменится, если концентрация вещества А уменьшится на 0,1 моль/л.

Дано: Уравнение реакции $K = 0,1$ $c_{0(A)} = 0,4$ моль/л $c_{0(B)} = 0,8$ моль/л c_A уменьшается на 0,1 моль/л
$v_{нач.} - ?$ $\frac{v_{кон.}}{v_{нач.}} - ?$

Решение:

В простейших одностадийных реакциях скорость пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B^2 \quad (5.1)$$

$$v_{нач.} = k \cdot c_{0(A)} \cdot c_{0(B)}^2 = 0,1 \cdot 0,4 \cdot 0,8^2 = 0,0256 \text{ моль/(л·с)}$$

Уменьшение концентрации вещества А на 0,1 моль/л сопровождается уменьшением концентрации вещества В на 0,2 моль/л, так как исходные вещества реагируют между собой согласно стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:

$$\begin{aligned} &1 \text{ моль А} - 2 \text{ моль В} \\ &0,1 \text{ моль А} - x \text{ моль В} \end{aligned}$$

$$x = \frac{0,1 \cdot 2}{1} = 0,2 \text{ моль,}$$

тогда $v_{кон.} = 0,1(0,4 - 0,1)(0,8 - 0,2)^2 = 0,0108$ моль/(л·с).

В связи с уменьшением концентрации реагирующих веществ в ходе реакции скорость реакции уменьшается:

$$\frac{v_{\text{кон.}}}{v_{\text{нач.}}} = \frac{0,0108}{0,0256} = \frac{1}{2,37}.$$

Ответ: $v_{\text{нач.}} = 0,0256$ моль/(л·с).

При уменьшении концентрации вещества А на 0,1 моль/л скорость реакции уменьшилась в 2,37 раза.

2. Как изменится скорость реакции:

$2\text{CO}_{(\Gamma)} + \text{O}_{2(\Gamma)} = 2\text{CO}_{2(\Gamma)}$, если:

- а) уменьшить давление в системе в 2 раза;
- б) уменьшить объем системы в 3 раза?

<p>Дано: Уравнение реакции а) P уменьшается в два раза, б) V уменьшается в три раза</p>	<p>Решение: На основании закона действующих масс</p> $v_o = k \cdot (c_{\text{CO}})^2 c_{\text{O}_2} \quad (5.2)$ <p>а) уменьшение давления в системе в 2 раза равносильно уменьшению концентраций реагирующих веществ во столько же раз.</p>
$\frac{v_1}{v_0} = ?$	

Следовательно:

$$v_1 = k \cdot \left(\frac{c_{\text{CO}}}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{c_{\text{O}_2}}{2}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot k \cdot (c_{\text{CO}})^2 c_{\text{O}_2} = \frac{1}{8} v_0.$$

Тогда:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{1}{8}.$$

б) уменьшение объема в системе в 3 раза равносильно увеличению концентрации реагирующих веществ во столько же раз:

$$v_1 = k \cdot (3c_{\text{CO}})^2 \cdot (3c_{\text{O}_2}) = 3^2 \cdot 3 \cdot k \cdot (c_{\text{CO}})^2 \cdot c_{\text{O}_2} = 27v_0.$$

Тогда $\frac{v_1}{v_0} = 27$.

Ответ: а) при уменьшении давления в 2 раза скорость реакции уменьшится в 8 раз;

б) при уменьшении объема системы в 3 раза скорость реакции увеличится в 27 раз.

3. Энергия активации некоторой реакции равна 60 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции:

а) при повышении температуры от 320 до 360 К?

б) если она протекает при 298 К в присутствии катализатора ($E_{\text{акт(кат)}} = 48$ кДж/моль)?

<p>Дано:</p> <p>$E_{\text{акт}} = 60$ кДж/моль</p> <p>а) $T_1 = 320$ К</p> <p>$T_2 = 360$ К</p> <p>б) $T = 298$ К</p> <p>$E_{\text{акт(кат)}} = 48$ кДж/моль</p>
<p>а) $\frac{v_{360}}{v_{320}} - ?$</p> <p>б) $\frac{v_{\text{кат}}}{v} - ?$</p>

Решение:

а) Из уравнения Аррениуса получаем:

$$\lg \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{E_{\text{акт}}}{2,3 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\lg \frac{v_{360}}{v_{320}} = \frac{60 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314} \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{360} \right) = 1,09,$$

где 10^3 – коэффициент пересчета кДж в Дж, тогда

$$\frac{v_{360}}{v_{320}} = 10^{1,09} = 12,3 \text{ раза.}$$

б) Зависимость скорости реакции от наличия катализатора выражается уравнением:

$$\lg \frac{v_{\text{кат}}}{v} = \frac{E_{\text{акт}} - E_{\text{акт(кат)}}}{2,3 \cdot R \cdot T} = \frac{(60 - 48) \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 2,11,$$

откуда $\frac{v_{\text{кат}}}{v} = 10^{2,11} = 129$.

Ответ: а) при повышении температуры от 320 до 360 К скорость реакции возрастает в 12,3 раза;

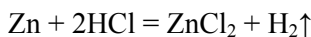
б) в присутствии катализатора скорость реакции возрастает в 129 раз.

УРОВЕНЬ В

1. При погружении цинковой пластины в раствор хлороводородной кислоты за одно и то же время при температуре 293 К выделилось 8 см^3 водорода, а при температуре 303 К – 17 см^3 водорода. Водород собран над водой при давлении 740 мм рт. ст. Рассчитать энергию активации протекающей реакции. Давление паров воды составляет 17,54 мм рт. ст.

Дано:
$T_1 = 293 \text{ К}$
$T_2 = 303 \text{ К}$
$V_{\text{H}_2}(T_1) = 8 \text{ см}^3$
$V_{\text{H}_2}(T_2) = 17 \text{ см}^3$
$P_{\text{H}_2\text{O}} = 17,54 \text{ мм рт. ст.}$
$P = 740 \text{ мм рт. ст.}$
$E_{\text{акт}} - ?$

Решение:



Из уравнения

$$\lg \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{E_{\text{акт}}}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

выражаем энергию активации

$$E_{\text{акт}} = 2,3R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} \quad (5.3)$$

Скорость гетерогенной реакции определяем по уравнению:

$$v = \frac{n_{\text{H}_2}}{S \cdot \tau}, \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин}), \quad (5.4)$$

где n_{H_2} – количество моль выделяющегося водорода;

S – площадь цинковой пластины, см^2 ;

τ – время протекания реакции, мин.

Определяем отношение скоростей выделения водорода при двух различных температурах (площадь пластины и время протекания реакции постоянны):

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{n_{H_2(T_2)}}{S \cdot \tau} \cdot \frac{n_{H_2(T_1)}}{S \cdot \tau} = \frac{n_{H_2(T_2)}}{n_{H_2(T_1)}}. \quad (5.5)$$

По уравнению Менделеева-Клапейрона $P_{H_2} \cdot V_{H_2} = n_{H_2} \cdot R \cdot T$, а так как $P_{H_2} = (P - P_{H_2O})$, то

$$(P - P_{H_2O}) \cdot V_{H_2} = n_{H_2} R \cdot T, \quad (5.6)$$

где P – общее давление газов, мм рт. ст.;

P_{H_2O} – давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм рт. ст.;

V_{H_2} – объем выделившегося водорода, см³;

T – температура опыта, К;

R – универсальная газовая постоянная.

Из уравнения (5.6)

$$n_{H_2} = (P - P_{H_2O}) \cdot V_{H_2} / R \cdot T. \quad (5.7)$$

Подставив выражение (5.7) для температур T_1 и T_2 в отношение (5.5), получим

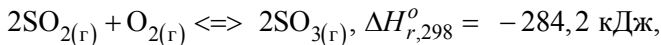
$$\begin{aligned} \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} &= \frac{(P - P_{H_2O}) \cdot V_{H_2(T_2)}}{R \cdot T_2} \cdot \frac{(P - P_{H_2O}) \cdot V_{H_2(T_1)}}{R \cdot T_1} = \\ &= \frac{(P - P_{H_2O}) \cdot V_{H_2(T_2)} \cdot RT_1}{(P - P_{H_2O}) \cdot V_{H_2(T_1)} \cdot RT_2} = \frac{17 \cdot 293}{8 \cdot 303} = 2,055, \end{aligned}$$

откуда

$$E_{\text{акт}} = 2,3 \cdot 8,314 \frac{303 \cdot 293}{303 - 293} \lg 2,055 = 53\,104 \text{ Дж/моль} = 53,1 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $E_{\text{акт}} = 53,1 \text{ кДж/моль}.$

2. На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие:



- при: а) понижении температуры;
 б) повышении концентрации SO_3 ;
 в) повышении давления.

Записать выражение для константы равновесия реакции. Ответы обосновать.

Дано: Уравнение реакции $\Delta H_{r,298}^{\circ} = -284,2 \text{ кДж}$
Определить направление смещения равновесия при изменении T, P, c_{SO_3}

Решение:

Выражение константы равновесия реакции может быть приведено в зависимости от равновесных парциальных давлений газообразных участников реакции (5.8) или от их равновесных концентраций (5.9):

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}, \quad (5.8)$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}. \quad (5.9)$$

а) Выражение зависимости константы равновесия от термодинамических характеристик реакции имеет вид:

$$-2,3RT \lg K_p = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{r,298}^{\circ}, \text{ откуда } K_p = 10^{-\frac{\Delta H_{r,298}^{\circ}}{2,3RT} + \frac{\Delta S_{r,298}^{\circ}}{2,3R}}.$$

Смещение равновесия реакции при изменении температуры зависит от знака изменения стандартной энтальпии реакции $\Delta H_{r,298}^{\circ}$. Так как $\Delta H_{r,298}^{\circ} < 0$, то при понижении температуры показатель степени

$\left(\frac{\Delta H_{r,298}^{\circ}}{2,3RT} \right)$ будет возрастать, а значит и значение K_p будет возрастать.

$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$ возрастает при увеличении числителя и уменьшении

знаменателя, а это возможно при протекании прямой реакции, т. е. равновесие $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$ будет смещено вправо (\rightarrow).

б) Константа равновесия $K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$ остается величиной

постоянной при любом изменении концентрации участников реакции. Поэтому при повышении концентрации SO_3 (числитель) при неизменном значении K_c должны автоматически возрасти концентрации исходных веществ (знаменатель), а это возможно при протекании обратной реакции, т. е. в этом случае равновесие сместится влево (\leftarrow).

в) В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение давления смещает равновесие в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением давления или уменьшением суммарного числа моль газообразных веществ.

$$\sum n_{\text{исх. в-в}}^{\text{газ. моль}} = 2 \text{ моль } \text{SO}_{2(\text{r})} + 1 \text{ моль } \text{O}_{2(\text{r})} = 3 \text{ моль (газ)}$$

$$\sum n_{\text{прод. р-ции}}^{\text{газ. моль}} = 2 \text{ моль } \text{SO}_{3(\text{r})} = 2 \text{ моль (газ)}$$

Следовательно, при повышении давления равновесие системы смещается вправо (\rightarrow).

2. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы $4\text{NH}_{3(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{N}_{2(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, если исходные концентрации $\text{NH}_{3(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$ соответственно равны 6,0 и 5,0 моль/л, а равновесная концентрация $\text{N}_{2(\text{r})}$ равна 1,8 моль/л.

Дано:
Уравнение реакции
$c_{0(\text{NH}_3)} = 6,0 \text{ моль/л}$
$c_{0(\text{O}_2)} = 5,0 \text{ моль/л}$
$[\text{N}_2] = 1,8 \text{ моль/л}$
$K_c - ?$

Решение:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^6 \cdot [\text{N}_2]^2}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^3} \quad (5.11)$$

Расчет количеств прореагировавших и образовавшихся при установлении равновесия веществ проводится по уравнению реакции.

Равновесная концентрация исходных веществ равна разности исходной концентрации и концентрации прореагировавших веществ. Равновесная концентрация продуктов реакции равна количеству образовавшихся продуктов реакции, т. к. в исходном состоянии их количество было равно нулю.

Обозначим через x количество моль прореагировавших или образовавшихся веществ. Тогда с учетом коэффициентов в уравнении реакции отношения концентраций во второй строке под уравнением реакции равны: ($c_{\text{NH}_3} : c_{\text{O}_2} : c_{\text{N}_2} : c_{\text{H}_2\text{O}} = 4 : 3 : 2 : 6$).

Последовательность расчетов равновесных концентраций веществ, участвующих в реакции, показана ниже:

	4NH ₃ + 3O ₂		<=>	2N ₂ + 6H ₂ O	
Исходная концентрация веществ, моль/л	6,0	5,0		0	0
Прореагировало, моль/л	4x	3x	Образовалось, моль/л	2x	6x
Равновесная концентрация веществ, моль/л	6,0-4x	5,0-3x		2x	6x

По условию задачи равновесная концентрация N₂ равна 1,8 моль/л. В то же время [N₂] = 2x. Следовательно, 2x = 1,8, а x = 0,9. Тогда равновесные концентрации веществ равны, моль/л:

$$[\text{NH}_3] = 6,0 - 4 \cdot 0,9 = 2,4 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{O}_2] = 5,0 - 3 \cdot 0,9 = 2,3 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{N}_2] = 1,8 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 6,0 \cdot 0,9 = 5,4 \text{ моль/л.}$$

$$K_c = \frac{5,4^6 \cdot 1,8^2}{2,4^4 \cdot 2,3^3} = 198,95.$$

Ответ: $K_c = 198,95$.

6. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

УРОВЕНЬ А

1. Вычислить:

а) температуру кипения;

б) температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,1 моль сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в 500 г раствора.

$$\mathcal{E}_T^{H_2O} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль},$$

$$K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$$

Дано:
$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 0,1$ моль
$m_{\text{р-ра}} = 500$ г
$\mathcal{E}_T^{H_2O} = 0,52$ кг·К/моль
$K_T^{H_2O} = 1,86$ кг·К/моль
$t_{\text{кип р-ра}} - ?$
$t_{\text{зам р-ра}} - ?$

Решение:

а) Температура кипения водного раствора сахарозы рассчитывается по уравнению:

$$t_{\text{кип р-ра}} = t_{\text{кип}(H_2O)} + \Delta t_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C} + \Delta t_{\text{кип}},$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = \mathcal{E}_T^{H_2O} c_m(C_{12}H_{22}O_{11}),$$

$c_m(C_{12}H_{22}O_{11})$ – моляльность сахарозы в растворе, моль/кг.

$$c_m(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{n_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot 1000}{m_{H_2O}}, \quad (6.1)$$

где $n_{C_{12}H_{22}O_{11}}$ – количество растворенной сахарозы, моль.

$$m_{H_2O} = m_{\text{р-ра}} - m_{C_{12}H_{22}O_{11}}, \text{ г}$$

$$c_m(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{0,1 \cdot 1000}{(500 - 0,1 \cdot M_{C_{12}H_{22}O_{11}})} = \frac{0,1 \cdot 1000}{500 - 0,1 \cdot 342} = 0,21 \text{ моль/кг}$$

$$M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342 \text{ г/моль}, \quad \Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \cdot 0,21 = 0,11^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кип р-ра}} = 100^\circ\text{C} + 0,11^\circ\text{C} = 100,11^\circ\text{C};$$

б) Температура замерзания водного раствора рассчитывается по уравнению:

$$t_{\text{зам р-ра}} = t_{\text{зам(H}_2\text{O)}} - \Delta t_{\text{зам}} = 0 \text{ }^\circ\text{C} - \Delta t_{\text{зам}},$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_T^{\text{H}_2\text{O}} c_m (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}),$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \cdot 0,21 = 0,39 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$t_{\text{зам р-ра}} = 0 \text{ }^\circ\text{C} - 0,39 \text{ }^\circ\text{C} = -0,39 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ответ: $t_{\text{кип р-ра}} = 100,11 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{зам р-ра}} = -0,39 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. В 100 г воды содержится 2,3 г неэлектролита. Раствор обладает при 25 °C осмотическим давлением, равным 618,5 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора принять равной 1,05 г/см³. $R = 8,314 \text{ л}\cdot\text{кПа}/(\text{моль}\cdot\text{К})$

Дано:
$m_{\text{B}} = 2,3 \text{ г}$
$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
$m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ г}$
$\pi = 618,5 \text{ кПа}$
$\rho_{\text{р-ра}} = 1,05 \text{ г/см}^3$
$M_{\text{B}} - ?$

Решение:

$$\pi = \frac{m_{\text{B}}}{M_{\text{B}} \cdot V_{\text{р-ра}}} \cdot R \cdot T, \text{ кПа}, \quad (6.2)$$

где m_{B} – масса растворенного неэлектролита, г;
 M_{B} – молярная масса растворенного неэлектролита, г/моль.

$$T = 273 + t^\circ$$

$$\begin{aligned} V_{\text{р-ра}} &= m_{\text{р-ра}} / \rho_{\text{р-ра}} = (m_{\text{B}} + m_{\text{H}_2\text{O}}) / \rho_{\text{р-ра}} = \\ &= \frac{100 + 2,3}{1,05} = 97,43 \text{ см}^3 = 0,097 \text{ л}. \end{aligned}$$

$$M_{\text{B}} = \frac{m_{\text{B}} \cdot R \cdot T}{\pi \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot (273 + 25)}{618,5 \cdot 0,097} = 94,98 \text{ г/моль}.$$

Ответ: молярная масса растворенного вещества равна 94,98 г/моль.

3. Определить давление насыщенного пара над 1,0 %-м водным раствором карбамида ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) при 298 К, если давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 3,166 кПа.

Дано:
$\omega_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 1,0 \%$
$T = 298 \text{ К}$
$p_0 = 3,166 \text{ кПа}$
$p - ?$

Решение:

Давление насыщенного пара воды над раствором электролита равно:

$$p = p_0 \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} = p_0 \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$= p_0 \cdot \frac{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}},$$

где p – давление насыщенного пара растворителя над раствором, кПа;

p_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя, кПа;

$x_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная доля растворителя (H_2O);

$n_{\text{H}_2\text{O}}$ – количество воды, моль;

$n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – количество $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, моль.

В 100 г раствора содержится 1 г карбамида и 99 г воды.

$$p = 3,166 \cdot \frac{\frac{99}{18}}{\frac{1}{60} + \frac{99}{18}} = 3,156 \text{ кПа.}$$

Ответ: давление насыщенного водяного пара над 1 %-м водным раствором $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ составляет 3,156 кПа.

УРОВЕНЬ В

1. Определить давление насыщенного пара воды над 0,05 М раствором хлорида кальция ($\rho = 1,041 \text{ г/см}^3$) при 301 К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 3,78 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида кальция равна 0,85.

Дано:
$c_{\text{CaCl}_2} = 0,05$ моль/л
$T = 301$ К
$\rho = 1,041$ г/см ³
$\alpha = 0,85$
$p_0 = 3,78$ кПа
$p - ?$

Решение:

Давление насыщенного пара воды над раствором электролита равно:

$$p = p_0 \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{i \cdot n_{\text{CaCl}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = p_0 \cdot \frac{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}{i \cdot \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}, \quad (6.4)$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – количество воды, моль;

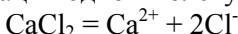
n_{CaCl_2} – количество CaCl_2 , моль;

i – изотонический коэффициент.

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1}, \quad i = \alpha(k-1) + 1, \quad (6.5)$$

где α – кажущаяся степень диссоциации CaCl_2 ;

k – общее количество ионов, образующихся при полной диссоциации одной молекулы CaCl_2 .



$$k = 3$$

$$i = 0,85(3-1) + 1 = 2,7$$

$$c_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2} \cdot V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/л}, \quad (6.6)$$

откуда $m_{\text{CaCl}_2} = c_{\text{CaCl}_2} \cdot M_{\text{CaCl}_2} \cdot V_{\text{р-ра}}$, г $M_{\text{CaCl}_2} = 111$ г/моль.

Для расчета берем 1 л раствора

$$m_{\text{CaCl}_2} = 0,05 \cdot 111 \cdot 1 = 5,55 \text{ г.}$$

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho = 1000 \cdot 1,041 = 1041 \text{ г.}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{CaCl}_2} = 1041 - 5,55 = 1035,45 \text{ г.}$$

$$p = 3,78 \cdot \frac{1035,45}{2,7 \cdot \frac{5,55}{111} + \frac{1035,45}{18}} = 3,77 \text{ кПа.}$$

Ответ: давление насыщенного пара над раствором равно 3,77 кПа.

2. Определить осмотическое давление 1,5 % раствора карбоната натрия при 25 °С. Плотность раствора равна 1,015 г/см³. Кажущаяся степень диссоциации карбоната натрия равна 0,9.

Дано:
$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,5 \%$
$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
$\rho = 1,015 \text{ г/см}^3$
$\alpha = 0,9$
$\pi - ?$

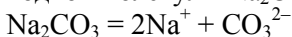
Решение:

$$\pi = i \cdot c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot R \cdot T, \text{ кПа} \quad (6.7)$$

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1}; i = \alpha(k-1) + 1,$$

где α – кажущаяся степень диссоциации;

k – общее количество ионов, образующихся при полной диссоциации одной молекулы Na_2CO_3



$$k = 3, \text{ тогда } i = 0,9(3-1) + 1 = 2,8$$

$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – молярная концентрация Na_2CO_3 , моль/л

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/л.}$$

В 100 г 1,5 %-го раствора содержится 1,5 г Na_2CO_3

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{100}{1,015} = 98,5 \text{ см}^3 = 0,0985 \text{ л.}$$

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1,5}{106 \cdot 0,0985} = 0,144 \text{ моль/л.}$$

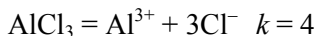
$$\pi = 2,8 \cdot 0,144 \cdot 8,314 \cdot 298 = 998,96 \text{ кПа.}$$

Ответ: осмотическое давление 1,5 % раствора Na_2CO_3 равно 998,96 кПа.

3. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор хлорида алюминия с массовой долей 1,5 % кристаллизуется (замерзает) при температуре (–0,69 °С).

$$K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль.}$$

Дано: $\omega_{\text{AlCl}_3} = 1,5\%$ $t_{\text{зам р-ра}} = -0,69 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{K}/\text{моль}$ $\alpha - ?$	Решение: $\alpha = \frac{i-1}{k-1},$ где k – общее количество ионов, образующихся при полной диссоциации одной молекулы AlCl_3 .
--	--



$$\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K_T^{\text{H}_2\text{O}} c_m(\text{AlCl}_3), \quad (6.8)$$

$$i = \frac{\Delta t_{\text{зам}}}{K_T^{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_m(\text{AlCl}_3)} = \frac{0 - t_{\text{зам р-ра}}}{K_T^{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_m(\text{AlCl}_3)},$$

где $c_m(\text{AlCl}_3) = \frac{m_{\text{AlCl}_3} \cdot 1000}{M_{\text{AlCl}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}$, моль/кг.

В 100 г 1,5 %-го раствора содержится 1,5 г AlCl_3 и 98,5 г воды.

$$c_m(\text{AlCl}_3) = \frac{1,5 \cdot 1000}{133,5 \cdot 98,5} = 0,114 \text{ моль/кг},$$

$$M_{\text{AlCl}_3} = 133,5 \text{ г/моль},$$

$$i = \frac{0 - (-0,69)}{1,86 \cdot 0,114} = 3,25,$$

$$\alpha = \frac{3,25 - 1}{4 - 1} = 0,75 \text{ (75 \%)}.$$

Ответ: кажущаяся степень диссоциации AlCl_3 равна 0,75 (75 %).

7. РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

УРОВЕНЬ А

1. Вычислить рН следующих водных растворов:

а) 0,02 М НСl;

б) 0,2 М КОН.

Дано:
$c_{\text{НСl}} = 0,02 \text{ М}$
$c_{\text{КОН}} = 0,2 \text{ М}$
рН – ?

Решение:



$$\text{рН} = -\lg c_{\text{H}^+} \quad c_{\text{H}^+} = c_{\text{НСl}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{H}^+},$$

НСl – сильный электролит, $\alpha = 1$;

n_{H^+} – число H^+ , образовавшихся при диссоциации одной молекулы НСl;

$$n_{\text{H}^+} = 1, \text{ тогда } c_{\text{H}^+} = c_{\text{НСl}} = 0,02 \text{ моль/л} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$\text{рН} = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = 1,7$$



$$\text{рН} = 14 - \text{рОН}; \quad \text{рОН} = -\lg c_{\text{ОН}^-};$$

$$c_{\text{ОН}^-} = c_{\text{КОН}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{ОН}^-},$$

КОН – сильный электролит, $\alpha = 1$;

$n_{\text{ОН}^-}$ – число ОН^- , образовавшихся при диссоциации одной молекулы КОН, $n_{\text{ОН}^-} = 1$, тогда

$$c_{\text{ОН}^-} = c_{\text{КОН}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}, \quad \text{рОН} = -\lg(2 \cdot 10^{-1}) = 0,7,$$

$$\text{рН} = 14 - 0,7 = 13,3$$

Ответ: рН 0,02 М НСl равен 1,7; рН 0,2 М КОН равен 13,3.

2. Вычислить рН 0,05 М водного раствора хлорноватистой кислоты (НОСl).

Дано:	Решение:	
$c_{\text{HOCl}} = 0,05 \text{ M}$		$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$ (7.3)
pH – ?		HOCl – слабый электролит.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \quad [\text{H}^+] = c_{\text{HOCl}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{H}^+},$$

n_{H^+} – число H^+ образовавшихся при диссоциации одной молекулы HOCl, $n_{\text{H}^+} = 1$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{HOCl}}}{C_{\text{HOCl}}}},$$

где K_{HOCl} – константа диссоциации HOCl:

$$K_{\text{HOCl}} = 5,0 \cdot 10^{-8}, \text{ ([1] табл. П6),}$$

тогда $\alpha = \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 10^{-3}$.

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HOCl}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

тогда $\text{pH} = -\lg 5,0 \cdot 10^{-5} = 4,3$.

Ответ: pH 0,05 M HOCl равен 4,3.

3. Определить произведение растворимости MgF_2 , если его растворимость в воде при 25 °C равна $1,17 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Дано:	Решение:
$c_{\text{MgF}_2} = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$	Равновесие между осадком малорастворимого электролита и его насыщенным раствором выражается уравнением:
$\text{ПР}_{\text{MgF}_2} - ?$	



$$\text{ПР}_{\text{MgF}_2} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2,$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = c_{\text{MgF}_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Mg}^{2+}}, \quad [\text{F}^-] = c_{\text{MgF}_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{F}^-}.$$

MgF_2 – сильный электролит, $\alpha = 1$.

$n_{\text{Mg}^{2+}} = 1$, $n_{\text{F}^-} = 2$ (из уравнения (7.4))

$[\text{Mg}^{2+}] = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 1 = 1,17 \cdot 10^{-3}$ моль/л,

$[\text{F}^-] = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 2 = 2,34 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Тогда $PP_{\text{MgF}_2} = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot (2,34 \cdot 10^{-3})^2 = 6,41 \cdot 10^{-9}$.

Ответ: $PP_{\text{MgF}_2} = 6,41 \cdot 10^{-9}$.

УРОВЕНЬ В

1. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 25 см³ 0,1 М раствора HCl, 20 см³ 0,2 М раствора NaOH и 50 см³ H₂O.

Дано:
$V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ см}^3$
$c_{\text{NaOH}} = 0,2 \text{ моль/л}$
$V_{\text{HCl}} = 25 \text{ см}^3$
$c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ моль/л}$
pH – ?

Решение:



Рассчитываем химическое количество исходных веществ:

$$\begin{aligned} n_{\text{NaOH}} &= c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = \\ &= 0,2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} = 0,004 \text{ моль,} \end{aligned}$$

$$n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} = 0,0025 \text{ моль,}$$

где 10^{-3} – коэффициент перевода мл в л.

Из уравнения реакции (7.5) следует, что число моль NaOH, вступившего в реакцию, равно числу моль HCl.

Определяем вещество, оставшееся в избытке:

$$0,004 \text{ моль} > 0,0025 \text{ моль}$$

Следовательно, в избытке, который определяет pH среды остался NaOH.

Тогда количество избыточного NaOH в растворе:

$$n_{\text{NaOH}} = 0,004 - 0,0025 = 0,0015 \text{ моль.}$$

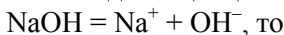
Учитывая, что суммарный объем раствора складывается из объемов двух растворов и воды,

$$V_{\text{р-ра}} = V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = \\ = 25 \cdot 10^{-3} + 20 \cdot 10^{-3} + 50 \cdot 10^{-3} = 95 \cdot 10^{-3} \text{ л,}$$

Молярная концентрация NaOH равна:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,0015}{0,095} = 0,016 \text{ моль/л.}$$

Так как диссоциация NaOH протекает по уравнению:



$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{NaOH}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{OH}^-} = 0,016 \cdot 1 \cdot 1 = 0,016 \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 0,016 = 1,80$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}, \quad \text{pH} = 14 - 1,80 = 12,20$$

Ответ: pH = 12,20.

2. Определить, образуется ли осадок, если смешали 100 см³ 0,01 М водного раствора хлорида кальция и 200 см³ 0,02 М водного раствора карбоната натрия.

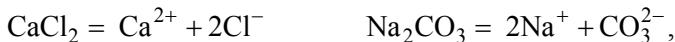
<p>Дано:</p> <p>$c_{\text{CaCl}_2} = 0,01 \text{ М}$</p> <p>$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,02 \text{ М}$</p> <p>$V_{\text{CaCl}_2} = 100 \text{ см}^3$</p> <p>$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 200 \text{ см}^3$</p>	<p>Решение:</p> <p>При смешении растворов протекает следующая реакция:</p> $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{NaCl} \quad (7.6)$ <p>Осадок CaCO₃ образуется только в случае, если</p> $c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}} > \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ ([1] табл. П5).}$
<p>Образуется ли осадок?</p>	

Поскольку смешали 100 см³ раствора CaCl₂ и 200 см³ Na₂CO₃, то объем раствора после смешения составляет 300 см³. После смешения с учетом разбавления растворов концентрации ионов Ca²⁺ и CO₃²⁻ будут равны:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{3} c_{\text{CaCl}_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Ca}^{2+}}; \quad c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{2}{3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot \alpha \cdot n_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

CaCl₂ и Na₂CO₃ – сильные электролиты, α = 1.

Процессы диссоциации CaCl_2 и Na_2CO_3 протекают по следующим уравнениям:



следовательно, $n_{\text{Ca}^{2+}} = 1$ и $n_{\text{CO}_3^{2-}} = 1$.

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{3} \cdot 0,01 \cdot 1 \cdot 1 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{2}{3} \cdot 0,02 \cdot 1 \cdot 1 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}} = 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} = 4,29 \cdot 10^{-5}.$$

Так как $4,29 \cdot 10^{-5} > 5 \cdot 10^{-9}$ ($\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$), то осадок CaCO_3 образуется.

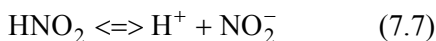
Ответ: осадок CaCO_3 образуется.

3. Вычислить pH 0,01 М водного раствора HNO_2 , содержащего, кроме того, 0,02 моль/л KNO_2 .

Дано:
$c_{\text{HNO}_2} = 0,01 \text{ М}$
$c_{\text{KNO}_2} = 0,02 \text{ М}$
pH – ?

Решение:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$$



$$K_{\text{HNO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}.$$

Прибавление KNO_2 к раствору HNO_2 смещает равновесие диссоциации HNO_2 влево за счет увеличения концентрации иона NO_2^- . В результате, в системе устанавливается равновесие при новых концентрациях H^+ и NO_2^- , но значение константы диссоциации HNO_2 при этом остается прежним.

Тогда обозначим равновесную концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ в новых условиях через x : $[\text{H}^+] = x$ моль/л.

Общая равновесная концентрация иона $[\text{NO}_2^-]$ равна сумме концентраций иона NO_2^- , образовавшегося при диссоциации HNO_2 и при диссоциации KNO_2 :

$$[\text{NO}_2^-] = c_{\text{NO}_2^-}^{\text{из HNO}_2} + c_{\text{NO}_2^-}^{\text{из KNO}_2}$$

Концентрация ионов NO_2^- , образовавшихся при диссоциации HNO_2 , равна x моль/л, так как при диссоциации 1 моль HNO_2 образуется 1 ион H^+ и 1 ион NO_2^- (из уравнения (7.7)).

Концентрация ионов NO_2^- , образовавшихся при диссоциации KNO_2 равна: $c_{\text{NO}_2^-} = c_{\text{KNO}_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{NO}_2^-} = 0,2 \cdot 1 \cdot 1 = 0,2$ моль/л (из уравнения (7.8)), KNO_2 – сильный электролит, $\alpha = 1$, $n_{\text{NO}_2^-} = 1$, тогда

$$[\text{NO}_2^-] = (x + 0,02) \text{ моль/л.}$$

Равновесная концентрация недиссоциированных молекул $[\text{HNO}_2] = (0,01 - x)$ моль/л.

$$K = \frac{x(x + 0,02)}{0,01 - x} = 4 \cdot 10^{-4}, \text{ ([1] табл. П6).}$$

Так как, $x \ll 0,01$ моль/л, то ввиду его малого значения в выражениях $(x + 0,02)$ и $(0,01 - x)$ можно пренебречь, и данное выражение записать в виде:

$$\frac{0,02 \cdot x}{0,01} = 4 \cdot 10^{-4}; \text{ откуда } x = [\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg(2 \cdot 10^{-4}) = 3,7.$$

Ответ: pH = 3,7.

8. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

УРОВЕНЬ А

1. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:

а) сульфата хрома (III) ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$);

б) сульфида натрия (Na_2S),

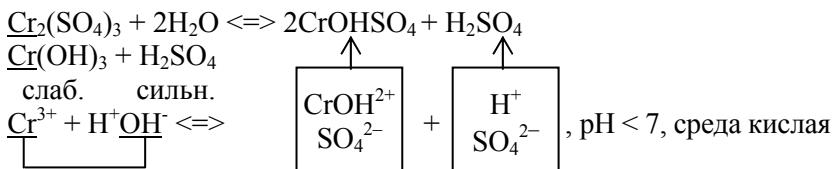
и указать реакцию среды их водных растворов.

Дано:
а) сульфат хрома (III)
б) сульфид натрия
Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей

Решение:

а) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

1. Под формулой соли написать формулы основания и кислоты, которыми образована соль, и подчеркнуть общий ион в формуле соли и слабого электролита.

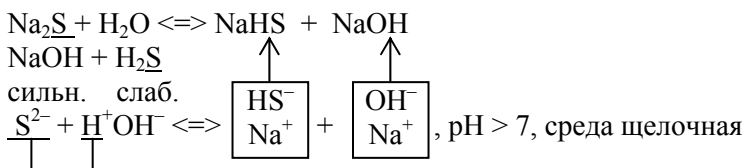


2. Написать сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза с участием одного подчеркнутого иона и одной молекулы воды.

3. По полученному сокращенному ионно-молекулярному уравнению написать полное молекулярное уравнение. Для этого каждый ион в сокращенном ионно-молекулярном уравнении дополнить противоположно заряженными ионами соли, которые не участвовали в гидролизе. Написать формулы, образующихся веществ, используя правило электронейтральности их молекул, и расставить коэффициенты в молекулярном уравнении.

б) Na_2S .

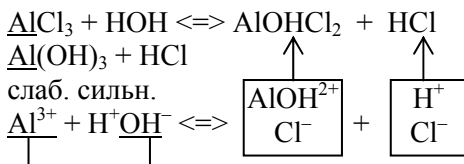
Используя последовательность написания процесса гидролиза, изложенное в а) составляем сокращенное ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза соли Na_2S .



2. Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза хлорида алюминия (AlCl_3). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:

- бромоводородной кислоты (HBr);
- гидроксида калия (KOH);
- нитрата натрия (NaNO_3)?

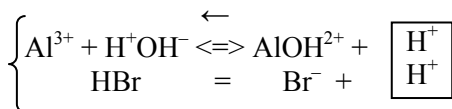
Решение:



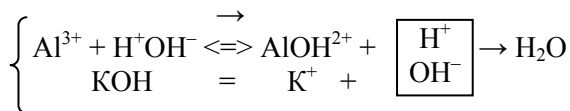
Как видно из сокращенного ионно-молекулярного уравнения, при гидролизе образуются катионы H^+ , обуславливающие кислую среду раствора ($\text{pH} < 7$).

Реакция гидролиза – процесс обратимый, поэтому равновесие гидролиза соли может смещаться при введении в раствор некоторых веществ (согласно правилу смещения равновесия по принципу Ле Шателье).

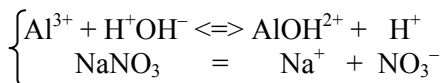
а) Если к раствору AlCl_3 добавить бромоводородную кислоту HBr , то в результате ее диссоциации ($\text{HBr} = \text{H}^+ + \text{Br}^-$) в растворе увеличится концентрация ионов H^+ , вследствие чего равновесие реакции гидролиза AlCl_3 сместится в левую сторону (образование исходных веществ), т. е. гидролиз AlCl_3 ослабевает.



б) Если же к раствору AlCl_3 добавить щелочь (KOH), то в результате ее диссоциации ($\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$) в растворе появляются ионы OH^- , которые с ионами H^+ , полученными в реакции гидролиза, образуют молекулу слабого электролита (H_2O), что приведет к уменьшению концентрации ионов H^+ и смещению равновесия реакции гидролиза в правую сторону, т. е. гидролиз AlCl_3 усилится.



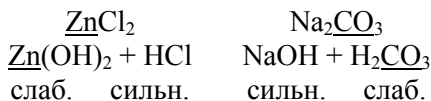
в) Нитрат натрия – сильный электролит, который не имеет общих ионов ни с AlCl_3 , ни с продуктами его гидролиза, и не связывает их в слабодиссоциирующие соединения, т. е. прибавление NaNO_3 на равновесие гидролиза не влияет.



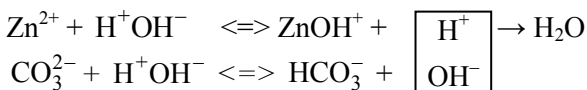
3. Что произойдет при сливании растворов хлорида цинка (ZnCl_2) и карбоната натрия (Na_2CO_3)? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

Дано:
Водные растворы хлорида цинка и карбоната натрия
Написать в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании растворов этих солей

Решение:
До сливания в растворе каждой соли протекает ее гидролиз по I степени (гидролизу подвергаются ионы Zn^{2+} и CO_3^{2-}):

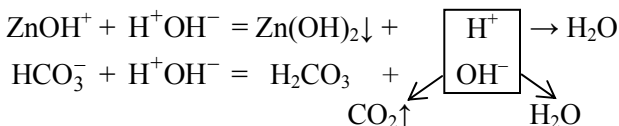


I степень:

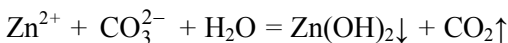


После сливания растворов продукт гидролиза первой соли (H^+) взаимодействует с продуктом гидролиза второй соли (OH^-) с образованием слабодиссоциирующего соединения H_2O , что приводит к смещению химического равновесия в сторону прямых реакций. Усиление гидролиза первой и второй соли приводит к протеканию второй ступени гидролиза с образованием осадка и выделением газа, т. е. гидролиз протекает необратимо, до конца.

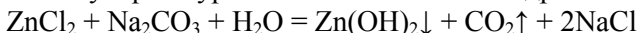
II ступень :



Сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза двух солей:



Молекулярное уравнение совместного гидролиза:



УРОВЕНЬ В

1. Составить ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза карбоната калия (K_2CO_3). Вычислить константу, степень и pH гидролиза соли в 0,01 М растворе.

Дано:	Решение:
$c_{K_2CO_3} = 0,01 \text{ M}$	
$K_f - ?$	
$h - ?$	
$pH - ?$	$K_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons KHCO_3 + KOH$ <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; gap: 20px;"> <div style="text-align: center;"> $KOH + H_2CO_3$ <small>сильн. слаб.</small> </div> <div style="text-align: center;"> \uparrow $\begin{array}{ c } \hline HCO_3^- \\ \hline K^+ \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> \uparrow $\begin{array}{ c } \hline OH^- \\ \hline K^+ \end{array}$ </div> </div> $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ <p style="text-align: right; margin-right: 50px;">, pH > 7, среда щелочная</p>

$$K_f = \frac{K_B}{K_{2(H_2CO_3)}}, \quad K_B = 10^{-14}, \quad K_{2(H_2CO_3)} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

$$K_f = \frac{10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 0,21 \cdot 10^{-3},$$

$$\frac{V_1}{V_0}, \quad h = \sqrt{0,21 \cdot 10^{-3} / 0,01} = 0,14$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Так как среда щелочная, то определяем pOH:

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \cdot \lg K_r - \frac{1}{2} \cdot \lg c_{\text{K}_2\text{CO}_3} = -\frac{1}{2} \cdot \lg 0,21 \cdot 10^{-3} - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,01 = 2,84.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}, \quad \text{pH} = 14 - 2,84 = 11,16.$$

Ответ: $K_r = 0,21 \cdot 10^{-3}$, $h = 0,14$, $\text{pH} = 11,16$.

2. Рассчитать при температуре 300 К константу, степень и pH гидролиза нитрат аммония (NH_4NO_3) в 1 М растворе, используя значения термодинамических характеристик реакции гидролиза соли. Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнение гидролиза этой соли.

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 51,14 \text{ кДж}; \quad \Delta S_{r,298}^{\circ} = -4,67 \text{ Дж/К}.$$

<p>Дано:</p> <p>$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 51,14 \text{ кДж}$</p> <p>$\Delta S_{r,298}^{\circ} = -4,67 \text{ Дж/К}$</p> <p>$c_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1 \text{ М}$</p> <p>$T = 300 \text{ К}$</p> <p>$K_r - ?$</p> <p>$h - ?$</p> <p>$\text{pH} - ?$</p>	<p>Решение:</p> $\frac{\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_3}{\frac{\text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_3}{\text{слаб.} \quad \text{сильн.}}}$ <p style="text-align: center;">$\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \begin{matrix} \boxed{\text{H}^+} \\ \boxed{\text{NO}_3^-} \end{matrix}$</p> <p style="text-align: right;">, pH < 7, среда кислая</p> $\Delta H_{r,298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{r,298}^{\circ} = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_r$
--	---

$$\lg K_r = -\frac{\Delta H_{r,298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{r,298}^{\circ}}{2,303 \cdot R \cdot T} = -\frac{51,14 \cdot 10^3 - 300 \cdot (-4,67)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 300} = -9,15$$

$$K_r = 10^{-9,15} = 7,08 \cdot 10^{-10}$$

$$h = \sqrt{K_r / c_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = \sqrt{7,08 \cdot 10^{-10} / 1} = 2,67 \cdot 10^{-5}.$$

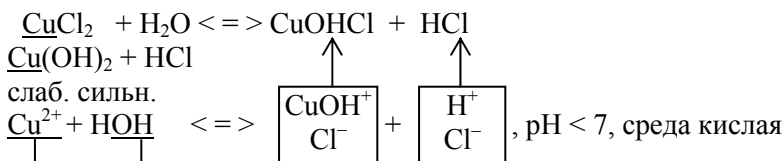
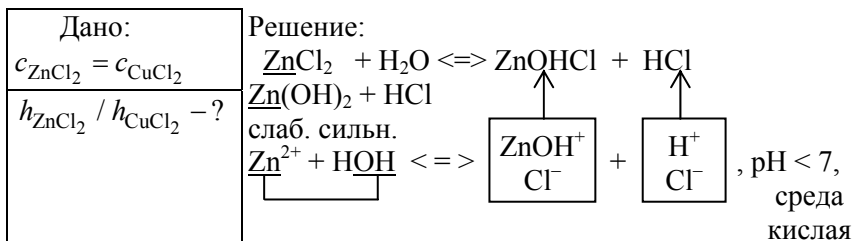
Так как среда кислая, то определяем pH:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \cdot \lg K_r - \frac{1}{2} \cdot \lg c_{\text{NH}_4\text{NO}_3},$$

$$pH = -\frac{1}{2} \cdot (-9,15) - \frac{1}{2} \cdot \lg 1 = 4,57.$$

Ответ: $K_r = 7,08 \cdot 10^{-10}$, $h = 2,67 \cdot 10^{-5}$, $pH = 4,57$.

3. Какая из двух солей хлорид цинка ($ZnCl_2$) или хлорид меди ($CuCl_2$), при равных концентрациях и температурах в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивировать расчетом отношения степеней гидролиза обеих солей. Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.



$$h_{ZnCl_2} = \sqrt{\frac{K_r(ZnCl_2)}{c_{ZnCl_2}}} = \sqrt{\frac{K_B}{K_{2(Zn(OH)_2)} \cdot c_{ZnCl_2}}},$$

$$K_{2(Zn(OH)_2)} = 4,0 \cdot 10^{-5}$$

$$h_{CuCl_2} = \sqrt{\frac{K_r(CuCl_2)}{c_{CuCl_2}}} = \sqrt{\frac{K_B}{K_{2(Cu(OH)_2)} \cdot c_{CuCl_2}}}$$

$$K_{2(Cu(OH)_2)} = 3,4 \cdot 10^{-7}$$

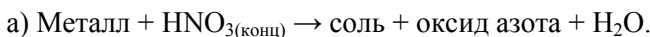
$$\frac{h_{CuCl_2}}{h_{ZnCl_2}} = \sqrt{\frac{K_{2(Zn(OH)_2)} \cdot c_{ZnCl_2} \cdot K_B}{K_B \cdot K_{2(Cu(OH)_2)} \cdot c_{CuCl_2}}} = \sqrt{\frac{K_{2(Zn(OH)_2)}}{K_{2(Cu(OH)_2)}}} = \sqrt{\frac{4,0 \cdot 10^{-5}}{3,4 \cdot 10^{-7}}} = 10,85.$$

Ответ: Степень гидролиза $CuCl_2$ в 10,85 раз больше степени гидролиза $ZnCl_2$, поэтому $CuCl_2$ в большей степени подвергается гидролизу, чем $ZnCl_2$.

9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР)

УРОВЕНЬ А

1. Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



Формула оксида азота зависит от активности металла:

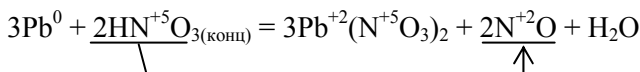
– в основном выделится N_2O , если в реакцию вступает активный металл (стоящий в ряду стандартных электродных потенциалов в интервале Li–Al);

– в основном выделится NO , если в реакцию вступает металл средней активности (Mn–Pb);

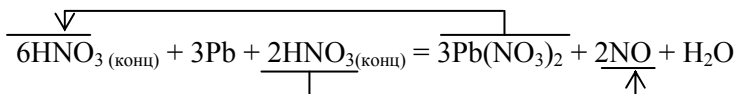
– в основном выделится NO_2 , если в реакцию вступает малоактивный металл (стоящий в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода).

Дано: а) $\text{Pb} + \text{HNO}_3_{\text{конц}} \rightarrow$ б) $\text{S} + \text{HNO}_3_{\text{конц}} \rightarrow$ в) $\text{P} + \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц}} \rightarrow$ г) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц}} \rightarrow$	Решение: а) $\text{Pb}^0 + \text{HN}^{+5}\text{O}_3_{\text{конц}} = \text{Pb}^{+2}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}^{+2}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ восст. окисл.																								
Уравнивать реакции и указать окислитель и восстановитель	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;"></td> <td style="width: 30%; text-align: center;">восст-ль</td> <td style="width: 30%; text-align: center;">$\text{Pb}^0 - 2\bar{e} = \text{Pb}^{+2}$</td> <td style="width: 10%;"></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">НОК</td> <td style="text-align: center;">ДМ</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">6</td> <td style="text-align: center;">3</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">окисл-ль</td> <td style="text-align: center;">$\text{N}^{+5} + 3\bar{e} = \text{N}^{+2}$</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">3</td> <td style="text-align: center;">2</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td colspan="2" style="text-align: center; border-top: 1px solid black;">$3\text{Pb}^0 + 2\text{N}^{+5} = 3\text{Pb}^{+2} + 2\text{N}^{+2}$</td> </tr> </table>		восст-ль	$\text{Pb}^0 - 2\bar{e} = \text{Pb}^{+2}$				НОК	ДМ			6	3		окисл-ль	$\text{N}^{+5} + 3\bar{e} = \text{N}^{+2}$				3	2			$3\text{Pb}^0 + 2\text{N}^{+5} = 3\text{Pb}^{+2} + 2\text{N}^{+2}$	
	восст-ль	$\text{Pb}^0 - 2\bar{e} = \text{Pb}^{+2}$																							
		НОК	ДМ																						
		6	3																						
	окисл-ль	$\text{N}^{+5} + 3\bar{e} = \text{N}^{+2}$																							
		3	2																						
		$3\text{Pb}^0 + 2\text{N}^{+5} = 3\text{Pb}^{+2} + 2\text{N}^{+2}$																							

Переносим полученные коэффициенты в молекулярное уравнение:



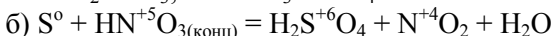
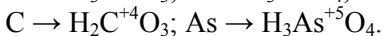
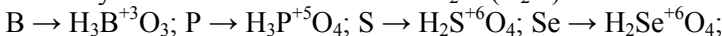
Поскольку азотная кислота расходуется не только на получение 2 моль NO , но и на получения 3 моль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, в которых содержится 6NO_3^- со степенью окисления N^{+5} , то для протекания этого процесса необходимо дополнительно 6 моль HNO_3 .



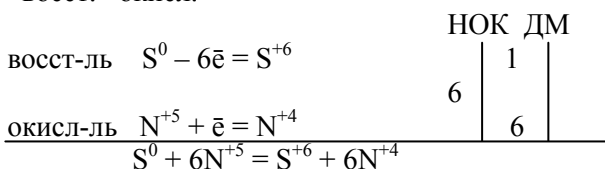
Суммируем число моль HNO_3 и уравниваем количество водорода и кислорода ($4\text{H}_2\text{O}$):



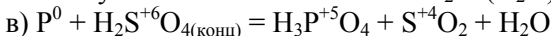
б) Неметалл + $\text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow$ кислота, в которой неметалл проявляет высшую степень окисления + $\text{NO}_2 + (\text{H}_2\text{O})$:



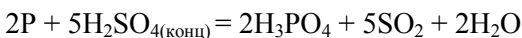
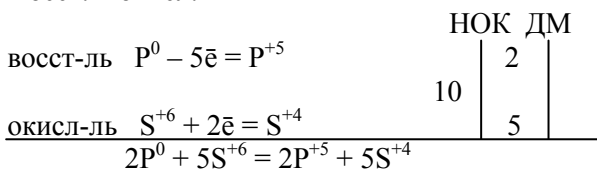
восст. окисл.



в) Неметалл + $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow$ кислота, в которой неметалл проявляет высшую степень окисления + $\text{SO}_2 + (\text{H}_2\text{O})$



восст. окисл.

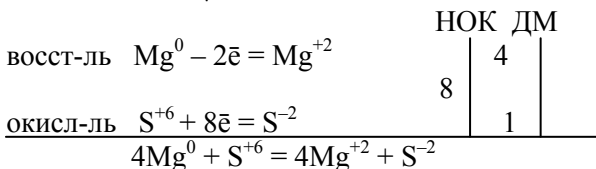
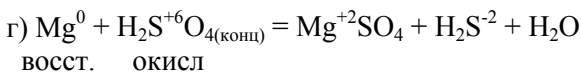


г) Металл + $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow$ соль + $(\text{H}_2\text{S}, \text{S}, \text{SO}_2)$ (в зависимости от активности металла) + H_2O .

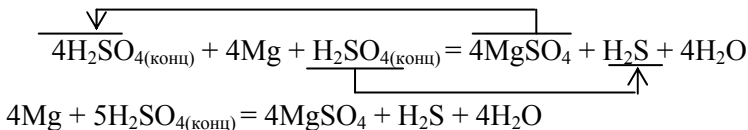
– H_2S выделится, если в реакцию вступает активный металл (Li–Al),

– S выделится, если в реакцию вступает металл средней активности (Mn–Pb),

– SO_2 выделится, если в реакцию вступает малоактивный металл (стоящий в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода).

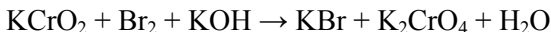


Аналогично примеру (а) уравниваем реакцию:



УРОВЕНЬ В

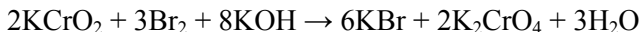
1. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель.



Определить массу KCrO_2 , необходимую для взаимодействия с 4 г брома.

Дано: $m_{\text{Br}_2} = 4\text{г}$	Решение: $\text{KCr}^{+3}\text{O}_2 + \text{Br}_2^0 + \text{KOH} = \text{KBr}^- + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ восст. окисл. среда																				
Уравнять реакцию и указать окислитель и восстановитель. $m_{\text{KBrO}_2} = ?$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 40%;"></td> <td style="text-align: center; width: 10%;"></td> <td style="text-align: center; width: 10%;">НОК</td> <td style="text-align: center; width: 10%;">ДМ</td> <td style="width: 20%;"></td> </tr> <tr> <td>окисл-ль $\text{Br}_2^0 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$</td> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: middle;">6</td> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: middle;">3</td> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: middle;"> </td> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: middle;"> </td> </tr> <tr> <td>восст-ль $\text{Cr}^{+3} - 3\bar{e} = \text{Cr}^{+6}$</td> <td style="border-right: 1px solid black;"></td> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: middle;">2</td> <td style="border-right: 1px solid black;"></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="5" style="border-top: 1px solid black; text-align: center;">$3\text{Br}_2^0 + 2\text{Cr}^{+3} = 6\text{Br}^- + 2\text{Cr}^{+6}$</td> </tr> </table>			НОК	ДМ		окисл-ль $\text{Br}_2^0 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	6	3			восст-ль $\text{Cr}^{+3} - 3\bar{e} = \text{Cr}^{+6}$		2			$3\text{Br}_2^0 + 2\text{Cr}^{+3} = 6\text{Br}^- + 2\text{Cr}^{+6}$				
		НОК	ДМ																		
окисл-ль $\text{Br}_2^0 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	6	3																			
восст-ль $\text{Cr}^{+3} - 3\bar{e} = \text{Cr}^{+6}$		2																			
$3\text{Br}_2^0 + 2\text{Cr}^{+3} = 6\text{Br}^- + 2\text{Cr}^{+6}$																					

По полученным коэффициентам определяем потребное число моль KOH



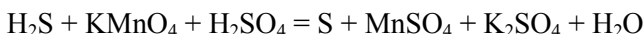
Согласно полученному уравнению реакции 2 моль KCrO_2 реагирует с 3 моль Br_2 , т. е.

$2M_{\text{KCrO}_2} - 3M_{\text{Br}_2}$	$2 \cdot 123 \text{ г/моль} - 3 \cdot 160 \text{ г/моль}$
$m_{\text{KBrO}_2} - m_{\text{Br}_2}$	$m_{\text{KBrO}_2} - 4 \text{ г}$

$$m_{\text{KCrO}_2} = \frac{2M_{\text{KCrO}_2} \cdot m_{\text{Br}_2}}{3M_{\text{Br}_2}} = \frac{2 \cdot 123 \cdot 4}{3 \cdot 160} = 2,05 \text{ г.}$$

Ответ: окислитель – Br₂, восстановитель – KCrO₂, $m_{\text{KCrO}_2} = 2,05 \text{ г.}$

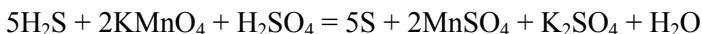
2. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



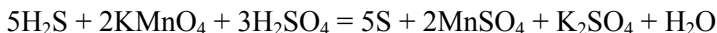
Определить $c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S})$, если на взаимодействие с 3,16 г KMnO₄ израсходовано 200 см³ раствора H₂S.

<p>Дано:</p> <p>$m_{\text{KMnO}_4} = 3,16 \text{ г}$</p> <p>$V_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{S}) = 200 \text{ см}^3$</p> <p>Уравнять реакцию, указать окислитель и восстановитель.</p> <p>$c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) - ?$</p>	<p>Решение:</p> <p>восст. окисл. среда</p> $\text{H}_2\text{S}^{-2} + \text{KMn}^{+7}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $= \text{S}^0 + \text{Mn}^{+2}\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">НОК</td> <td style="text-align: center;">ДМ</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">восст-ль</td> <td style="text-align: center;">$\text{S}^{-2} - 2\bar{e} = \text{S}^0$</td> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; text-align: center;">5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">окисл-ль</td> <td style="text-align: center;">$\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$</td> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; text-align: center;">2</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="border-top: 1px solid black; text-align: center;">$5\text{S}^{-2} + 2\text{Mn}^{+7} = 5\text{S}^0 + 2\text{Mn}^{+2}$</td> <td></td> </tr> </table>		НОК	ДМ	восст-ль	$\text{S}^{-2} - 2\bar{e} = \text{S}^0$	5	окисл-ль	$\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$	2		$5\text{S}^{-2} + 2\text{Mn}^{+7} = 5\text{S}^0 + 2\text{Mn}^{+2}$	
	НОК	ДМ											
восст-ль	$\text{S}^{-2} - 2\bar{e} = \text{S}^0$	5											
окисл-ль	$\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$	2											
	$5\text{S}^{-2} + 2\text{Mn}^{+7} = 5\text{S}^0 + 2\text{Mn}^{+2}$												

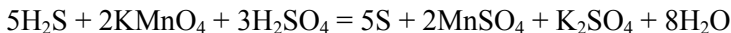
Переносим полученные коэффициенты в молекулярное уравнение:



Подсчитываем количество H₂SO₄ необходимое для получения 2 моль MnSO₄ и 1 моль K₂SO₄. Для этого необходимо 3 моль H₂SO₄:



Уравниваем количество водорода и кислорода (8H₂O):



По закону эквивалентов $n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) = n_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$

$$c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot V_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{M_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)}$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n_e^-}, \text{ г/моль},$$

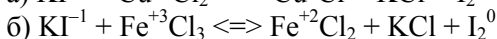
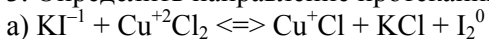
где n_e^- – число электронов, принятых одной молекулой KMnO_4 .

$$M_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}$$

$$c_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot 0,2 = \frac{3,16}{31,6} = 0,1, c_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{0,1}{0,2} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Ответ: окислитель – KMnO_4 , восстановитель – H_2S , $c_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{S}) = 0,5$ моль/л.

3. Определить направление протекания реакции:



Расставить коэффициенты, указать окислитель и восстановитель. Вычислить константу равновесия реакции при стандартных условиях.

Дано:
Уравнение реакции
Уравнять реакцию и указать окислитель и восстановитель.
Определить направление протекания реакции.
$K_c - ?$

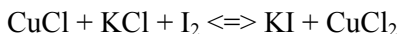
Решение:

а) Для того, чтобы определить направление протекания окислительно-восстановительной реакции, надо сопоставить силу окислителей для следующих полуреакций (см. справочную таблицу)

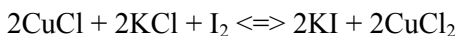
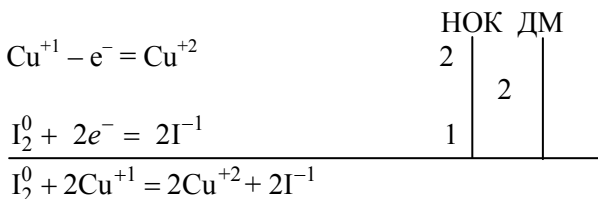
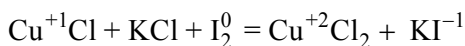


Из двух приведенных окислителей более сильным окислителем будет I_2 , поскольку $\varphi_2^0 > \varphi_1^0$.

I_2 находится в продуктах реакции, следовательно, реакция будет протекать справа налево, то есть реально протекающей будет реакция:



Расставляем коэффициенты методом электронного баланса:



Константа равновесия реакции определяется из уравнения

$$\lg K_c = \frac{z \cdot \varepsilon^0}{0,059}; \quad (9.1)$$

$$K_c = 10^{\frac{z \cdot \varepsilon^0}{0,059}}; \quad K_c = 10^{\frac{2 \cdot 0,39}{0,059}} = 10^{13,2} = 1,66 \cdot 10^{13}, \quad (9.2)$$

где z – число отданных или принятых электронов (НОК = 2);

$F = 96\,500$ Кл/моль;

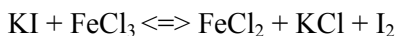
ε^0 – стандартное напряжение ОВР, В

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{восст}}^0 \quad (9.3)$$

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,54 - 0,15 = 0,39 \text{ В.}$$

Ответ: окислитель – I_2 ; восстановитель – CuCl , приведенная в условии задачи реакция (а) протекает справа налево, $K_c = 1,66 \cdot 10^{13}$.

б) Из таблицы определяем стандартные электродные потенциалы окислителей для реакции

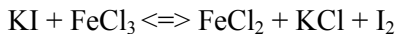


$$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{+2} \quad \varphi_1^0 = +0,77 \text{ В}$$

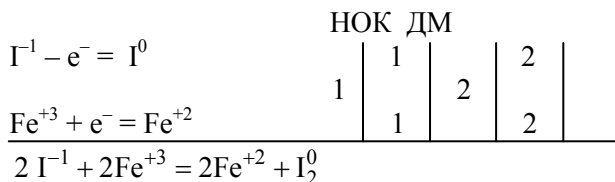
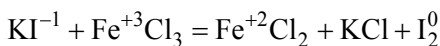
$$\text{I}_2 - 2e^- = 2\text{I}^- \quad \varphi_2^0 = +0,54 \text{ В}$$

Из двух приведенных окислителей более сильным окислителем будет Fe^{+3} , поскольку $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$.

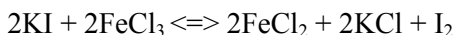
Fe^{+3} находится в исходных веществах, следовательно, реакция будет протекать слева направо, то есть реально протекающей будет реакция (б), приведенная в условии задачи:



Расставляем коэффициенты методом электронного баланса:



Поскольку после реакции образуется четное число атомов йода, значения НОК и ДМ удваиваем.



Константа равновесия реакции определяется из уравнения

$$\lg K_c = \frac{z \cdot \varepsilon^0}{0,059}; \quad (9.1)$$

$$K_c = 10^{\frac{z \cdot \varepsilon^0}{0,059}}; \quad K_c = 10^{\frac{2 \cdot 0,23}{0,059}} = 10^{7,8} = 6,3 \cdot 10^7, \quad (9.2)$$

где z – число отданных или принятых электронов (НОК = 2);

$F = 96\,500$ Кл/моль;

ε^0 – стандартное напряжение ОВР, В

$$\varepsilon^0 = \varphi^{\circ}_{\text{ок}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} \quad (9.3)$$

$$\varepsilon^0 = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В.}$$

Ответ: окислитель – FeCl_3 ; восстановитель – KI , реакция протекает слева направо, $K_c = 6,3 \cdot 10^7$.

10. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

УРОВЕНЬ А

1. а) Алюминиевый электрод погружен в $5 \cdot 10^{-4}$ М раствор сульфата алюминия. Вычислить значение потенциала алюминиевого электрода.

Дано: Металл – Al $c_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 5 \cdot 10^{-4}$
$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} - ?$

Решение:

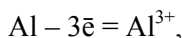
Электродный потенциал алюминия рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_{\text{Al}^{3+}}.$$

По таблице П7, [1] определяем стандартный электродный потенциал алюминия

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,67\text{В}.$$

Записываем уравнение электродного процесса, протекающего на поверхности алюминиевого электрода в растворе соли:



где n – число электронов, участвующих в электродном процессе.

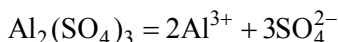
Для данной реакции n равно заряду иона алюминия Al^{3+} ($n = 3$).

Рассчитываем концентрацию ионов алюминия в растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$c_{\text{Al}^{3+}} = c_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Al}^{3+}}$$

Разбавленный раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сильный электролит.

Следовательно, $\alpha = 1$. По уравнению диссоциации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:



число ионов Al^{3+} , образующихся при диссоциации одной молекулы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ равно 2.

Следовательно, $n_{\text{Al}^{3+}} = 2$, тогда $c_{\text{Al}^{3+}} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 2 = 10^{-3}$ моль/л.

Рассчитываем электродный потенциал алюминиевого электрода:

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-3} = -1,73 \text{ В.}$$

Ответ: $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,73 \text{ В.}$

б) Потенциал цинкового электрода, погруженного в раствор своей соли, равен $(-0,75 \text{ В})$. Вычислить концентрацию ионов цинка в растворе.

Дано: Металл Zn $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,75 \text{ В}$
$c_{\text{Zn}^{2+}} - ?$

Решение:

Электродный потенциал цинка определяется по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$\text{Откуда } \lg c_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{(\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) \cdot n}{0,059}.$$

По табл. 11.1 определяем стандартный электродный потенциал цинка $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$, n – равно заряду иона цинка Zn^{2+} ($n = 2$).

$$\text{Тогда } \lg c_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[-0,75 - (-0,76)] \cdot 2}{0,059} = 0,338.$$

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{0,338} \text{ моль/л} = 2,18 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c_{\text{Zn}^{2+}} = 2,18 \text{ моль/л.}$

2. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых олово служило бы анодом, в другой – катодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

Решение:

В гальваническом элементе анодом является более активный металл с меньшим алгебраическим значением электродного потенциала, катодом – менее активный металл с большим алгебраическим значением электродного потенциала.

По таблице находим $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$.

а) Олово является анодом ГЭ.

В качестве катода можно выбрать любой металл с $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0$.

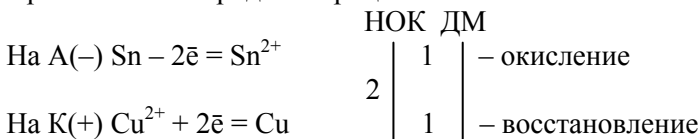
Выбираем, например, медь $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$. В паре Sn-Cu – олово будет являться анодом ГЭ, медь – катодом. Составляем схему ГЭ:



или



Уравнения электродных процессов:



$\text{Sn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Sn}^{2+} + \text{Cu}$ – суммарное ионно-молекулярное уравнение токообразующей реакции

$\text{Sn} + \text{CuSO}_4 = \text{SnSO}_4 + \text{Cu}$ – суммарное молекулярное уравнение токообразующей реакции.

Рассчитываем стандартное напряжение ГЭ:

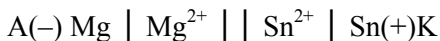
$$\varepsilon^0 = \varphi_K^0 - \varphi_A^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = +0,34 - (-0,14) = 0,48 \text{ В}$$

б) Олово является катодом ГЭ.

В качестве анода ГЭ можно выбрать любой металл с $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0$, кроме щелочных и щелочноземельных металлов, так как они реагируют с водой.

Выбираем, например, магний $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37 \text{ В}$.

В паре Mg-Sn – магний является анодом, олово – катодом.
Составляем схему ГЭ:



или



3. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с цинком в:

- а) атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$);
- б) кислой среде (H_2SO_4);
- в) кислой среде в присутствии кислорода ($\text{HCl} + \text{O}_2$).

Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

Решение:

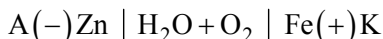
По таблице находим значение стандартных электродных потенциалов железа и цинка:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}.$$

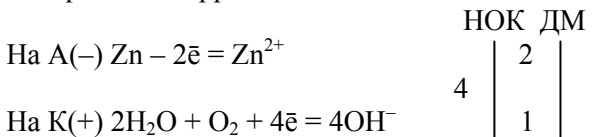
Так как $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$, то анодом коррозионного гальванического элемента будет являться цинк, катодом – железо.

- а) Коррозия в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$).

Составляем схему коррозионного ГЭ:



Составляем уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии:



$2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ – суммарное молекулярное уравнение процесса коррозии.

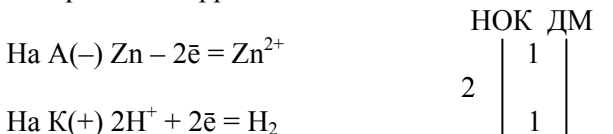
б) Коррозия в кислой среде (H_2SO_4).
Составляем схему коррозионного ГЭ:



или



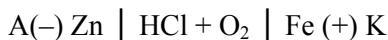
Составляем уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии:



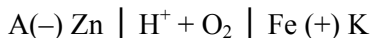
$\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ – суммарное ионно-молекулярное уравнение процесса коррозии;

$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ – суммарное молекулярное уравнение процесса коррозии.

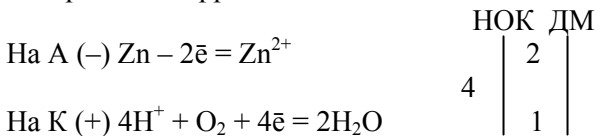
в) Коррозия в кислой среде в присутствии кислорода ($\text{HCl} + \text{O}_2$).
Составляем схему коррозионного ГЭ:



или



Составляем уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии:



$2\text{Zn} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 = 2\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ – суммарное ионно-молекулярное уравнение процесса коррозии

$2\text{Zn} + 4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ – суммарное молекулярное уравнение процесса коррозии.

Во всех случаях коррозионному разрушению будет подвергаться более активный металл – цинк.

УРОВЕНЬ В

1. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного цинковым электродом, погруженным в 1 М раствор хлорида цинка, и хромовым электродом, погруженным в $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор хлорида хрома (III). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

Дано:
$c_{\text{ZnCl}_2} = 1 \text{ М}$
$c_{\text{CrCl}_3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$
$\varepsilon - ?$

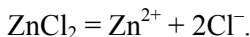
Решение:

Для составления схемы ГЭ необходимо знать величины электродных потенциалов металлов – цинка и хрома.

По таблице определяем стандартные электродные потенциалы металлов:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,74 \text{ В}.$$

Хлорид цинка диссоциирует по уравнению:



$c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{ZnCl}_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \cdot 1 \cdot 1 = 1$ моль/л, $\alpha = 1$ (ZnCl_2 – сильный электролит), $n_{\text{Zn}^{2+}} = 1$, поскольку условия стандартные $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$.

Хлорид хрома (III) диссоциирует по уравнению:

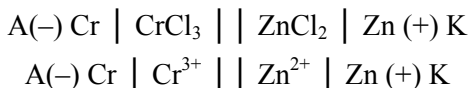


$c_{\text{Cr}^{3+}} = c_{\text{CrCl}_3} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Cr}^{3+}} = 10^{-3} \cdot 1 \cdot 1 = 10^{-3}$ моль/л, $\alpha = 1$ (CrCl_3 – сильный электролит), $n_{\text{Cr}^{3+}} = 1$, поскольку условия отличны от стандартных, рассчитываем электродный потенциал хрома:

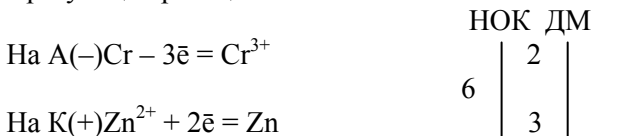
$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_{\text{Cr}^{3+}} = -0,74 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-3} = -0,80 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} < \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, то в ГЭ анодом будет являться хром, катодом – цинк.

Составляем схему ГЭ:



Составляем уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции:



2Cr + 3Zn²⁺ = 2Cr³⁺ + 3Zn – суммарное ионно-молекулярное уравнение токообразующей реакции

2Cr + 3ZnCl₂ = 2CrCl₃ + 3Zn – суммарное молекулярное уравнение токообразующей реакции.

Рассчитываем напряжение ГЭ:

$$\varepsilon = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,76 - (-0,80) = 0,04 \text{ В.}$$

Ответ: $\varepsilon = 0,04 \text{ В.}$

2. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция Fe + Ni²⁺ = Fe²⁺ + Ni. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (298К, Meⁿ⁺) рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298 К.

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Ni}^{2+}) = -64,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Fe}^{2+}) = -84,94 \text{ кДж/моль}.$$

Дано:

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Ni}^{2+}) = -64,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Fe}^{2+}) = -84,94 \text{ кДж/моль}$$

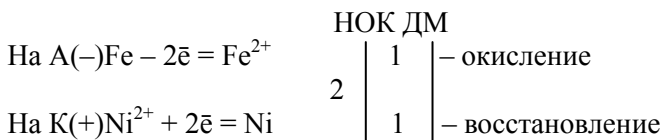
$$T = 298 \text{ К}$$

$$\varepsilon^{\circ} - ?$$

$$K_c - ?$$

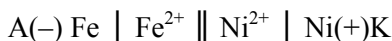
Решение:

На основании реакции, приведенной в условии задачи, составляем уравнения электродных процессов:



Анодом ГЭ является электрод, на котором происходит процесс окисления. Катодом – электрод, на котором происходит процесс восстановления. Тогда, в рассматриваемом ГЭ анодом будет являться железо, катодом – никель.

Составляем схему ГЭ:



Рассчитываем стандартное напряжение ГЭ:

$$\Delta G_{r,298}^o = -z \cdot F \cdot \varepsilon^o,$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,298}^o &= \Delta G_{f,298}^o(\text{Fe}^{2+}) - \Delta G_{f,298}^o(\text{Ni}^{2+}) = \\ &= -84,94 - (-64,4) = -20,54 \text{ кДж}, \end{aligned}$$

$$\varepsilon^o = -\frac{\Delta G_{r,298}^o}{z \cdot F} = -\frac{(-20,54) \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 0,106 \text{ В},$$

$$z = 2, F = 96\,500 \text{ Кл/моль}.$$

Рассчитываем константу равновесия токообразующей реакции (K_c).

$$\Delta G_{r,298}^o = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_c;$$

$$\lg K_c = -\frac{\Delta G_{r,298}^o}{2,303 \cdot R \cdot T} = -\frac{(-20,54) \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 3,6.$$

$$K_c = 10^{3,6} = 3981$$

Ответ: $\varepsilon^o = 0,106 \text{ В}, K_c = 3981$.

3. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной пластинки площадью 20 см² с никелевой в растворе хлороводородной кислоты НСl. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

а) Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 минут в процессе коррозии выделилось $0,5 \text{ см}^3$ газа (н.у.).

б) Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 120 минут потеря массы железной пластинки составила $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ г}$. Плотность железа равна $7,9 \text{ г/см}^3$.

Решение:

По таблице находим значения стандартных электродных потенциалов железа и никеля:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,26 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 < \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$, то анодом коррозионного ГЭ будет являться железо, катодом – никель.

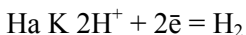
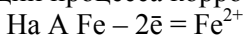
Составим схему коррозионного ГЭ:



или



Составляем уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии:



$\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ – суммарное ионно-молекулярное уравнение процесса коррозии.

$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ – суммарное молекулярное уравнение процесса коррозии.

Дано:	Решение:
$\tau = 40 \text{ мин}$	Рассчитываем объемный показатель коррозии K_V
$V_{(\text{газа})} = 0,5 \text{ см}^3$	по формуле:
$S = 20 \text{ см}^2$	
$K_V - ?$	
$K_m - ?$	

$$K_V = \frac{V_{(\text{газа})}}{S \cdot \tau}, \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}.$$

При расчете K_V принимаем: $S - [\text{м}^2]$, $\tau - [\text{час}]$, $V_{(\text{газа})} - [\text{см}^3]$.

Из уравнения суммарной реакции процесса коррозии следует, что при коррозии выделяется водород.

Следовательно, $V_{(\text{газа})} = V_{(\text{H}_2)}$ тогда, $K_V = \frac{V_{\text{H}_2}}{S \cdot \tau} = \frac{0,5}{20 \cdot 10^{-4} \cdot 40 / 60} = 375 \text{ см}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{час}$, 10^{-4} – коэффициент пересчета, см^2 в м^2 .

Рассчитываем весовой показатель коррозии K_m по формуле:

$$K_m = K_V \cdot \frac{M_{\text{ЭК}}(\text{Me})}{V_{M_{\text{ЭК}}(\text{газа})}}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}.$$

В процессе коррозии разрушению подвергается железо и выделяется водород.

Следовательно:

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) = M_{\text{ЭК}}(\text{Fe}) = \frac{M_{\text{Fe}}}{n} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/моль},$$

$$V_{M_{\text{ЭК}}(\text{газа})} = V_{M_{\text{ЭК}}}(\text{H}) = 11200 \text{ см}^3 / \text{моль}.$$

$$K_m = K_V \cdot \frac{M_{\text{ЭК}}(\text{Fe})}{V_{M_{\text{ЭК}}}(\text{H})} = 375 \cdot \frac{28}{11200} = 0,94 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}.$$

Ответ: $K_V = 375 \text{ см}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{час}$, $K_m = 0,94 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$.

Дано:
$\tau = 120 \text{ мин}$
$\Delta m_{\text{Me}} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ г}$
$S = 20 \text{ см}^2$
$\rho_{\text{Fe}} = 7,9 \text{ г/см}^3$
$K_m - ?$
$\Pi - ?$

Решение:

Рассчитываем весовой показатель коррозии K_m по формуле:

$$K_m = \frac{\Delta m_{\text{Me}}}{S \cdot \tau}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}.$$

Коррозии подвергается железо. Тогда потеря массы металла $\Delta m_{\text{Me}} = \Delta m_{\text{Fe}}$.

При расчете K_m принимаем: $\Delta m_{\text{Me}} - [\text{г}]$; $S - [\text{м}^2]$, $\tau - [\text{час}]$.

$$\text{Тогда: } K_m = \frac{\Delta m_{\text{Fe}}}{S \cdot \tau} = \frac{3,7 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-4} \cdot 120 / 60} = 0,925 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}.$$

Рассчитываем глубинный показатель коррозии по формуле:

$$\Pi = K_m \frac{8,76}{\rho_{\text{Me}}} = 0,925 \cdot \frac{8,76}{7,9} = 1,03 \text{ мм/год}.$$

Ответ: $K_m = 0,925 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$, $\Pi = 1,03 \text{ мм/год}$.

11. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ

Таблица 11.1

Процессы протекающие на катоде
при электролизе водных растворов

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, В	Катионы в водном растворе	Зоны	Процессы на катоде
-3,02 -2,99 -2,93 -2,92 -2,90 -2,89 -2,87 -2,71 -2,34 -1,67	Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}	I	Катионы этих металлов на катоде не восстанавливаются, а концентрируются в околокатодном пространстве (катодите). На катоде восстанавливаются только молекулы воды: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$
-1,05 -0,76 -0,74 -0,44 -0,40 -0,28 -0,26 -0,14 -0,13	Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}	II	На катоде параллельно протекают два процесса: $\begin{cases} \text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me} \\ 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \end{cases}$
0,00	H^+		При электролизе кислоты $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$
+0,20 +0,23 +0,34 +0,80 +0,83 +0,85 +1,20	Sb^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+}	III	Восстанавливаются только ионы этих металлов $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}$

Таблица 11.2

Последовательность окисления анионов
на инертном аноде в водном растворе

Очередность окисления анионов	Процессы окисления на аноде.
1	Окисляются анионы бескислородных кислот (Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , S ²⁻ и др.) Например: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$
2	Окисляются OH ⁻ ионы $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
3	Если в водном растворе присутствуют анионы кислородсодержащих кислот (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ и др.), то они на аноде не окисляются, а концентрируются в околоанодном пространстве (анолите). На аноде окисляются только молекулы воды. $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

Примечание. Если анод изготовлен из металлов II или III зоны (растворимый анод), то при электролизе протекает только процесс его растворения $\text{Me}^0 - n\bar{e} = \text{Me}^{n+}$.

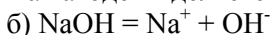
УРОВЕНЬ А

1. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) хлорида меди (II), б) гидроксида натрия.

Какие продукты выделяются на катоде и аноде?

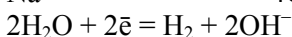
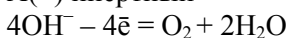
Дано: а) CuCl ₂ , б) NaOH. Анод инертный	Решение: а) $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Схему электролиза составляем в соответствии с табл. 11.1 и 11.2:
Схема электролиза – ? Продукты электролиза – ?	К(-) А(+), инертный $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$ $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$ H ₂ O H ₂ O

На катоде выделяется Cu, на аноде выделяется Cl₂.



K(-)

A(+) инертный



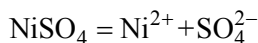
На катоде выделяется H₂, на аноде выделяется O₂.

2. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора сульфата никеля (II), если: а) анод инертный, б) анод никелевый. Какие продукты выделяются на катоде и аноде?

Дано: NiSO ₄ а) анод инертный б) анод никелевый
Схема электролиза - ? Продукты электролиза - ?

Решение:

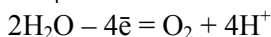
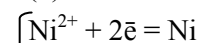
а) анод – инертный



Схему электролиза составляем в соответствии с табл. 11.1. и 11.2:

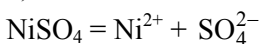
K(-)

A(+) инертный



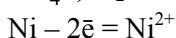
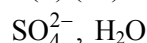
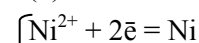
На катоде выделяется Ni и H₂, на аноде выделяется O₂.

б) анод – никелевый:



K(-)

A(+) (Ni)



На катоде выделяется Ni и H₂, на аноде растворяется Ni.

3. При электролизе растворов а) нитрата кальция, б) нитрата серебра на аноде выделяется 560 мл газа (н. у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Определить какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Анод инертный.

Дано:
Электролиты:
а) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
б) AgNO_3
$V_{0(B_1)}$ анод = 560 см ³
Анод инертный
Схема электролиза – ?
$m_{(B_2)}$ – ?
$V_{0(B_2)}$ – ?

Решение:

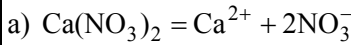
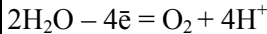
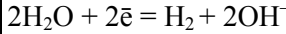


Схема электролиза:

К(–) А(+ инертный)



На катоде выделяется H_2 , на аноде выделяется O_2

По закону эквивалентов: $n_{\text{эк}}(B_1)(\text{анод}) = n_{\text{эк}}(B_2)(\text{катод})$

В соответствии со схемой электролиза $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: $n_{\text{эк}}(\text{O}_2)(\text{анод}) =$

$$= n_{\text{эк}}(\text{H}_2)(\text{катод}) \text{ или } \frac{V_{0(\text{O}_2)}}{V_{M_{\text{эк}}(\text{O})}} = \frac{V_{0(\text{H}_2)}}{V_{M_{\text{эк}}(\text{H})}},$$

$$\text{откуда } V_{0(\text{H}_2)} = \frac{V_{0(\text{O}_2)} \cdot V_{M_{\text{эк}}(\text{H})}}{V_{M_{\text{эк}}(\text{O})}} = \frac{560 \cdot 11200}{5600} = 1120 \text{ см}^3,$$

$$V_{M_{\text{эк}}(\text{H})} = 11200 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad V_{M_{\text{эк}}(\text{O})} = 5600 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

На катоде выделилось 1120 см³ водорода.

Ответ: 1120 см³ водорода.

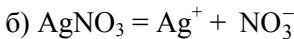


Схема электролиза:

К(–) А(+ инертный)



На катоде выделяется Ag, на аноде выделяется O_2 .

По закону эквивалентов: $n_{\text{эк}}(\text{Ag})(\text{катод}) = n_{\text{эк}}(\text{O}_2)(\text{анод})$ или

$$\frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{эк}}(\text{Ag})} = \frac{V_{0(\text{O}_2)}}{V_{M_{\text{эк}}(\text{O})}},$$

откуда

$$m_{\text{Ag}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Ag}) \cdot V_{0(\text{O}_2)}}{V_{M_{\text{эк}}(\text{O})}} = \frac{108 \cdot 560}{5600} = 10,8 \text{ г}.$$

где $M_{\text{эк}}(\text{Ag}) = \frac{108}{1} = 108$ г/моль.

На катоде выделилось 10,8 г серебра.

Ответ: 10,8 г серебра.

УРОВЕНЬ В

1. Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора сульфата калия (анод инертный). Определить какие вещества и в каком количестве выделяются на катоде и аноде, если проводить электролиз в течение четырех часов при силе тока 2 А. Температура 298 К, давление 99 кПа.

Дано:
Электролит:
K_2SO_4
$\tau = 4$ ч
$T = 298$ К
$I = 2$ А
$P = 99$ кПа
Анод инертный
Схема электролиза – ?
$V_{(B_1)}$ (катод) – ?
$V_{(B_2)}$ (анод) – ?

Решение:



Схема электролиза:

$\text{K}(-)$ $\text{A}(+)$ (инертный)

$\text{K}^+, \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$



На катоде выделяется H_2 , на аноде выделяется O_2 . По закону Фарадея объемы водорода и кислорода, выделившиеся при (н. у.):

$$V_{0(\text{H}_2)} = \frac{V_{M_{\text{эк}}(\text{H})} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{11,2 \cdot 2 \cdot 4}{26,8} = 3,34 \text{ л,}$$

где $V_{M_{\text{эк}}(\text{H})} = 11,2$ л/моль.

$F = 96500$ Кл/моль, если τ – сек,

$F = 26,8$ А·ч/моль, если τ – час.

$$V_{0(\text{O}_2)} = \frac{V_{M_{\text{эк}}(\text{O})} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{5,6 \cdot 2 \cdot 4}{26,8} = 1,67 \text{ л,}$$

где $V_{M_{\text{эк}}(\text{O})} = 5,6$ л/моль, т. е. $V_{0(\text{H}_2)} = 2V_{0(\text{O}_2)}$.

Объем водорода при заданных условиях отличных от нормальных определяем из уравнения:

$$\frac{V_{0(\text{H}_2)} \cdot P_0}{T_0} = \frac{V_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{T},$$

откуда $V_{\text{H}_2} = \frac{P_0 \cdot T \cdot V_{0(\text{H}_2)}}{T_0 \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{101,325 \cdot 298 \cdot 3,34}{273 \cdot 99} = 3,73 \text{ л.}$

Объем кислорода при заданных условиях:

$$V_{\text{O}_2} = 1/2 V_{\text{H}_2} = 1,865 \text{ л.}$$

Ответ: 3,73 л водорода, 1,865 л кислорода.

2. Металлическую деталь, площадь поверхности которой равна 100 см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденной меди из раствора хлорида меди (II). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов, если анод медный. Сколько времени должно длиться осаждение при силе тока 8 А и выходе по току 98 %, если толщина покрытия 0,15 мм. Плотность меди – $8,9 \text{ г/см}^3$.

Дано: Электролит: CuCl_2 $S = 100 \text{ см}^2$ $h = 0,15 \text{ мм}$ $I = 8 \text{ А}$ ВТ = 98 % $\rho_{\text{Cu}} = 8,9 \text{ г/см}^3$ Анод медный	Решение: $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ Схема электролиза: К(-) А(+)(Cu) $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$ Cl^- H_2O H_2O $\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$
Схема электролиза – ? Время электролиза, τ – ?	На катоде выделяется Cu, на аноде растворяется Cu.

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{Cu(факт)}}}{m_{\text{Cu(теор)}}};$$

$$m_{\text{Cu(факт)}} = m_{\text{Cu(теор)}} \cdot \text{ВТ.}$$

По закону Фарадея с учетом выхода по току (ВТ) масса меди, фактически выделившейся на катоде равна:

$$m_{\text{Cu(факт)}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Cu}) \cdot I \cdot \tau}{F} \cdot \text{ВТ}$$

Масса меди, необходимая для получения медного покрытия:

$$m_{\text{Cu(факт)}} = S \cdot h \cdot \rho \quad (\text{г}), \text{ где } S - \text{см}^2, h - \text{см}, \rho - \text{г/см}^3.$$

$$S \cdot h \cdot \rho_{\text{Cu}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Cu}) \cdot I \cdot \tau}{F} \cdot \text{ВТ},$$

$$\text{откуда } \tau = \frac{S \cdot h \cdot \rho \cdot F}{M_{\text{эк}}(\text{Cu}) \cdot I \cdot \text{ВТ}} = \frac{100 \cdot 0,15 \cdot 10^{-1} \cdot 8,9 \cdot 26,8}{32 \cdot 8 \cdot 0,98} = 1,43 \text{ часа},$$

$$\text{где } M_{\text{эк}}(\text{Cu}) = \frac{M_{\text{Cu}}}{2} = \frac{64}{2} = 32 \text{ г/моль};$$

$$F = 26,8 - \text{А} \cdot \text{ч/моль};$$

10^{-1} – коэффициент пересчета мм в см.

Ответ: 1,43 часа.

3. Определить молярную концентрацию эквивалента раствора нитрата серебра, если для выделения всего серебра из 75 см^3 этого раствора потребовалось пропустить ток силой 4 А в течение 25 минут. Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Анод инертный. Выход по току серебра 100 %.

Дано: Электролит: AgNO_3 $I = 4 \text{ А}$ $V_{\text{р-ра}} = 75 \text{ см}^3$ $\tau = 25 \text{ мин}$ Анод инертный	Решение: $\text{AgNO}_3 = \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ Схема электролиза: К(-) А(+) $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$ $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
Схема электролиза – ? $c_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) - ?$	На катоде выделяется Ag, на аноде выделяется O_2 .

Молярная концентрация эквивалента раствора AgNO_3 :

$$c_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3)}{V_{\text{р-ра}}}$$

По закону эквивалентов $n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) = n_{\text{эк}}(\text{Ag})$,

$$n_{\text{эк}}(\text{Ag}) = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{эк}}(\text{Ag})},$$

где m_{Ag} – масса серебра, выделившегося при электролизе с учетом 100 % выхода по току.

$$m_{\text{Ag}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Ag}) \cdot I \cdot \tau}{F},$$

откуда

$$\frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{эк}}(\text{Ag})} = \frac{I \cdot \tau}{F} = n_{\text{эк}}(\text{Ag}) = n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3).$$

Молярная концентрация эквивалента раствора AgNO_3 :

$$c_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) = \frac{I \cdot \tau}{F \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{4 \cdot 25 \cdot 60}{96500 \cdot 75 \cdot 10^{-3}} = 0,83 \text{ моль/л.}$$

где τ – с, F – 96500 Кл/моль, $V_{\text{р-ра}}$ – л;

60 – коэффициент пересчета мин. в сек;

10^{-3} – коэффициент пересчета см^3 в л.

Ответ: $c_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) = 0,83 \text{ моль/л.}$

12. ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

УРОВЕНЬ А

1. Используя справочные данные по $\Delta H_{f,298}^o$ и ΔS_{298}^o , определить температурную границу возможного технического использования карботермического процесса: $\text{PbO}_{(к)} + \text{C}_{(к)} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(к)} + \text{CO}_{(г)}$.

Записать выражение для константы равновесия K_p

Дано:	Решение:
Уравнение реакции	Приведенный процесс будет возможен, когда равновесное давление оксида углерода (II) будет равно нормальному давлению или превышать его, т. е. $P_{\text{CO}} = 1$.
$T - ?$	

При равновесии $\Delta G_{r,298}^o = 0$, тогда $K_p = P_{\text{CO}} = 1$, то температуру, при которой будет соблюдаться это условие, можно определить из уравнения:

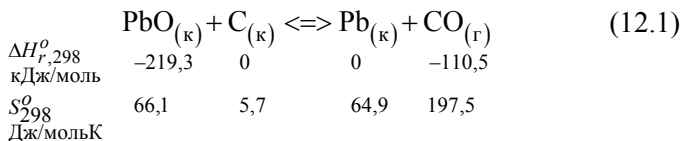
$$-2,303RT \lg K_p = \Delta H_{r,298}^o - T \cdot \Delta S_{r,298}^o$$

Так как $\lg K_p = \lg 1 = 0$, то $0 = \Delta H_{r,298}^o \cdot 1000 - T \cdot \Delta S_{r,298}^o$, откуда

$$T = \frac{\Delta H_{r,298}^o \cdot 1000}{\Delta S_{r,298}^o},$$

где 1000 – коэффициент перевода кДж в Дж;

$\Delta H_{r,298}^o$ и $\Delta S_{r,298}^o$ определим по первому следствию из закона Гесса. Подставим табличные данные в уравнение (12.1):



$$\Delta H_{r,298}^o = -110,5 - (-219,3) = 108,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 197,5 + 64,9 - 5,7 - 66,1 = 190,6 \text{ Дж/К}$$

$$T = \frac{108800}{190,6} = 571 \text{ К.}$$

Ответ: процесс возможен при нагревании начиная с $T = 571 \text{ К}$.

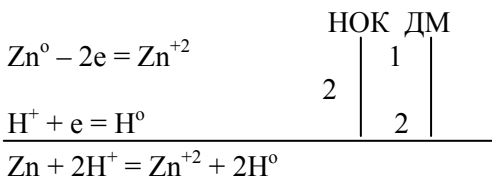
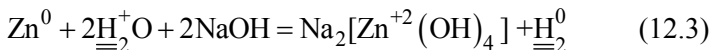
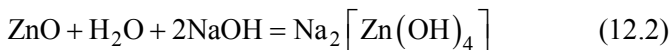
2. При взаимодействии 7,27 г смеси, состоящей из оксида цинка с цинком, с водным раствором щелочи выделилось 1,12 л водорода (н. у.). Написать уравнения протекающих процессов. Вычислить массовую долю оксида цинка в смеси.

Дано: Смесь Zn и ZnO $m_{\text{смеси}} = 7,27 \text{ г}$ $V_{0(\text{H}_2)} = 1,12 \text{ л}$
$\omega_{\text{ZnO}} - ?$

Решение:

$$\omega_{\text{ZnO}} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{m_{\text{смеси}}} 100 \%$$

$$m_{\text{ZnO}} = m_{\text{смеси}} - m_{\text{Zn}}$$



Поскольку водород выделяется только при взаимодействии цинка с водным раствором щелочи, то массу цинка определяем из уравнения реакции (12.3):

Составляем пропорцию:

M_{Zn} вытеснит 22,4 л H_2

65,4 г Zn _____ 22,4 л H_2

m_{Zn} _____ 1,12 л H_2 ,

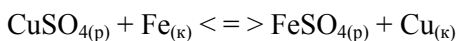
где $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ г/моль}$, $m_{\text{Zn}} = \frac{65,4 \cdot 1,12}{22,4} = 3,27 \text{ г}$.

$$m_{\text{ZnO}} = m_{\text{смеси}} - m_{\text{Zn}} = 7,27 - 3,27 = 4 \text{ г.}$$

$$\omega_{\text{ZnO}} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100 = \frac{4}{7,27} \cdot 100 = 55,02 \text{ \%}.$$

Ответ: $\omega_{\text{ZnO}} = 55,02 \text{ \%}$.

3. Используя значения стандартных электродных потенциалов, рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.



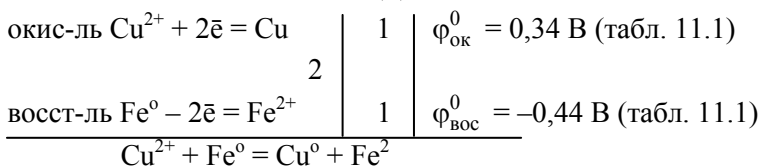
Записать выражение для константы равновесия

Дано:	Решение:
Уравнение реакции	Записываем реакцию в ионно-молекулярном
$K_c - ?$	виде:

$\text{Fe}_{(\text{к})}^0 + \text{Cu}_{(\text{p})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{p})}^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{п})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{п})}^{2-} + \text{Cu}_{(\text{к})}^0$ – полное ионно-молекулярное уравнение

$\text{Cu}_{(\text{п})}^{2+} + \text{Fe}_{(\text{к})}^0 \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{п})}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{к})}^0$ – сокращенное ионно-молекулярное уравнение

НОК ДМ



$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{вос}}^0;$$

$\varepsilon^0 = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В}$ – стандартное напряжение этой реакции

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Так как приведенная реакция является окислительно-восстановительной, то:

$$\lg K_c = \frac{z\varepsilon^0}{0,059}; \quad K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{\frac{z\varepsilon^0}{0,059}}, \text{ где } z - \text{НОК}$$

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{\frac{2,0,78}{0,059}} = 10^{26}.$$

Ответ: $K_c = 10^{26}$. Высокое значение K_c свидетельствует о практически полном смещении равновесия вправо.

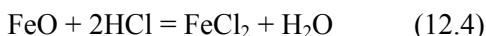
УРОВЕНЬ В

1. На 2 г смеси, состоящей из Fe, FeO, Fe₂O₃ действовали хлороводородной кислотой. При этом выделилось 224 см³ (при н. у.) водорода, а при восстановлении 2 г исходной смеси до металла водородом получено 0,45 г воды. Определить состав исходной смеси (% масс.).

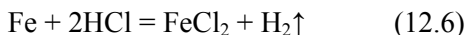
Дано: $M_{\text{смеси}} = 2 \text{ г}$ $V_{\text{H}_2} = 224 \text{ см}^3$ $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,45 \text{ г}$
$\omega_{\text{Fe}} - ?$ $\omega_{\text{FeO}} - ?$ $\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - ?$

Решение:

При взаимодействии смеси с хлороводородной кислотой протекают следующие реакции:



Водород выделяется лишь за счет реакции:



Составляем пропорцию для реакции (12.6):

m_{Fe} вытесняет 0,224 л H₂

56 г Fe вытесняет 22,4 л H₂

откуда $m_{\text{Fe}} = \frac{56 \cdot 0,224}{22,4} = 0,56 \text{ г}$, где $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ г/моль}$.

Масса оксидов равна:

$$m_{\text{FeO}} + m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 - 0,56 = 1,44 \text{ г}$$

При восстановлении смеси FeO и Fe₂O₃ водородом протекают реакции



Составляем пропорцию для уравнения (12.7)

$$M_{\text{FeO}} - M_{\text{H}_2\text{O}} \quad 72 \text{ г/моль} - 18 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{FeO}} - m_{\text{H}_2\text{O}} \quad m_{\text{FeO}} - m_{1(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{Откуда } m_{1(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{\text{FeO}} \cdot 18}{72} = 0,25m_{\text{FeO}}$$

Составляем пропорцию для уравнения (12.8)

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3M_{\text{H}_2\text{O}} \quad 160 \text{ г/моль} - 3 \cdot 18 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - m_{2(\text{H}_2\text{O})} \quad m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - m_{2(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{Откуда } m_{2(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 3 \cdot 18}{160} = 0,337m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

По условию задачи

$$m_{1(\text{H}_2\text{O})} + m_{2(\text{H}_2\text{O})} = 0,25m_{\text{FeO}} + 0,337m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,45 \text{ г.}$$

Составляем систему уравнений

$$\begin{cases} m_{\text{FeO}} + m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1,44 \text{ г} \\ 0,25 m_{\text{FeO}} + 0,337 m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,45 \text{ г} \end{cases}$$

Выражаем из первого уравнения m_{FeO}

$$m_{\text{FeO}} = 1,44 - m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ и подставляем во второе уравнение}$$

$$0,25 \cdot (1,44 - m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) + 0,337 m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,45 \text{ г}$$

$$0,09 = 0,087 m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Откуда } m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1,03 \text{ г, а } m_{\text{FeO}} = 1,44 - 1,03 = 0,41 \text{ г}$$

Определяем состав исходной смеси:

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100 = \frac{0,56}{2} \cdot 100 = 28 \%$$

$$\omega_{\text{FeO}} = \frac{m_{\text{FeO}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100 = \frac{0,41}{2} \cdot 100 = 20,5 \%$$

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100 = \frac{1,03}{2} \cdot 100 = 51,5 \%$$

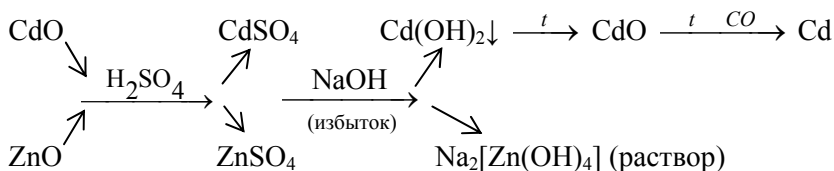
Ответ: состав смеси: 28 % – Fe, 20,5 % – FeO, 51,5 % – Fe₂O₃.

2. Составить схему получения металлического кадмия из 10 г смеси оксидов CdO и ZnO. В качестве растворителя оксидов использовать разбавленную серную кислоту. Определить состав смеси (% мас.) и массу полученного кадмия, если в качестве восстановителя CdO использовали CO, а объем образовавшегося CO₂ составляет 300 см³ (н. у.)

Дано:
$M_{\text{CdO}+\text{ZnO}} = 10 \text{ г}$
$V_{\text{o}(\text{CO}_2)} = 300 \text{ см}^3$
$\omega_{\text{CdO}} - ? \quad \omega_{\text{ZnO}} - ? \quad m_{\text{Cd}} - ?$

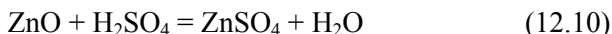
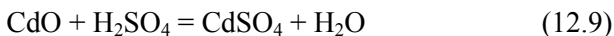
Решение:

Составляем схему разделения оксидов и получения кадмия:

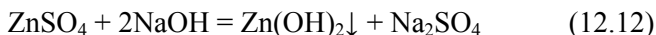
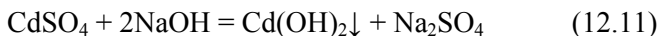


И записываем уравнения реакций по стадиям:

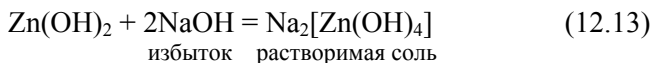
1. Растворение оксидов кадмия и цинка в H₂SO₄:



2. Осаждение гидроксидов кадмия и цинка гидроксидом натрия при стехиометрическом соотношении солей и гидроксида натрия:



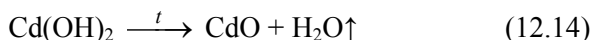
3. Растворение амфотерного гидроксида цинка в избытке щелочи:



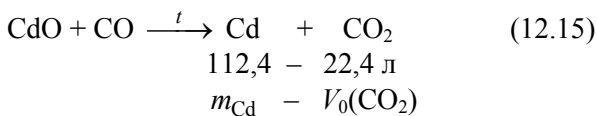
В осадке остается только гидроксид кадмия

4. Отделение осадка Cd(OH)₂ от раствора фильтрацией, промывка, сушка.

5. Разложение осадка Cd(OH)₂ при нагревании:



6. Восстановление CdO оксидом углерода (II) при нагревании:



откуда $m_{\text{Cd}} = \frac{112,4 \cdot 0,3}{22,4} = 1,5 \text{ г}$, где $M_{\text{Cd}} = 112,4 \text{ г/моль}$.

Определяем содержание CdO в смеси по уравнению (12.15)

$$M_{\text{CdO}} - M_{\text{Cd}} \quad 128,4 \text{ г} - 112,4 \text{ г}$$

$$m_{\text{CdO}} - m_{\text{Cd}} \quad m_{\text{CdO}} - 1,5 \text{ г}$$

где $M_{\text{CdO}} = 128,4 \text{ г/моль}$, откуда $m_{\text{CdO}} = \frac{128,4 \cdot 1,5}{112,4} = 1,71 \text{ г}$.

Определяем $\omega_{\text{CdO}} = \frac{m_{\text{CdO}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100 = \frac{1,71}{10} \cdot 100 = 17,1 \%$.

$$\omega_{\text{ZnO}} = 100 - 17,1 = 82,9 \%$$

Ответ: состав смеси ZnO – 82,9 %, CdO – 17,1 %, $m_{\text{Cd}} = 1,5 \text{ г}$.

3. При растворении 0,5 г алюминиевой бронзы, состоящей из меди и алюминия, в хлороводородной кислоте выделилось 43,56 см³ водорода, собранного над водой и измеренного при 300 К и 740 мм рт. ст. Давление паров воды при 300 К равно 26,74 мм рт. ст. Определить состав сплава (% мас.)

Дано:
$m_{\text{бронзы}} = 0,5 \text{ г}$
HCl – растворитель
$V_{\text{H}_2} = 43,56 \text{ см}^3$
$T = 300 \text{ К}$
$P = 740 \text{ мм рт. ст.}$
$P_{\text{H}_2\text{O}} = 26,74 \text{ мм рт. ст.}$
$\omega_{\text{Cu}} - ?$
$\omega_{\text{Al}} - ?$

Решение:

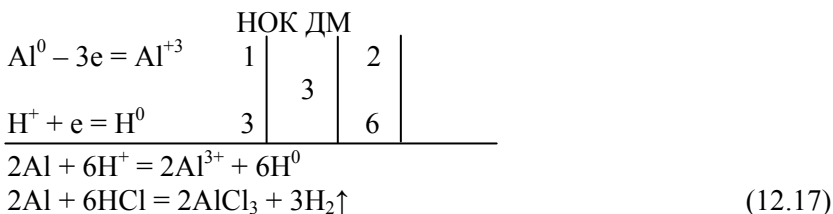
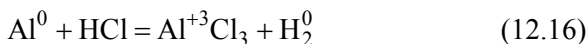
В соответствии со следствием из ряда стандартных электродных потенциалов металлов в хлороводородной кислоте могут растворяться только те металлы, у которых $\varphi^0_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}} < 0$ ([1] табл. 1.1).

Определяем стандартные электродные потенциалы:

$$\varphi^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}, \quad \varphi^0_{\text{Al}^{+3}/\text{Al}} = -1,67 \text{ В}.$$

Следовательно, в хлороводородной кислоте из сплава будет растворяться только алюминий.

Уравнение реакции имеет вид:



Массу алюминия в сплаве можно рассчитываем по уравнению реакции (12.17):

$$2 \cdot 27 - 3 \cdot 22\,400 \text{ см}^3 \text{ H}_2$$

$$m_{\text{Al}} - V_{0(\text{H}_2)}$$

$$\text{откуда } m_{\text{Al}} = \frac{2 \cdot 27 \cdot V_{0(\text{H}_2)}}{3 \cdot 22\,400}, \quad (12.18)$$

где $M_{\text{Al}} = 27 \text{ г/моль}$.

Объем водорода при н. у. ($V_{0(\text{H}_2)}$) рассчитываем по объединенному уравнению газового состояния:

$$\frac{P_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{H}_2}}{T} = \frac{P_0 \cdot V_{0(\text{H}_2)}}{T_0},$$

$$\text{откуда } V_{0(\text{H}_2)} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{H}_2} \cdot T_0}{T \cdot P_0} = \frac{(P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot V_{\text{H}_2} \cdot T_0}{T \cdot P_0} =$$

$$= \frac{(740 - 26,74) \cdot 43,56 \cdot 273}{300 \cdot 760} = 37,2 \text{ см}^3, \text{ где } P_{\text{H}_2} = P - P_{(\text{H}_2\text{O})}.$$

Подставляя величину $V_{0(\text{H}_2)}$ в формулу (12.18), получаем:

$$m_{\text{Al}} = \frac{2 \cdot M_{\text{Al}} \cdot V_{0(\text{H}_2)}}{3 \cdot 22400} = \frac{2 \cdot 27 \cdot 37,2}{3 \cdot 22400} = 0,03 \text{ г}.$$

Рассчитываем содержание металлов в сплаве:

$$\omega_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}}}{m_{\text{спл}}} \cdot 100 = \frac{0,03}{0,5} \cdot 100 = 6 \%$$

$$\omega_{\text{Cu}} = 100 - \omega_{\text{Al}} = 100 - 6 = 94 \%$$

Ответ: состав сплава Al – 6 %, Cu – 94 %.

13. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УРОВЕНЬ А

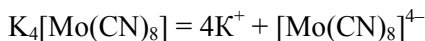
1. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в каждом из соединений $K_4[Mo(CN)_8]$, $[PtCl_4(NH_3)_2]$.

Написать уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

Дано: $K_4[Mo(CN)_8]$, $[PtCl_4(NH_3)_2]$
Заряд комплексного иона – ? Me^{n+} – ? кч – ?

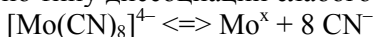
Решение:

Диссоциация комплексных соединений протекает с отщеплением ионов внешней сферы по типу диссоциации сильных электролитов:



Заряд комплексного иона $[Mo(CN)_8]^{4-}$ равен суммарному заряду ионов внешней сферы, но противоположен ему по знаку.

Вторичная диссоциация комплексного иона обратима и протекает по типу диссоциации слабого электролита:

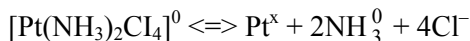


Степень окисления комплексообразователя (x) определяется по заряду комплексного иона:

$$x + 8 \cdot (-1) = -4, \text{ откуда } x = +4, \text{ т. е. заряд комплексообразователя } Mo^{4+}.$$

Координационное число комплексообразователя (Mo^{4+}) равно суммарному числу лигандов (CN^-), окружающих комплексообразователь, т. е. $kч_{Mo^{4+}} = 8$.

Так как соединение $[PtCl_4(NH_3)_2]$ не содержит внешней сферы, то его заряд равен нулю (неэлектролит) и для него наблюдается только вторичная диссоциация:



$$x + 2 \cdot 0 + 4 \cdot (-1) = 0, \text{ } x = +4, \text{ т. е. заряд комплексообразователя } Pt^{4+},$$

а $kч_{Pt^{4+}} = 6$.

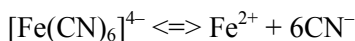
Ответ: $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]^0$; Mo^{4+} , Pt^{4+} ; $\text{кч}_{\text{Mo}^{4+}} = 8$;
 $\text{кч}_{\text{Pt}^{4+}} = 6$.

2. Константа нестойкости комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны $1 \cdot 10^{-24}$ и $1 \cdot 10^{-31}$. Написать выражения констант нестойкости этих ионов и рассчитать константы их устойчивости. Какой из комплексных ионов является более прочным.

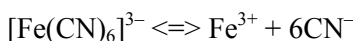
Дано:
$K_{\text{н}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1 \cdot 10^{-24}$
$K_{\text{н}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 \cdot 10^{-31}$
$K_{\text{y}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) - ?$
$K_{\text{y}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) - ?$

Решение:

Диссоциация комплексных ионов процесс обратимый и количественно описываются константами нестойкости.

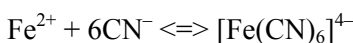


$$K_{\text{н}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 1 \cdot 10^{-24}$$

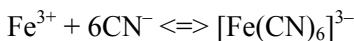


$$K_{\text{н}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 1 \cdot 10^{-31}$$

Константы устойчивости – константы равновесия обратных процессов (образования комплексных ионов).



$$K_{\text{y}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} = \frac{1}{1 \cdot 10^{-24}} = 10^{24}$$



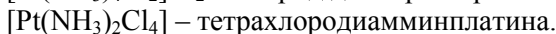
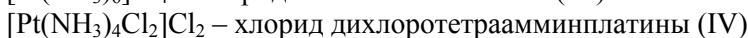
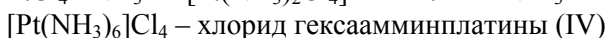
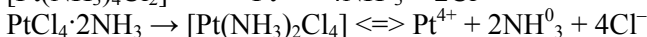
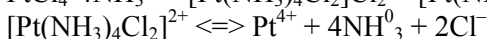
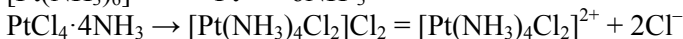
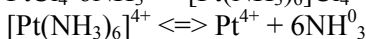
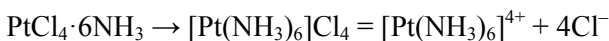
$$K_{\text{y}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6} = \frac{1}{1 \cdot 10^{-31}} = 10^{31}$$

Значение константы устойчивости комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ больше константы устойчивости комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Значит комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ более прочный.

Ответ: Комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ более прочный.

3. Составить формулы следующих комплексных соединений с координационным числом платины (IV) равном шести: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Написать уравнения диссоциации этих солей в водном растворе и назвать их.

Дано: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	Решение: В состав внутренней сферы включается шесть лигандов. В первую очередь – молекулы аммиака и затем до координационного числа шесть – ионы хлора. Остальные ионы хлора образуют внешнюю сферу.
Комплексные соединения – ?	



УРОВЕНЬ В

1. Определить концентрацию ионов Ag^+ в 0,01 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем кроме того 0,05 моль/л NaCN . Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна $1 \cdot 10^{21}$.

Дано: $K_{y[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{21}$ $c_{\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]} = 0,01 \text{ моль/л}$ $c_{\text{NaCN}} = 0,05 \text{ моль/л}$ $[\text{Ag}^+] \text{ – ?}$	Решение: Равновесную концентрацию ионов Ag^+ можно определить из выражения константы устойчивости комплексного иона: $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \quad (13.1)$
--	---

$$K_y = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 1 \cdot 10^{21}. \quad (13.2)$$

Введение в раствор комплексной соли сильного электролита NaCN, который диссоциирует по уравнению:



приводит, согласно принципу Ле-Шателье, к смещению равновесия (13.1) в сторону образования комплексного иона и устанавливается новое равновесие. Значение K_y , при этом не изменяется.

Обозначим равновесную концентрацию ионов серебра в новых условиях через x : $[\text{Ag}^+] = x$ моль/л.

Общая равновесная концентрация $[\text{CN}^-]$ равна сумме концентраций CN^- , образовавшихся при диссоциации NaCN и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:

$$[\text{CN}^-] = \underset{\text{из } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{c_{\text{CN}^-}} + \underset{\text{из NaCN}}{c_{\text{CN}^-}}$$

$$\text{из } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- c_{\text{CN}^-} = 2x \text{ моль/л;}$$

$$\text{из NaCN } c_{\text{CN}^-} = c_{\text{NaCN}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{CN}^-}$$

так как NaCN сильный электролит, $\alpha = 1$, $n_{\text{CN}^-} = 1$, то $c_{\text{CN}^-} = 0,05$ моль/л. Тогда:

$$[\text{CN}^-] = (2x + 0,05) \text{ моль/л.}$$

Концентрацию иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ определяем из уравнения первичной диссоциации:

$$K[\text{Ag}(\text{CN})_2] = K^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \quad (13.4)$$

$c_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = c_{K[\text{Ag}(\text{CN})_2]} \cdot \alpha \cdot n$; $\alpha = 1$ так как первичная диссоциация протекает по типу диссоциации сильных электролитов, $n = 1$:

$$c_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Тогда равновесная концентрация иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна:

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = (0,01 - x) \text{ моль/л.}$$

Подставляем полученные данные в выражение (13.2)

$$\frac{0,01 - x}{x \cdot (0,05 + 2x)^2} = 1 \cdot 10^{21}.$$

Так как $x \ll 0,01$, то значением x ввиду его малости в выражении $(0,01 - x)$ и значением $2x$ в выражении $(0,05 + 2x)$ можно пренебречь и данное выражение записать в виде:

$$\frac{0,01}{x \cdot (0,05)^2} = 1 \cdot 10^{21}, \text{ откуда } x = \frac{0,01}{10^{21} \cdot (0,05)^2} = 4 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л}$$

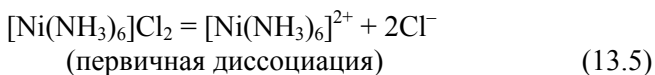
$$[\text{Ag}^+] = 4 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Ответ: } [\text{Ag}^+] = 4 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л.}$$

2. Выпадает ли осадок NiS, если к 1 М раствору $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ прилить равный объем 0,005 М раствора K_2S .

$$K_{\text{н}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 1,9 \cdot 10^{-9}, \text{ ПП}_{\text{NiS}} = 1 \cdot 10^{-9}$$

<p>Дано:</p> $c_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2} = 1 \text{ моль/л}$ $c_{\text{K}_2\text{S}} = 0,005 \text{ моль/л}$ $\text{ПП}_{\text{NiS}} = 1 \cdot 10^{-9}$ $K_{\text{н}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 1,9 \cdot 10^{-9}$	<p>Решение:</p> <p>Осадок NiS образуется, если</p> $c_{\text{Ni}^{2+}} \cdot c_{\text{S}^{2-}} > \text{ПП}_{\text{NiS}}$ <p>Концентрацию иона Ni^{2+} определяем по концентрации раствора $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.</p> <p>Комплексная соль $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ диссоциирует по уравнению:</p>
<p>Выпадает ли осадок NiS</p>	<p>Концентрацию иона Ni^{2+} определяем по концентрации раствора $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.</p> <p>Комплексная соль $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ диссоциирует по уравнению:</p>



Из уравнения (13.5) определяем концентрацию комплексного иона:

$$c_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = c_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2} \cdot \alpha \cdot n = 1 \text{ моль/л,}$$

где $\alpha = 1$; $n = 1$.

Комплексный ион в свою очередь диссоциирует равновесно:



Обозначим равновесную концентрацию ионов никеля через x :

$$[\text{Ni}^{2+}] = x \text{ моль/л.}$$

Тогда, согласно уравнению (13.6):

$$[\text{NH}_3] = 6x \text{ моль/л;}$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = (1 - x) \text{ моль/л.}$$

Константа нестойкости комплексного иона из уравнения (13.6) равна:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} \quad (13.7)$$

Подставим полученные данные в выражение (13.7):

$$\frac{x \cdot (6x)^6}{(1 - x)} = 1,9 \cdot 10^{-9}.$$

Так как $x \ll 1$, то значением x ввиду его малости в выражении $(1 - x)$ можно пренебречь и данное выражение записать в виде:

$$x \cdot (6x)^6 = 1,9 \cdot 10^{-9}, \text{ откуда } x = \sqrt[7]{\frac{1,9 \cdot 10^{-9} \cdot 1}{6^6}} = 0,243 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = c_{\text{Ni}^{2+}} = 0,243 \text{ моль/л.}$$

Из уравнения диссоциации:



$$c_{\text{S}^{2-}} = c_{\text{K}_2\text{S}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{S}^{2-}} = 0,005 \cdot 1 \cdot 1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

где $\alpha = 1$; $n_{\text{S}^{2-}} = 1$.

При сливании равных объемов растворов солей K_2S и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ концентрация всех ионов уменьшается в 2 раза и составит:

$$c_{\text{Ni}^{2+}} = 1/2 \cdot 0,243 = 0,1215 \text{ моль/л.}$$

$$c_{\text{S}^{2-}} = 1/2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,0025 \text{ моль/л,}$$

Произведение $c_{\text{Ni}^{2+}} \cdot c_{\text{S}^{2-}} = 0,1215 \cdot 0,0025 = 3 \cdot 10^{-4}$, т. к. $3 \cdot 10^{-4} > 1 \cdot 10^{-9}$ (табл. величина PP_{NiS}) то осадок NiS выпадает.

Ответ: осадок NiS выпадает.

3. К раствору, содержащему 0,2675 г комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, добавили в избытке раствор AgNO_3 . Масса осажденного AgCl составила 0,4305 г. Определить координационную формулу соли, назвать ее и написать уравнения диссоциации в водном растворе.

Дано:
$m_{\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3} = 0,2675 \text{ г}$
$m_{\text{AgCl}} = 0,4305 \text{ г}$
Формула комплексной соли – ?

Решение:

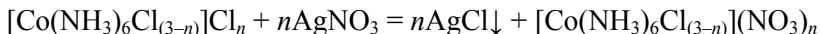
Для написания координационных формул необходимо знать состав внутренней и внешней сферы этой соли.

Из раствора комплексной соли можно осадить в виде $\text{AgCl} \downarrow$, только ионы Cl^- , входящие во внешнюю сферу. Таким образом, в состав осадка (AgCl) входят Cl^- , находящиеся только во внешней сфере комплексной соли.

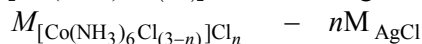
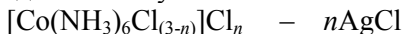
Обозначим число ионов Cl^- во внешней сфере комплексной соли – n .

Тогда число ионов Cl^- во внутренней сфере комплексной соли – $(3 - n)$.

При добавлении к раствору комплексной соли раствора AgNO_3 протекает реакция:



Поскольку в молекуле AgCl на 1 ион Ag^+ приходится 1 ион Cl^- , то из одной молекулы комплексной соли образуется n молекул AgCl .



$$267,5 \text{ г} - n143,5 \text{ г}$$

$$0,2675 \text{ г} - 0,4305 \text{ г}$$

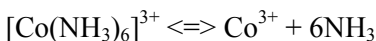
$$n = \frac{267,5 \cdot 0,4305}{0,2675 \cdot 143,5} = 3$$

Следовательно, все три иона Cl^- находятся во внешней сфере. Формула комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Первичная диссоциация соли:



Вторичная диссоциация:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаамминкобальта (III)

Ответ: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

14. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

УРОВЕНЬ А

1. Вычислить жесткость воды, если в 140 л воды содержится 16,2 г ионов кальция и 2,92 г ионов магния.

Дано: $m_{\text{Ca}^{2+}} = 16,2 \text{ г}$ $V_{\text{воды}} = 140 \text{ л}$ $m_{\text{Mg}^{2+}} = 2,92 \text{ г}$ Ж – ?	Решение: $\text{Ж} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 1000}{M_{\text{ЭК}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{воды}}} + \frac{m_{\text{Mg}^{2+}} \cdot 1000}{M_{\text{ЭК}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot V_{\text{воды}}}$ $M_{\text{ЭК}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{M_{\text{Ca}^{2+}}}{2} = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль (мг/ммоль)}$
---	--

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Mg}^{2+}) = \frac{M_{\text{Mg}^{2+}}}{2} = \frac{24}{2} = 12 \text{ г/моль (мг/ммоль)}.$$

1000 – перевод г в мг

$$\text{Ж} = \frac{16,2 \cdot 1000}{20 \cdot 140} + \frac{2,92 \cdot 1000}{12 \cdot 140} = 7,53 \text{ ммоль/л.}$$

Ответ: Ж = 7,53 ммоль/л.

2. Определить массу сульфата кальция в 200 л воды, если жесткость, обусловленная этой солью, равна 9 ммоль/л.

Дано: $V_{\text{воды}} = 200 \text{ л}$ Ж = 9 ммоль/л m_{CaSO_4} – ?	Решение: $n_{\text{ЭК}}(\text{Ca}^{+2}) = n_{\text{ЭК}}(\text{CaSO}_4)$ $\text{Ж} = \frac{m_{\text{CaSO}_4} \cdot 1000}{M_{\text{ЭК}}(\text{CaSO}_4) \cdot V_{\text{воды}}},$
--	---

$$\text{откуда } m_{\text{CaSO}_4} = \frac{\text{Ж} \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{CaSO}_4) \cdot V_{\text{ВОДЫ}}}{1000}$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{CaSO}_4) = \frac{M_{\text{CaSO}_4}}{2} = \frac{136}{2} = 68 \text{ г/МОЛЬ (МГ/ММОЛЬ)}$$

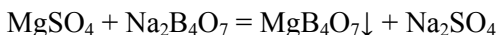
$$m_{\text{CaSO}_4} = \frac{9 \cdot 68 \cdot 200}{1000} = 122,4 \text{ г}$$

Ответ: $m_{\text{CaSO}_4} = 122,4 \text{ г}$.

3. Постоянная жесткость воды объемом 10 л обусловлена наличием сульфата магния. Определить массу буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), необходимую для устранения постоянной жесткости, равной 5 ммоль/л. Написать уравнение протекающей реакции.

Дано:
$V_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ л}$
$\text{Ж} = 5 \text{ ммоль/л}$
$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} - ?$

Решение:



$$n_{\text{ЭК}}(\text{MgSO}_4) = n_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$$

$$\text{Ж} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot 1000}{M_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{n \cdot B} = \frac{202}{1 \cdot 2} = 101 \text{ г/МОЛЬ}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{\text{Ж} \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{1000} = \frac{5 \cdot 101 \cdot 10}{1000} = 5,05 \text{ г}$$

Ответ: $m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 5,05 \text{ г}$.

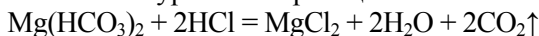
УРОВЕНЬ В

1. На титрование 100 см³ воды, содержащей гидрокарбонат магния, ушло 12 см³ 0,15 н раствора HCl. Написать уравнение протекающей реакции. Рассчитать жесткость воды и определить массу соли, содержащейся в 40 л этой воды.

Дано:
$V_{\text{воды}} = 100 \text{ см}^3$
$V_{\text{HCl}} = 12 \text{ см}^3$
$V'_{\text{воды}} = 40 \text{ л}$
$C_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 0,15 \text{ моль/л}$
$m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} - ?$
Ж - ?

Решение:

Составляем уравнение реакции:



$$\begin{aligned} \text{Ж} &= \frac{m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} \cdot 1000}{M_{\text{эк}}[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] \cdot V_{\text{воды}}} = \\ &= \frac{n_{\text{эк}} \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 1000}{V_{\text{воды}}} \end{aligned}$$

Согласно закону эквивалентов

$$n_{\text{эк}} \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = n_{\text{эк}}(\text{HCl}) = C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}}$$

откуда

$$\text{Ж} = \frac{C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{воды}}} = \frac{0,15 \cdot 12 \cdot 1000}{100} = 18 \text{ ммоль/л.}$$

Определяем массу гидрокарбоната магния содержащейся в 40 л воды:

$$\text{Ж} = \frac{m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} \cdot 1000}{M_{\text{эк}}[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] \cdot V_{\text{воды}}},$$

откуда

$$m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = \frac{\text{Ж} \cdot M_{\text{эк}}(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) \cdot V_{\text{воды}}}{1000} = \frac{18 \cdot 73 \cdot 40}{1000} = 52,56 \text{ г.}$$

$$M_{\text{эк}}[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] = \frac{M_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}}{n \cdot B} = \frac{24 + 122}{1 \cdot 2} = 73 \text{ г/моль (мг/ммоль)};$$

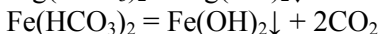
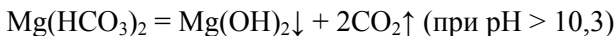
Ответ: Ж = 18 ммоль/л, $m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = 52,56 \text{ г.}$

2. При кипячении 2 л воды (при pH > 10,3), содержащей только гидрокарбонат магния, образовался осадок массой 28 мг. Написать уравнение протекающей реакции. Определить жесткость воды и массу соли в 0,5 м³ этой воды.

Дано: $V_{\text{воды}} = 2 \text{ л}$ $m_{\text{осадка}} = 28 \text{ мг} = 0,028 \text{ г}$ $V'_{\text{воды}} = 0,5 \text{ м}^3$
$m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} - ?$ Ж - ?

Решение:

При кипячении воды, содержащей гидрокарбонаты кальция, магния или железа, осадок выпадает в результате следующих реакций:



Так как все вещества реагируют и образуются в равных количествах их эквивалентов: $n_{\text{эк}}(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = n_{\text{эк}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, поэтому жесткость можно рассчитать по массе осадка гидроксида магния.

$$\text{Ж} = \frac{m_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \cdot 1000}{M_{\text{эк}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] \cdot V_{\text{воды}}} = \frac{0,028 \cdot 1000}{29 \cdot 2} = 0,48 \text{ ммоль/л}$$

$$M_{\text{эк}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = \frac{M_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{n} = \frac{24 + 34}{2} = 29 \text{ г/моль (мг/ммоль)}$$

Массу гидрокарбоната магния в $0,5 \text{ м}^3$ воды определяем по формуле.

$$\text{Ж} = \frac{m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} \cdot 1000}{M_{\text{эк}}[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] \cdot V_{\text{воды}}}$$

откуда

$$m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = \frac{\text{Ж} \cdot M_{\text{эк}}[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] \cdot V_{\text{воды}}}{1000}$$

$$M_{\text{эк}}[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] = \frac{M_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}}{n \cdot B} = \frac{24 + 122}{1 \cdot 2} = 73 \text{ г/моль (мг/ммоль)}$$

$$m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = \frac{0,48 \cdot 73 \cdot 500}{1000} = 17,52 \text{ г.}$$

Ответ: Ж = 0,48 ммоль/л, $m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = 17,52 \text{ г.}$

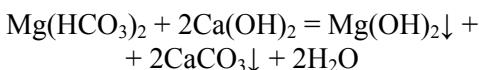
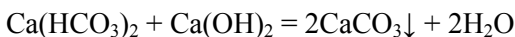
3. Для устранения жесткости к 10 л природной воды, которая содержит 0,015 % гидрокарбоната кальция и 0,005 % гидрокарбоната магния, добавили гашеную известь. Плотность воды 1 г/см³. Написать уравнения протекающих реакций. Определить массу гашеной извести, необходимую для устранения временной жесткости.

Дано:
$V_{\text{воды}} = 10 \text{ л}$
$\omega_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} = 0,015 \%$
$\omega_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = 0,005 \%$
$\rho_{\text{воды}} = 1 \text{ г/см}^3$
$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} - ?$

Решение:

Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашеная известь) используется для устранения временной жесткости.

При этом протекают следующие реакции:



Необходимые для расчета массы солей найдем по их массовым долям в воде

$$\omega_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} = \frac{m_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}}{m_{\text{воды}}} \cdot 100, \quad \omega_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = \frac{m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}}{m_{\text{воды}}} \cdot 100.$$

Откуда

$$\begin{aligned} m_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} &= \omega_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} \cdot 10^{-2} \cdot m_{\text{воды}} = \omega_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} = \\ &= \omega_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} \cdot 10^{-2} \cdot V_{\text{воды}} \cdot \rho_{\text{воды}} = 0,015 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^3 \cdot 1 = 1,5 \text{ г.} \end{aligned}$$

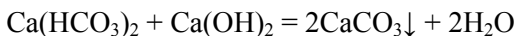
$$\begin{aligned} m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} &= \omega_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} \cdot 10^{-2} \cdot m_{\text{воды}} = \omega_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = \\ &= \omega_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} \cdot 10^{-2} \cdot V_{\text{воды}} \cdot \rho_{\text{воды}} = 0,005 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^3 \cdot 1 = 0,5 \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ж} &= \frac{m_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} \cdot 1000}{M_{\text{эк}}[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] \cdot V_{\text{воды}}} + \frac{m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} \cdot 1000}{M_{\text{эк}}[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] \cdot V_{\text{воды}}} = \\ &= \frac{1,5 \cdot 1000}{81 \cdot 10} = \frac{0,5 \cdot 1000}{73 \cdot 10} = 2,53 \text{ ммоль/л.} \end{aligned}$$

$$M_{\text{эк}}[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = \frac{M_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}}{n \cdot B} = \frac{162}{1 \cdot 2} = 81 \text{ г/моль (мг/ммоль)}.$$

$$M_{\text{эк}}[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] = \frac{M_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}}{n \cdot B} = \frac{146}{1 \cdot 2} = 73 \text{ г/моль (мг/ммоль)}.$$

Массу гашеной извести, необходимую для устранения временной жесткости рассчитываем по уравнениям реакции:



$$162 \text{ г} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 74 \text{ г} \quad x = \frac{1,5 \cdot 74}{162} = 0,685 \text{ г}$$

$$1,5 \text{ г} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x$$



$$146 \text{ г} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 2 \cdot 74 \text{ г} \quad x = \frac{0,5 \cdot 2 \cdot 74}{146} = 0,507 \text{ г}$$

$$0,5 \text{ г} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x$$

$$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 0,685 + 0,507 = 1,192 \text{ г}.$$

$$\text{Ответ: } m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1,192 \text{ г}.$$

15. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ПОЛИМЕРЫ). СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

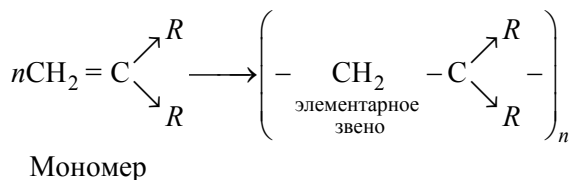
Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это химические вещества с большой молекулярной массой, обладающие особыми физико-химическими свойствами, зависящими как от молекулярной массы, так и строения полимерных цепей.

Высокомолекулярные соединения можно разделить на три группы: **природные** (белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, натуральный каучук); **синтетические** (полиэтилен, поливинилхлорид, капрон, эпоксидные полимеры); **искусственные**, которые получают путем химической модификации исходных природных полимеров (эфиры целлюлозы).

Существуют 4 способа получения синтетических полимеров: полимеризация, поликонденсация, полиприсоединение и химическая модификация.

Полимеризация – процесс получения высоко-молекулярных соединений, при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких низкомолекулярных веществ (мономеров) к активному растущему центру.

Общая схема полимеризации:

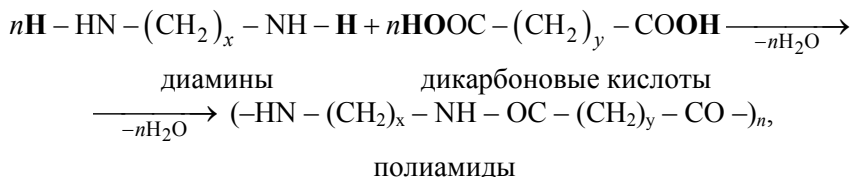
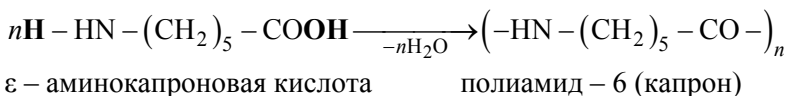


где R – атомы водорода или другие заместители,

n – степень полимеризации.

Поликонденсация – процесс получения высоко-молекулярных соединений за счет взаимодействия функциональных групп мономеров с выделением низкомолекулярных побочных веществ.

В гомополиконденсации участвуют однородные молекулы мономеров, содержащие две различные по характеру функциональные группы (синтез полиамида–6). В гетерополиконденсации участвуют разнородные мономеры с двумя одинаковыми функциональными группами (синтез нейлона – 6, 6).



где x и y – число групп (CH_2) , например (найлон – 6, 6)

При реакции **полиприсоединения** получение высокомолекулярных соединений происходит за счет перемещения подвижного атома (чаще атома водорода) из молекулы одного мономера в другую и соединения образовавшихся остатков (эпоксидные смолы, полиуретаны). Методом **химической модификации** получают полимеры за счет взаимодействия функциональных групп исходных полимеров (производные целлюлозы).

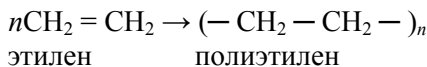
УРОВЕНЬ А

Методом полимеризации получить:

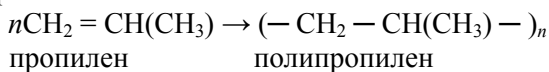
1. Полиэтилен (ПЭ)
2. Полипропилен (ПП)
3. Полиизобутилен
4. Полистирол (ПС)
5. Поливинилхлорид (ПВХ)
6. Полиакрилонитрил (ПАН)
7. Поливинилацетат (ПВА)
8. Полиметилметакрилат (ПММА, оргстекло)
9. Политетрафторэтилен (тефлон)
10. Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (пластик АБС)

Ответ:

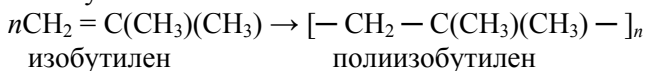
1. Полиэтилен:



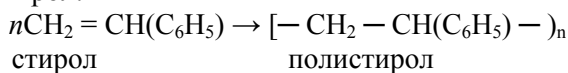
2. Полипропилен:



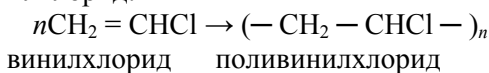
3. Полиизобутилен:



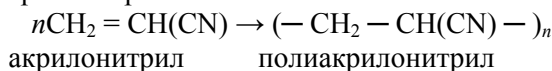
4. Полистирол:



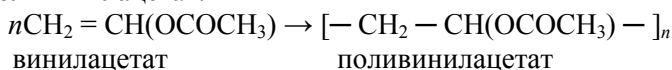
5. Поливинилхлорид:



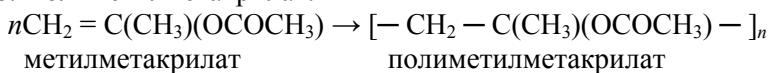
6. Полиакрилонитрил:



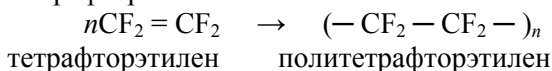
7. Поливинилацетат:



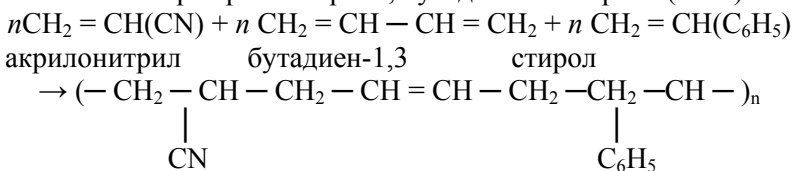
8. Полиметилметакрилат:



9. Политетрафторэтилен:



10. Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС):



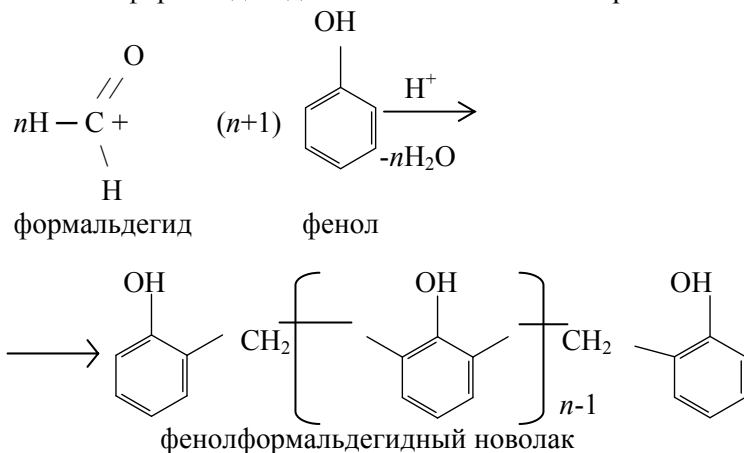
УРОВЕНЬ В

Методом поликонденсации синтезировать:

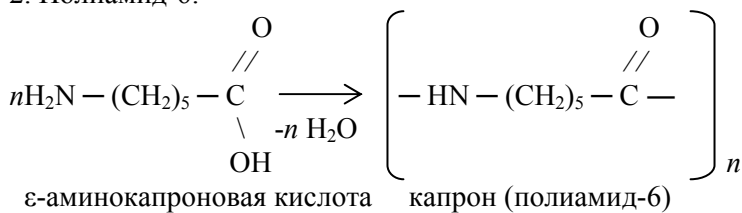
1. Фенолформальдегидные полимеры (ФФ)
2. Полиамид 6 (капрон, ПА-6)
3. Полиамид 6,6 (найлон, ПА-6,6)
4. Полиэтилентерефталат (лавсан, ПЭТФ)
5. Кремнийорганические полимеры (КО).

Ответ:

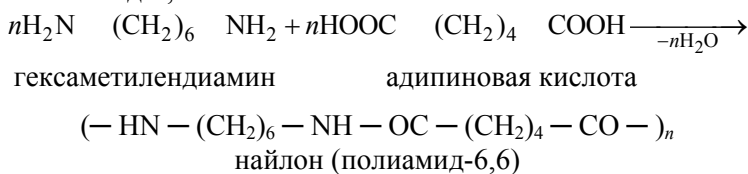
1. Фенолформальдегидный новолачный полимер:



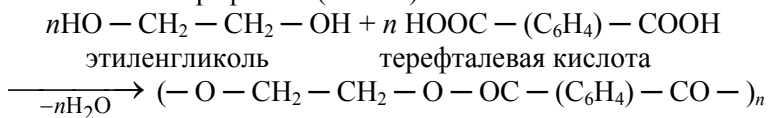
2. Полиамид-6:



3. Полиамид-6,6

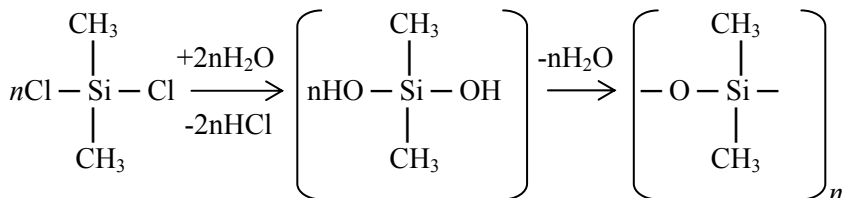


4. Полиэтилентерефталат (лавсан):



Лавсан

5. Кремнийорганический полимер (КО):



диметилдихлорсилан диметилсиландиол, КО-полимер
неустойчив

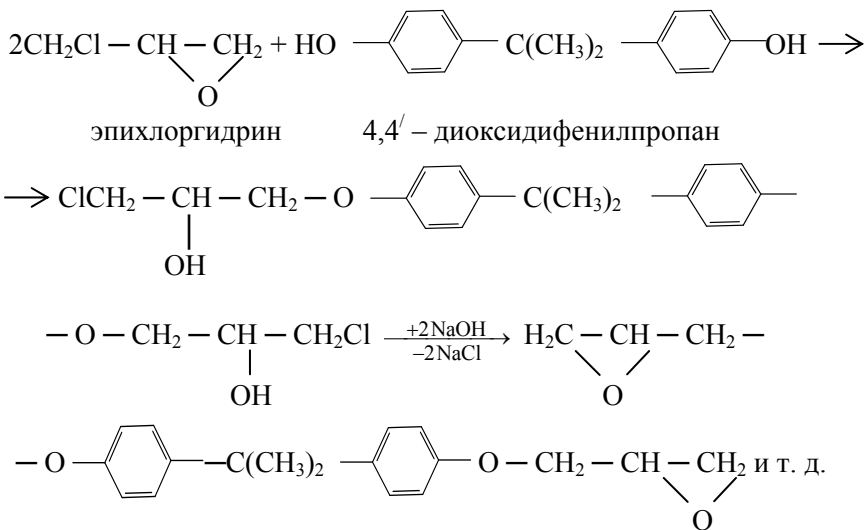
Методом **полиприсоединения** синтезировать:

6. Эпоксидный полимер (ЭД-смола)

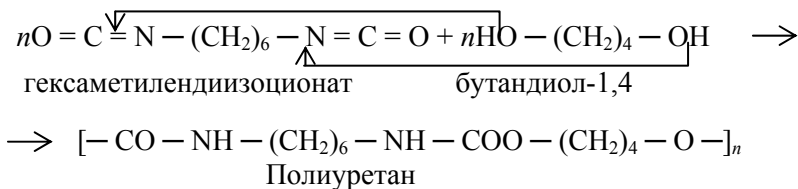
7. Полиуретан.

Ответ:

6. Эпоксидный полимер (начальные стадии реакции):



7. Полиуретан:



Методом **химической модификации** синтезировать:

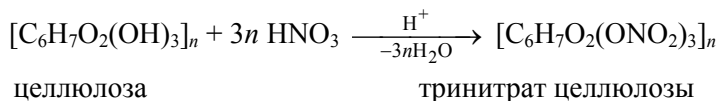
8. Тринитрат целлюлозы (пироксилин).

9. Триацетат целлюлозы.

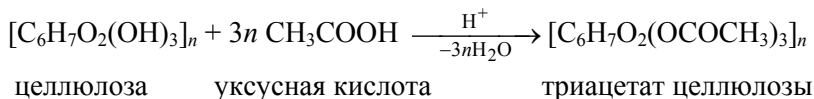
10. Карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ).

Ответ:

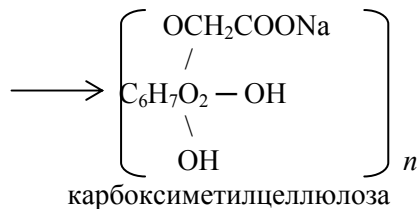
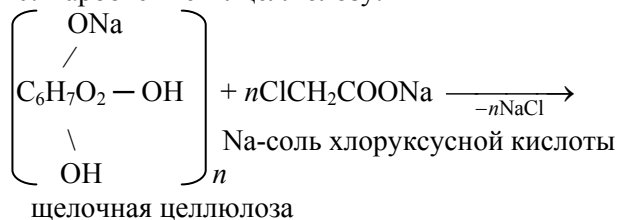
8. Тринитрат целлюлозы.



9. Триацетат целлюлозы:



10. Карбоксиметилцеллюлозу:



16. МЕТАЛЛЫ III–IV ГРУППЫ

УРОВЕНЬ А

1. Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Указать реакцию среды.

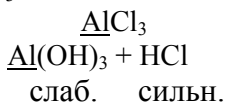
а) хлорида алюминия; б) нитрата свинца (II).

Дано:
 а) хлорид алюминия
 б) нитрат свинца (II)

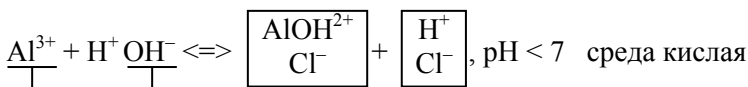
Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей

Решение:

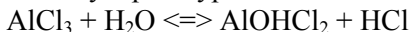
а) AlCl_3 диссоциирует в водном растворе:
 $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$



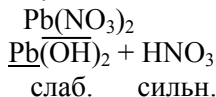
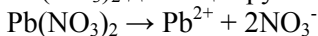
Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



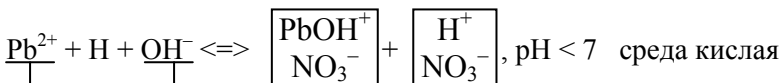
Молекулярное уравнение:



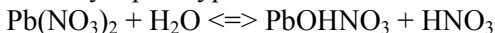
б) $\text{Pb(NO}_3)_2$ диссоциирует в водном растворе:



Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



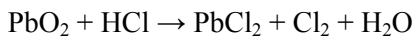
Молекулярное уравнение:



2. Написать уравнения реакций, подтверждающие амфотерные свойства оксида свинца (II). Назвать продукты реакции.

Дано: оксид свинца (II)	Решение: Амфотерные свойства PbO подтверждают реакции его взаимодействия со щелочью и сильной кислотой:
Написать уравнения реакций, подтверждающие его амфотерный характер. Назвать продукты реакции	1. $\text{PbO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксоплюмбат (II) натрия 2. $\text{PbO} + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ хлорид свинца (II)

3. Уравнять реакцию методом электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



Дано: Уравнение реакции	Решение: $\text{Pb}^{+4}\text{O}_2 + \text{HCl}^{-1} \rightarrow \text{Pb}^{+2}\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2^0 + \text{H}_2\text{O}$																
Уравнять реакцию и указать окислитель и восстановитель	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">НОК</td> <td style="text-align: center;">ДМ</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">восст-ль</td> <td style="text-align: center;">$\text{Cl}^{-1} - 1e = \text{Cl}^0$</td> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; text-align: center;">2</td> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; text-align: center;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">окисл-ль</td> <td style="text-align: center;">$\text{Pb}^{+4} + 2e = \text{Pb}^{+2}$</td> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; text-align: center;">2</td> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; text-align: center;">1</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="border-top: 1px solid black; text-align: center;">$2\text{Cl}^{-1} + \text{Pb}^{+4} = \text{Cl}_2^0 + \text{Pb}^{+2}$</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			НОК	ДМ	восст-ль	$\text{Cl}^{-1} - 1e = \text{Cl}^0$	2	2	окисл-ль	$\text{Pb}^{+4} + 2e = \text{Pb}^{+2}$	2	1		$2\text{Cl}^{-1} + \text{Pb}^{+4} = \text{Cl}_2^0 + \text{Pb}^{+2}$		
		НОК	ДМ														
восст-ль	$\text{Cl}^{-1} - 1e = \text{Cl}^0$	2	2														
окисл-ль	$\text{Pb}^{+4} + 2e = \text{Pb}^{+2}$	2	1														
	$2\text{Cl}^{-1} + \text{Pb}^{+4} = \text{Cl}_2^0 + \text{Pb}^{+2}$																

Переносим найденные коэффициенты в молекулярное уравнение, окончательно уравниваем его, учитывая при этом количество ионов Cl⁻, необходимое для получения PbCl₂.



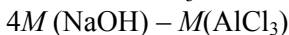
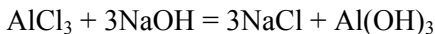
УРОВЕНЬ В

1. Определить объем 1 м раствора гидроксида натрия, который расходуется на взаимодействие с 4,5 г хлорида алюминия при образовании тетрагидроксоалюмината натрия.

Дано:
$m_{\text{AlCl}_3} = 4,5 \text{ г}$
$c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ моль/л}$
$V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) - ?$

Решение:

Тетрагидроксоалюминат натрия образуется при протекании следующих последовательных реакций:



$$m_{\text{NaOH}} = \frac{4M(\text{NaOH}) \cdot m_{\text{AlCl}_3}}{M(\text{AlCl}_3)} = \frac{4 \cdot 40 \cdot 4,5}{133,5} = 5,39 \text{ г}$$

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH})}$$

$$\text{откуда } V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M(\text{NaOH}) \cdot c_{\text{NaOH}}} = \frac{5,39}{40 \cdot 1} = 0,135 \text{ л} = 135 \text{ см}^3.$$

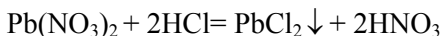
$$\text{Ответ: } V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) = 135 \text{ см}^3$$

2. Определить, образуется ли осадок хлорида свинца (II), если к 0,05 М раствору нитрата свинца (II) добавить равный объем 0,02 М раствора хлороводородной кислоты.

Дано:
$c_{\text{HCl}} = 0,02 \text{ М}$
$c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0,05 \text{ М}$
$V_{\text{HCl}} = V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$
Образуется ли осадок?

Решение:

При сливании растворов протекает следующая реакция:



Осадок PbCl_2 образуется только в случае, если

$$c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{Cl}^-}^2 > \text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ ([1] табл. П5)}$$

С учетом увеличения объема раствора при сливании в 2 раза:

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{2} c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} c_e \cdot \alpha \cdot n_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{Cl}^-}^2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^2 = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

Так как $2,5 \cdot 10^{-6} < 2,5 \cdot 10^{-2}$ (ПР_{PbCl₂}), то осадок PbCl₂ не образуется.

Ответ: осадок PbCl₂ не образуется.

3. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте оловянной пластинки, площадью 35 см² с медной в растворе хлороводородной кислоты. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

а) Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 70 минут в процессе коррозии выделилось 1,5 см³ газа (н. у.).

б) Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 80 минут потеря массы корродируемого металла составила $5,6 \cdot 10^{-3}$ г. Плотность металла 7,3 г/см³.

Решение:

По табл. П7 [1] находим значения стандартных электродных потенциалов олова (II) и меди (II):

$$\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$, то анодом в коррозионном ГЭ будет олово, катодом – медь.

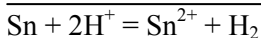
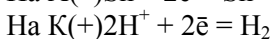
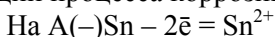
Составим схему коррозионного ГЭ:



или



Составляем уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии:



$\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$ – суммарная реакция процесса коррозии.

а)

Дано:
$\tau = 70$ мин
$V_{\text{газа}} = 1,5$ см ³
$S = 35$ см ²
$K_V - ?$
$K_m - ?$

Рассчитываем объемный показатель коррозии (K_V) по формуле:

$$K_V = \frac{V_{\text{газа}}}{S \cdot \tau}, \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час.}$$

При расчете K_V принимаем:

S – площадь поверхности анода, м²;

τ – время процесса коррозии, час;

$V_{\text{газа}}$ – объем выделившегося газа, см³.

Из уравнения суммарной реакции процесса коррозии следует, что при коррозии выделяется водород. Следовательно, $V_{\text{газа}} = V_{\text{H}_2}$.

$$\text{Тогда } K_V = \frac{V_{\text{H}_2}}{S \cdot \tau} = \frac{1,5}{35 \cdot 10^{-4} \cdot 70 / 60} = 367,3 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час.}$$

Рассчитываем весовой показатель коррозии K_m по формуле:

$$K_m = K_V \cdot \frac{M_{\text{эк}}(\text{Me})}{V_{\text{эк}}(\text{B})}, \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{час.}$$

В процессе коррозии разрушению подвергается олово и выделяется водород.

Следовательно:

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = M_{\text{эк}}(\text{Sn}) = \frac{M(\text{Sn})}{n_e} = \frac{119}{2} = 59,5 \text{ г/моль,}$$

$$V_{\text{эк}}(\text{B}) = V_{\text{эк}}(\text{H}) = 11200 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

$$K_m = K_V \cdot \frac{M_{\text{эк}}(\text{Sn})}{V_{\text{эк}}(\text{H})} = 367,3 \cdot \frac{59,5}{11\,200} = 1,95 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час.}$$

Ответ: $K_V = 367,3 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$, $K_m = 1,95 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$.

б)

Дано: $\tau = 80 \text{ мин}$ $\Delta m_{\text{Me}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ $S = 35 \text{ см}^2$ $\rho_{\text{Me}} = 7,3 \text{ г/см}^3$	Рассчитываем весовой показатель коррозии K_m по формуле: $K_m = \frac{\Delta m_{\text{Me}}}{S \cdot \tau}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{час.}$
$K_m - ?$ $\Pi - ?$	Коррозии подвергается олово.

Тогда потеря массы металла

$$\Delta m_{\text{Me}} = \Delta m_{\text{Sn}}$$

При расчете K_m принимаем: $\Delta m_{\text{Me}} - [\text{г}]$; $S - [\text{м}^2]$, $\tau - [\text{час}]$.

Тогда

$$K_m = \frac{\Delta m_{\text{Sn}}}{S \cdot \tau} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3}}{35 \cdot 10^{-4} \cdot 80 / 60} = 1,2 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час.}$$

Рассчитываем глубинный показатель коррозии по формуле:

$$\Pi = K_m \frac{8,76}{\rho_{\text{Me}}} = 1,2 \cdot \frac{8,76}{7,3} = 1,44 \text{ мм/год.}$$

Ответ: $K_m = 1,2 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$, $\Pi = 1,44 \text{ мм/год}$.

17. МЕТАЛЛЫ V–VI ГРУППЫ

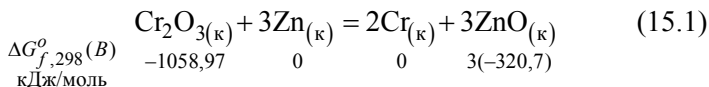
УРОВЕНЬ А

1. Можно ли восстановить оксид хрома (III) до металла при стандартных условиях:

- а) цинком;
- б) кремнием.

Ответ подтвердить расчетом $\Delta G_{r,298}^o$ по $\Delta G_{f,298}^o(B)$.

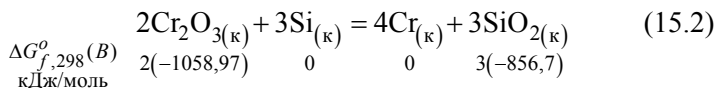
Дано: Cr ₂ O ₃ ; Zn; Si Cr – ?	Решение: а) Составляем уравнение реакции и рассчитываем стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta G_{r,298}^o$ в реакции, используя I следствие из закона Гесса. Значения стандартных энергий Гиббса образования веществ $\Delta G_{f,298}^o(B)$ берем из таблицы стандартных термодинамических величин.
--	--



$$\begin{aligned} \Delta G_{r,298}^o(15.1) &= [\Delta G_{f,298}^o(\text{ZnO}_{(\text{к})}) + 2\Delta G_{f,298}^o(\text{Cr}_{(\text{к})})] - \\ &- [\Delta G_{f,298}^o(\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{к})}) + 3\Delta G_{f,298}^o(\text{Zn}_{(\text{к})})] = \\ &= 3(-320,7) - (-1058,97) = 96,87 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Так как $\Delta G_{r,298}^o(15.1) > 0$, то при стандартных условиях реакция невозможна.

б) Аналогично:



$$\begin{aligned} \Delta G_{r,298}^o(15.2) &= [3\Delta G_{f,298}^o(\text{SiO}_{2(\text{к})}) + 4\Delta G_{f,298}^o(\text{Cr}_{(\text{к})})] - \\ &- [2\Delta G_{f,298}^o(\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{к})}) + 3\Delta G_{f,298}^o(\text{Si}_{(\text{к})})] = \\ &= 3(-856,7) - 2(-1058,97) = -452,16 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Так как $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ (15.2) < 0 , то самопроизвольное протекание реакции при стандартных условиях возможно.

Ответ: При стандартных условиях возможно восстановление хрома из оксида хрома (III) кремнием.

2. Определить pH раствора, при котором установилось равновесие: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ Равновесные концентрации ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} соответственно равны 4,5 моль/л и 0,001 моль/л. Константа равновесия $K_c = 1,1 \cdot 10^{18}$.

<p>Дано:</p> <p>$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 4,5$ моль/л</p> <p>$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,001$ моль/л</p> <p>$K_c = 1,1 \cdot 10^{18}$</p> <p>pH – ?</p>	<p>Решение:</p> <p>$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$</p> <p>$K_c = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}$</p>
---	--

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot K_c}} = \sqrt{\frac{4,5}{(0,001)^2 \cdot 1,1 \cdot 10^{18}}} = 2,02 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg 2,02 \cdot 10^{-6} = 5,7.$$

Ответ: pH = 5,7.

3. Шестивалентный элемент взаимодействуя с кислородом при н.у., образует оксид, содержащий 20,71 % мас. кислорода. Вычислить молярную массу эквивалента элемента и назвать элемент.

<p>Дано:</p> <p>$\omega_{\text{O}_2} = 20,71$ % масс.</p> <p>$\text{V} = 6$</p> <p>$M_{\text{эк}}(\text{Э}) - ?$</p> <p>$\text{Э} - ?$</p>	<p>Решение:</p> <p>По закону эквивалентов:</p> <p>$n_{\text{эк}}(\text{O}_2) = n_{\text{эк}}(\text{Э})$</p> <p>$\frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{эк}}(\text{O})} = \frac{m_{\text{Э}}}{M_{\text{эк}}(\text{Э})}$</p>
--	--

$$M_{\text{эк}}(\text{O}) = 8 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Э}) = \frac{m_{\text{Э}} \cdot M_{\text{эк}}(\text{O})}{m_{\text{O}_2}}$$

$$m_{\text{окс}} = m_{\text{Э}} + m_{\text{O}_2}$$

$$m_{\text{Э}} = 100 - m_{\text{O}_2} = 100 - 20,71 = 79,29 \text{ г}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Э}) = \frac{79,29 \cdot 8}{20,71} = 30,63 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Э}) = \frac{M_{\text{Э}}}{B}, \text{ где } B - \text{валентность элемента.}$$

$M_{\text{Э}} = M_{\text{эк}}(\text{Э}) \cdot B = 30,63 \cdot 6 = 183,77 \text{ г/моль}$, что соответствует молекулярной массе атома вольфрама.

Ответ: $M_{\text{эк}}(\text{Э}) = 30,63 \text{ г/моль}$; элемент – *W*.

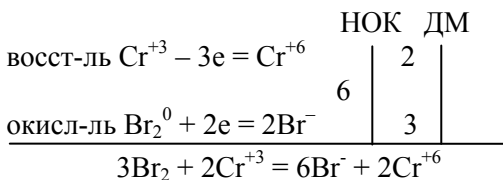
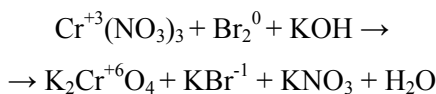
УРОВЕНЬ В

1. Уравнять реакцию, указать окислитель и восстановитель:

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Определить, какой объем 2 н раствора нитрата хрома (III) расходуется на взаимодействие с бромом массой 4,3 г.

Дано:
 $m_{\text{Br}_2} = 4,3 \text{ г}$
 $c_{\text{эк}}(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = 2 \text{ моль/л}$
 $V_{\text{р-ра}}(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = ?$

Решение:



Переносим найденные коэффициенты в молекулярное уравнение. Уравняем число ионов $\text{NO}_3^- \rightarrow 6\text{KNO}_3$. Считаем число ионов K^+ в продуктах реакции и определяем коэффициент перед $\text{KOH} \rightarrow 16\text{KOH}$. Уравняем число атомов H и O $\rightarrow 8\text{H}_2\text{O}$.



По закону эквивалентов:

$$n_{\text{эк}}(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = n_{\text{эк}}(\text{Br}_2)$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3) \cdot c_{\text{эк}}(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = \frac{m_{\text{Br}_2}}{M_{\text{эк}}(\text{Br})}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Br}) = \frac{159,8}{2} = 79,9 \text{ г/моль}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3) \cdot 2 = \frac{4,3}{79,9};$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = 0,0269 \text{ л} = 26,9 \text{ см}^3$$

Ответ: $V_{\text{р-ра}}(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = 26,9 \text{ см}^3$.

2. Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 1 литра раствора, содержащего 5 % (мас.) безводной соли. Плотность 5 % раствора CrCl_3 равна 1,05 г.

<p>Дано:</p> <p>$V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л}$</p> <p>$\omega_{\text{CrCl}_3} = 5 \%$</p> <p>$\rho_{\text{р-ра}} = 1,05 \text{ г/см}^3$</p> <hr/> <p>$m_{\text{H}_2\text{O}} - ?$</p> <p>$m_{\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - ?$</p>	<p>Решение:</p> <p>По определению</p> $\omega_{\text{CrCl}_3} = \frac{m_{\text{CrCl}_3}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100, \%$ <p>откуда $m_{\text{CrCl}_3} = \frac{\omega_{\text{CrCl}_3} \cdot m_{\text{р-ра}}}{100}$</p>
--	--

Масса раствора равна $m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}$

$m_{\text{р-ра}} = 1 \cdot 10^3 \cdot 1,05 = 1050 \text{ г}$, где 10^3 коэффициент перевода л в см^3 .

Тогда масса CrCl_3 в растворе составляет:

$$m_{\text{CrCl}_3} = \frac{1050 \cdot 5}{100} = 52,5 \text{ г.}$$

Масса $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в которой содержится 52,5 г CrCl_3 , может быть найдена по пропорции:

$$M(\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) - M(\text{CrCl}_3) \quad 266 \text{ г/моль} - 158 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{CrCl}_3} \quad m_{\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - 52,5 \text{ г}$$

Тогда

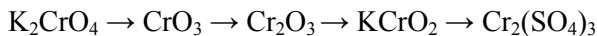
$$m_{\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{266 \cdot 52,5}{158} = 88,39 \text{ г.}$$

Зная массу раствора и кристаллогидрата, определяем массу воды:

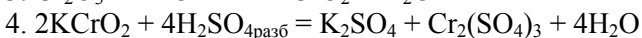
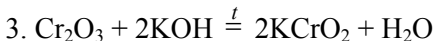
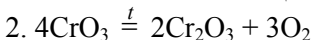
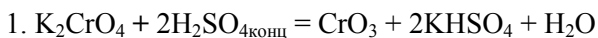
$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 1050 - 88,39 = 961,61 \text{ г.}$$

Ответ: $m_{\text{H}_2\text{O}} = 961,61 \text{ г}$, $m_{\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 88,39 \text{ г}$.

3. Написать уравнения, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Решение:



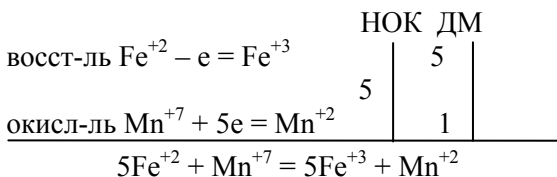
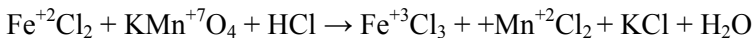
18. МЕТАЛЛЫ VII ГРУППЫ

УРОВЕНЬ А

1. Уравнять реакцию методом электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



Решение:

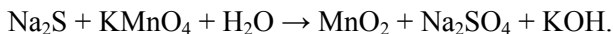


Переносим полученные коэффициенты в молекулярное уравнение с учетом, что Cl содержится, также в 5 молекулах FeCl₂ и определяем необходимое количество молекул HCl для получения продуктов реакции. Уравниваем H и O → 4H₂O.



УРОВЕНЬ В

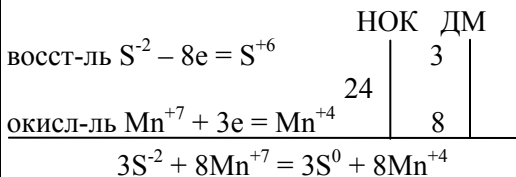
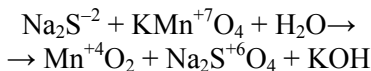
1. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



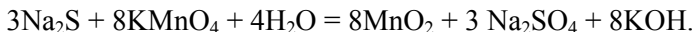
Определить $c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S})$, если на взаимодействие с 4 г KMnO₄ ушло 250 см³ раствора Na₂S.

Дано: $m_{\text{KMnO}_4} = 4 \text{ г}$ $V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{S}) = 250 \text{ см}^3 =$ $= 0,25 \text{ л}$
Уравнять реакцию, указать окислитель и восстановитель. $c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}) - ?$

Решение:



Переносим полученные коэффициенты в молекулярное уравнение. Уравниваем число ионов K^+ и определяем количество воды $\rightarrow 4H_2O$.



По закону эквивалентов: $n_{\text{эк}}(Na_2S) = n_{\text{эк}}(KMnO_4)$

$$C_{\text{ЭК}}(Na_2S) \cdot V_{\text{р-ра}}(Na_2S) = \frac{m_{KMnO_4}}{M_{\text{ЭК}}(KMnO_4)};$$

$$M_{\text{ЭК}}(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{n_e}, \text{ г/моль,}$$

где n_e – число электронов, принятых одной молекулой $KMnO_4$.

$$M_{\text{ЭК}}(KMnO_4) = \frac{158}{3} = 52,7 \text{ г/моль}$$

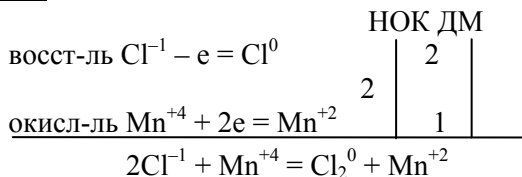
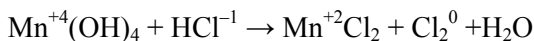
$$C_{\text{ЭК}}(Na_2S) = \frac{4}{52,7 \cdot 0,25} = 0,3 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c_{\text{ЭК}}(Na_2S) = 0,3$ моль/л.

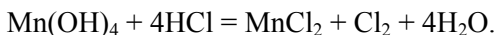
2. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель: $Mn(OH)_4 + HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O + Cl_2$ Определить объем газа (н. у.), выделяющийся при взаимодействии 8 г гидроксида марганца (IV) с хлороводородной кислотой.

Дано:
$m_{Mn(OH)_4} = 8 \text{ г}$
$V_0(Cl_2) - ?$

Решение:



Переносим полученные коэффициенты в молекулярное уравнение, окончательно уравниваем его, учитывая при этом количество ионов Cl^- , необходимое для получения $MnCl_2$.



$$M_{\text{Mn(OH)}_4} - V_0(\text{Cl}_2)$$

$$123 \text{ г} - 22,4 \text{ л}$$

$$8 \text{ г} - x \text{ л}$$

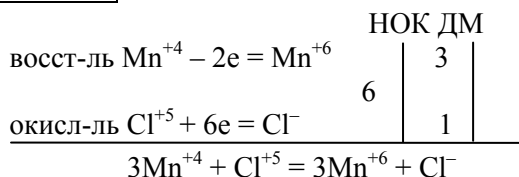
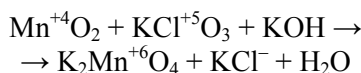
$$x = \frac{8 \cdot 22,4}{123} = 1,46 \text{ л}$$

$$\text{Ответ: } V_0(\text{Cl}_2) = 1,46 \text{ л.}$$

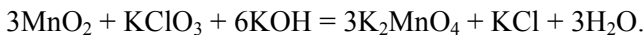
3. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель:
 $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Определить массу оксида марганца (IV), необходимую для восстановления 150 см³ 1 н раствора KClO_3 .

Дано:
$V_{\text{р-ра}}(\text{KClO}_3) =$
$= 150 \text{ см}^3 = 0,15 \text{ л}$
$c_{\text{эк}}(\text{KClO}_3) = 1 \text{ моль/л}$
$m_{\text{MnO}_2} - ?$

Решение:



Переносим полученные коэффициенты в молекулярное уравнение, уравниваем число K^+ , а затем Н и О:



По закону эквивалентов:

$$n_{\text{эк}}(\text{KClO}_3) = n_{\text{эк}}(\text{MnO}_2)$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{KClO}_3) \cdot c_{\text{эк}}(\text{KClO}_3) = \frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{эк}}(\text{MnO}_2)}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{MnO}_2) = \frac{87}{2} = 43,5 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{MnO}_2} = V_{\text{р-ра}}(\text{KClO}_3) \cdot c_{\text{эк}}(\text{KClO}_3) \cdot M_{\text{эк}}(\text{MnO}_2)$$

$$m_{\text{MnO}_2} = 0,15 \cdot 1 \cdot 43,5 = 6,5 \text{ г.}$$

$$\text{Ответ: } m_{\text{MnO}_2} = 6,5 \text{ г.}$$

19. МЕТАЛЛЫ VIII ГРУППЫ

УРОВЕНЬ А

1. Используя справочные значения изменений стандартных энергий Гиббса образования веществ, определить возможность самопроизвольного протекания реакции:

$\text{OsO}_{4(\text{к})} + 4\text{H}_{2(\text{г})} = \text{Os}_{(\text{к})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при стандартных условиях. Ответ мотивировать расчетом $\Delta_r G^\circ(298 \text{ К})$.

Решение:

Возможность самопроизвольного протекания реакции при 298 К определяется знаком величины стандартного изменения энергии Гиббса в реакции:

если $\Delta G_{r,298}^\circ < 0$, самопроизвольное протекание реакции при заданных условиях возможно;

если $\Delta G_{r,298}^\circ > 0$, то при заданной температуре реакция невозможна.

Значение $\Delta G_{r,298}^\circ$ определяем по первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta G_{r,298}^\circ = [\Delta G_{f,298}^\circ (\text{Os}_{(\text{к})}) + 4 \Delta G_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})] - [\Delta G_{f,298}^\circ (\text{OsO}_{4(\text{к})}) + 4 \Delta G_{f,298}^\circ (\text{H}_{2(\text{г})})]$$

	$\text{OsO}_{4(\text{к})}$	+	$4\text{H}_{2(\text{г})}$	=	$\text{Os}_{(\text{к})}$	+	$4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta G_{f,298}^\circ$	-302,5		0		0		4(-237,3)
кДж/моль							

Тогда

$$\Delta G_{r,298}^\circ = 4(-237,3) - (-302,5) = -646,7 \text{ кДж.}$$

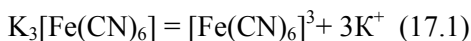
Ответ: так как $\Delta G_{r,298}^\circ < 0$, то самопроизвольное протекание реакции возможно.

2. Вычислить концентрацию ионов железа в 0,01 М растворе $K_3[Fe(CN)_6]$, содержащем, кроме того, 0,02 моль/л цианида калия. Константа нестойкости иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в водном растворе равна $1 \cdot 10^{-31}$.

Дано:
$c_{K_3[Fe(CN)_6]} = 0,01$ моль/л
$c_{KCN} = 0,02$ моль/л
$K_{н([Fe(CN)_6]^{3-})} = 1 \cdot 10^{-31}$
$[Fe^{3+}] - ?$

Решение:

Первичная диссоциация комплексных солей протекает по типу диссоциации сильных электролитов:



Концентрация комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$ равна 0,01 моль/л, так как из одной молекулы комплексной соли образуется один комплексный ион.

Константа нестойкости комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$ характеризует следующий равновесный процесс:



$$K_{н} = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{3-}} \quad (17.3)$$

Присутствие цианида калия в растворе смещает равновесие диссоциации комплексного иона (17.2) влево вследствие возрастания концентрации одноименного иона CN^- , образующегося при диссоциации KCN:



После смещения равновесия устанавливается новое равновесие. Концентрацию Fe^{3+} в новом равновесии принимаем равной x моль/л.

Общая равновесная концентрация $[CN^-]$ равна сумме концентраций CN^- , образовавшихся при диссоциации KCN и $[Fe(CN)_6]^{3-}$:

$$[CN^-] = c_{CN^-} + c_{CN^-}$$

из $[Fe(CN)_6]^{3-}$ из KCN

$$c_{CN^-} = 6x \text{ моль/л из } [Fe(CN)_6]^{3-}$$

$$c_{CN^-} = c_{KCN} \cdot \alpha \cdot n_{CN^-} = 0,02 \cdot 1 \cdot 1 = 0,02 \text{ моль/л}$$

из KCN, так как KCN сильный электролит, $\alpha = 1$, $n_{\text{CN}^-} = 1$, тогда $[\text{CN}^-] = (6x + 0,02)$ моль/л.

Вследствие малости x , принимаем: $6x + 0,02 \approx 0,02$ моль/л.

Таким образом, выражение (17.3) примет вид:

$$K_{\text{H}} = \frac{x \cdot 0,02^6}{0,01} = 1 \cdot 10^{-31},$$

откуда $x = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,01 \cdot 1 \cdot 10^{-31}}{0,02^6} = 1,56 \cdot 10^{-23}$ моль/л.

Ответ: $[\text{Fe}^{3+}] = 1,56 \cdot 10^{-23}$ моль/л.

3. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов солей: а) сульфата кобальта (II), б) хлорида палладия (II) (анод инертный). Какие продукты выделяются на аноде и катоде.

<p>Дано: а) CoSO_4, б) PdCl_2. Анод инертный</p>	<p>Решение: а) $\text{CoSO}_4 = \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, К(–) $\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$</p>	<p>А(+), инертный SO_4^{2-} $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$</p>
<p>1. Схема электролиза? 2. Продукты электролиза?</p>		

На катоде выделяется Co и H_2 , на аноде выделяется O_2 .

б) $\text{PdCl}_2 = \text{Pd}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

К(–) $\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$

H_2O

H_2O

На катоде выделяется Pd, на аноде выделяется Cl_2 .

УРОВЕНЬ В

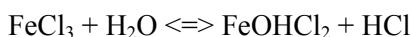
1. Составить ионно-молекулярное молекулярное уравнения гидролиза хлорида железа (III). Вычислить константу, степень и pH гидролиза соли в 0,01 М растворе.

Дано: $c_{\text{FeCl}_3} = 0,01 \text{ M}$	Решение: FeCl_3 диссоциирует в растворе: $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$
$K_r - ?$	$\frac{\text{FeCl}_3}{\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4}$
$\text{pH} - ?$	слаб. сильн.
$h - ?$	

Сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Молекулярное уравнение гидролиза:



$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ДЗ}}(\text{Fe}(\text{OH})_3)},$$

$$K_B = 10^{-14}, \quad K_{\text{ДЗ}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,4 \cdot 10^{-12} \quad ([1] \text{ табл. П6})$$

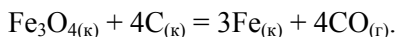
$$K_r = \frac{10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-12}} = 0,71 \cdot 10^{-2}$$

$$h = \sqrt{K_r / c_{\text{FeCl}_3}}; \quad h = \sqrt{0,71 \cdot 10^{-2} / 0,01} = 0,84$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -1/2 \cdot \lg K_r - 1/2 \leq \lg c_{\text{FeCl}_3} = \\ &= -1/2 \cdot \lg 0,71 \cdot 10^{-2} - 1/2 \cdot \lg 0,01 = 0,43 + 1 = 1,43. \end{aligned}$$

Ответ: $h = 0,84$; $K_r = 0,71 \cdot 10^{-2}$; $\text{pH} = 1,43$.

2. Используя справочные данные по $\Delta G_{f,298}^o$ и S_{298}^o веществ определить равновесное парциальное давление CO при температуре 1000 К для реакции:



Дано:	Решение:
Уравнение реакции	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + 4\text{C}_{(\text{к})} = 3\text{Fe}_{(\text{к})} + 4\text{CO}_{(\text{г})}$.
$T = 1000 \text{ К}$	$K_p = p_{\text{CO}}^4$
$p_{\text{CO}} - ?$	$-2,3RT \lg K_p = \Delta G_{r,298}^o - T \Delta S_{r,298}^o$

Значения $\Delta G_{f,298}^o$ и S_{298}^o веществ берем из справочной таблицы

	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})}$	$+ 4\text{C}_{(\text{к})}$	$= 3\text{Fe}_{(\text{к})}$	$+ 4\text{CO}_{(\text{г})}$
$\Delta G_{f,298}^o$ кДж/моль	-1117,1	0	0	4(-110,5)
S_{298}^o Дж/моль·К	146,2	4·5,7	3·27,15	4·197,5

$$\Delta G_{r,298}^o = [4 \Delta G_{f,298}^o (\text{CO}_{(\text{г})}) + 3 \Delta G_{f,298}^o (\text{Fe}_{(\text{к})})] -$$

$$- [\Delta G_{f,298}^o (\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})}) + 4 \Delta G_{f,298}^o (\text{C}_{(\text{к})})]$$

$$\Delta G_{r,298}^o = 4(-110,5) - (-1117,1) = 675,1 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{r,298}^o = [4 S_{298}^o (\text{CO}_{(\text{г})}) + 3 S_{298}^o (\text{Fe}_{(\text{к})})] -$$

$$- [S_{298}^o (\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})}) + 4 S_{298}^o (\text{C}_{(\text{к})})]$$

$$\Delta S_{r,298}^o = [4 \cdot 197,5 + 3 \cdot 27,15] - [146,2 + 4 \cdot 5,7] = 702,45 \text{ Дж/К}$$

$$K_p = 10^{\frac{-(\Delta H_{r,298}^o - T \cdot \Delta S_{r,298}^o)}{2,3 \cdot R \cdot T}}$$

$$K_p = 10^{\frac{-(675,1 \cdot 1000 - 1000 \cdot 702,45)}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 1000}} = 26,9$$

$$p_{\text{CO}}^4 = 26,9$$

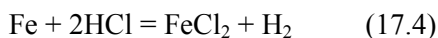
$$p_{\text{CO}} = \sqrt[4]{K_p} = \sqrt[4]{26,9} = 2,3 \text{ атм}$$

Ответ: $p_{\text{CO}} = 2,3 \text{ атм}$.

3. При растворении 6 г сплава меди, железа и алюминия в хлороводородной кислоте выделилось 3 л водорода (н. у.) и получено 1,86 г нерастворившегося осадка (н. о.). Определить состав сплава (% мас.).

<p>Дано: $m_{\text{спл}} = 6 \text{ г}$ Cu, Fe, Al $V_0(\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ л}$ $m_{\text{н.о.}} = 1,86 \text{ г}$</p>	<p>Решение:</p>
<p>% $\omega_{\text{Fe}} - ?$ % $\omega_{\text{Al}} - ?$ % $\omega_{\text{Cu}} - ?$</p>	<p>В хлороводородной кислоте растворяются железо и алюминий согласно следующим уравнениям реакций:</p>

$$\omega_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{спл}}} \cdot 100 \%$$



Медь в этих условиях не растворяется, следовательно:

$$m_{\text{н.о.}} = m_{\text{Cu}} = 1,86 \text{ г}$$

$$m_{\text{Fe+Al}} = m_{\text{спл}} - m_{\text{Cu}} = 6 - 1,86 = 4,14 \text{ г}$$

Пусть x – масса железа в сплаве, г;

Fe – H₂ (реакция (17.5))

56 г Fe – 22,4 л H₂

$m \text{ г Fe} - V_0^I(\text{H}_2)$

$$V_0^I(\text{H}_2) = \frac{22,4x}{56}, \text{ л.}$$

Тогда $(4,14 - x)$ – масса алюминия в сплаве, г;

2 Al → 3H₂ (реакция 17.5)

2·27 г Al – 3·22,4 л H₂

$(4,14 - x) \text{ г Al} - V_0^{II}(\text{H}_2)$

$$V_0^{II}(\text{H}_2) = \frac{(4,14 - x) \cdot 3 \cdot 22,4}{2 \cdot 27}, \text{ л.}$$

Суммарный объем выделившегося водорода:

$$V_o^I(\text{H}_2) + V_o^{II}(\text{H}_2) = \frac{22,4x}{56} + \frac{(4,14-x) \cdot 3 \cdot 22,4}{2 \cdot 27} = 3 \text{ л}$$

$$m = 2,56 \text{ г}$$

Следовательно $m_{\text{Fe}} = 2,56 \text{ г}$, $m_{\text{Al}} = 4,14 - 2,56 = 1,58 \text{ г}$

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{2,56}{6} \cdot 100 = 43 \%$$

$$\omega_{\text{Al}} = \frac{1,58}{6} \cdot 100 = 26 \%$$

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{1,86}{6} \cdot 100 = 31 \%$$

Ответ: состав сплава: $\omega_{\text{Fe}} = 43 \%$ мас., $\omega_{\text{Al}} = 26 \%$ мас.,
 $\omega_{\text{Cu}} = 31 \%$ мас.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Индивидуальные домашние задания

№ индивидуального домашнего задания	Номера задач каждой главы		№ индивидуального домашнего задания	Номер задач каждой главы	
1	17	20	18	1	34
2	16	21	19	2	33
3	15	22	20	3	32
4	14	23	21	4	31
5	13	24	22	5	30
6	12	25	23	6	29
7	11	26	24	7	28
8	10	27	25	8	27
9	9	28	26	9	26
10	8	29	27	10	25
11	7	30	28	11	24
12	6	31	29	12	23
13	5	32	30	13	22
14	4	33	31	14	21
15	3	34	32	15	0
16	2	18	33	16	19
17	1	19	34	17	18

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА ХИМИИ

(I семестр)

I блок

1. Закон сохранения массы-энергии. Закон Авогадро. Атомные и молярные массы. Моль.
2. Методы определения молярных масс газообразных веществ. Парциальное давление газа. Закон Дальтона.
3. Оксиды: классификация, номенклатура, свойства.
4. Кислоты: классификация, номенклатура, свойства.
5. Основания: классификация, номенклатура, свойства.
6. Соли: классификация, номенклатура, свойства.
7. Эквивалент, закон эквивалентов. Расчет молярных масс эквивалентов простых и сложных веществ.
8. Растворы. Способы выражения состава растворов: молярная концентрация; эквивалентная концентрация растворенного вещества, моляльность.
9. Массовая и молярная доля растворенного вещества, титр раствора вещества. Плотность раствора.
10. Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.
11. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования, сгорания и растворения химических веществ.
12. I и II закон термохимии, I и II следствия из закона Гесса.
13. Энтропия. Стандартная энтропия химических соединений. Расчет изменения энтропии химических реакций.
14. Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
15. Энергия Гиббса и направленность протекания химических реакций.

II блок

1. Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

2. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.

3. Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.

4. Химическое равновесие. Выражение константы равновесия для гомогенных и гетерогенных систем. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.

5. Принцип Ле Шателье.

6. Физические и химические свойства воды. Диаграмма состояния воды.

7. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.

8. Основы теории электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.

9. Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.

10. Ионное произведение воды, рН растворов. Произведение растворимости.

11. Ионно-молекулярные уравнения. Основные случаи гидролиза однозарядных ионов.

12. Гидролиз многозарядных ионов. Усиление и ослабление процесса гидролиза.

13. Константа, степень и рН гидролиза.

III блок

1. Реакции окисления-восстановления. Типичные окислители и восстановители.

2. Метод электронного баланса. Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей.

3. Направление протекания и константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.

4. Электродный потенциал, его измерение, стандартный электродный потенциал.

5. Ряд стандартных потенциалов металлических электродов. Зависимость значения электродного потенциала от концентрации и рН электролита.

6. Гальванические элементы (ГЭ), напряжение ГЭ. Современные ГЭ.

7. Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы, протекающие при зарядке и разрядке аккумуляторов.

8. Химическая коррозия металлов.

9. Электрохимическая коррозия металлов.

10. Показатели коррозии (весовой, объемный и глубинный).

11. Методы защиты металлов от коррозии.

12. Электролиз расплавов и растворов. Поляризация электродов. Потенциал разложения. Перенапряжение.

13. Последовательность электродных процессов на аноде и катоде при электролизе растворов. Схемы электролиза растворов с инертными электродами и растворимым анодом.

14. Законы Фарадея. Выход по току.

15. Общие свойства металлов. Взаимодействие металлов с водой, кислотами и щелочами.

16. Способы получения металлов. Пирометаллургические процессы.

17. Способы получения металлов. Гидро- и электрометаллургические процессы.

18. Комплексные соединения, их строение и классификация.

19. Номенклатура и диссоциация комплексных соединений в растворах.

20. Водоподготовка. Способы очистки воды от примесей.

21. Жесткость воды и способы ее устранения.

22. Поверхностные явления. Адсорбция. Поверхностно-активные вещества.

23. Коллоидные растворы. Коагуляция.

24. Нанохимия и нанотехнологии в отдельных отраслях промышленности.

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА ХИМИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ МТФ (I И II СЕМЕСТР)

I СЕМЕСТР (51 час лекций)

I блок

1. Закон сохранения массы-энергии. Закон Авогадро. Атомные и молярные массы. Моль.
2. Методы определения молярных масс газообразных веществ. Парциальное давление газа. Закон Дальтона.
3. Оксиды. Классификация. Свойства. Номенклатура.
4. Кислоты и основания. Классификация. Свойства. Номенклатура.
5. Соли. Классификация. Свойства. Номенклатура.
6. Эквивалент. Закон эквивалентов. Расчет молярных масс эквивалентов простых и сложных веществ.
7. Растворы. Молярная концентрация; молярная концентрация эквивалентов растворенного вещества. Моляльность.
8. Массовая и молярная доля растворенного вещества. Плотность раствора, титр раствора вещества.
9. Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.
10. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования и сгорания химических веществ.
11. I и II закон термохимии. I и II следствия из закона Гесса.
12. Энтропия. Стандартная энтропия химических соединений. Расчет изменения энтропии химических реакций.
13. Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
14. Энергия Гиббса и направленность протекания химических реакций.

II блок

1. Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

2. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
3. Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.
4. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.
5. Принцип Ле-Шателье.
6. Физические и химические свойства воды. Диаграмма состояния воды.
7. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
8. Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Активность ионов.
9. Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
10. Ионное произведение воды. pH растворов. Произведение растворимости.
11. Ионно-молекулярные уравнения. Основные случаи гидролиза одно- и многозарядных ионов. Усиление и ослабление процесса гидролиза.
12. Константа, степень и pH гидролиза.

III блок

1. Степень окисления. Типичные окислители и восстановители.
2. Реакции окисления-восстановления. Метод электронного баланса. Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей.
3. Направление протекания и константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.
4. Электродный потенциал, его измерение, стандартный электродный потенциал.
5. Ряд стандартных потенциалов металлических электродов. Зависимость значения электродного потенциала от концентрации и pH электролита.
6. Гальванические элементы (ГЭ), напряжение ГЭ. Современные ГЭ.
7. Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы, протекающие при зарядке и разрядке аккумуляторов.

8. Коррозия металлов. Химическая и электрохимическая коррозия металлов.

9. Показатели коррозии (весовой, объемный и глубинный). Методы защиты металлов от коррозии.

10. Электролиз растворов и расплавов. Поляризация электродов. Перенапряжение. Потенциал разложения.

11. Последовательность электродных процессов на аноде и катоде при электролизе растворов. Схемы электролиза растворов с инертными электродами и растворимым анодом.

12. Законы Фарадея. Выход по току.

13. Комплексные соединения, их строение, номенклатура и диссоциация в растворах.

II семестр (34 часа лекций)

I блок

1. Общие свойства металлов. Взаимодействие металлов с водой, кислотами и щелочами.

2. Пирометаллургические способы получения металлов.

3. Гидрометаллургические способы получения металлов.

4. Электрометаллургические способы получения металлов.

5. Электронная формула атома и Периодическая система Д. И. Менделеева, основное и возбужденное состояние атома. Энергия ионизации и сродства к электрону. Электроотрицательность.

6. Общая характеристика *s*-металлов.

7. Способы получения *s*-металлов.

8. Основные химические свойства *s*-металлов и их соединений.

9. Жесткость воды и способы ее устранения.

10. Общая характеристика *p*-металлов.

11. Способы получения *p*-металлов.

12. Основные химические свойства *p*-металлов и их соединений.

II блок

1. Общая характеристика *d*-металлов.

2. Способы получения *d*-металлов.

3. Кислотно-основные свойства *d*-металлов и их соединений.

4. Окислительно-восстановительные свойства *d*-металлов и их соединений.
5. Общая характеристика элементов подгруппы ванадия, свойства и способы получения.
6. Общая характеристика элементов подгруппы хрома и способы получения.
7. Химические свойства элементов подгруппы хрома и их соединений.
8. Общая характеристика элементов подгруппы марганца и способы получения.
9. Химические свойства элементов подгруппы марганца и их соединений.
10. Общая характеристика элементов семейства железа и способы получения.
11. Химия семейства железа и их соединений.
12. Общая характеристика платиновых металлов и способы получения.
13. Общая характеристика *f*-металлов.

ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Задачи и упражнения по химии; под ред. В. Н. Яглова. – Минск: БНТУ. 2006. – 118 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Основные классы неорганических соединений.....	5
2. Эквивалент. Закон эквивалентов	18
3. Способы выражения состава раствора	24
4. Энергетика химических реакций	31
5. Скорость химических реакций и химическое равновесие.....	40
6. Коллигативные свойства растворов	48
7. Растворы сильных и слабых электролитов	54
8. Гидролиз солей	60
9. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР).....	66
10. Гальванические элементы. Коррозия металлов.....	73
11. Электролиз растворов	83
12. Получение и химические свойства металлов	91
13. Комплексные соединения	99
14. Жесткость воды	106
15. Высокомолекулярные соединения (полимеры).....	112
Способы получения.....	112
16. Металлы III–IV группы.....	118
17. Металлы V–VI группы.....	124
18. Металлы VII группы	129
19. Металлы VIII группы	132
Приложение 1	139
Приложение 2	140
Используемая литература	147

Учебное издание

БУРАК Галина Адамовна
ГЛУШОНОК Геннадий Константинович
ГОРБУНОВА Вера Алексеевна и др.

ЗАДАЧИ ЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ ПО ХИМИИ

Учебно-методическое пособие
для студентов специальностей 1-36 02 01 «Машины и технология
литейного производства», 1-42 01 01 «Металлургическое
производство и металлообработка (по направлению)»

Под редакцией профессора *В. Н. Яглова*

Редактор *В. И. Акулёнок*
Компьютерная верстка *Е. А. Беспанской*

Подписано в печать 14.01.2021. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.
Усл. печ. л. 8,66. Уч.-изд. л. 6,77. Тираж 100. Заказ 742.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.