М.И. ЛЕБЕДЕВА, И.А. АНКУДИМОВА

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО ХИМИИ



♦ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ♦

Министерство образования и науки Российской Федерации ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

М.И. ЛЕБЕДЕВА, И.А. АНКУДИМОВА

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО ХИМИИ

Рекомендовано Ученым советом университета для студентов 1 и 2 курсов дневной и заочной форм обучения

Издание третье, исправленное



Тамбов Издательство ТГТУ 2009

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент, преподаватель высшей категории Тамбовского областного государственного образовательного учреждения — образовательной школы-интерната "Политехнический лицей-интернат ТГТУ"

Б.И. Исаева

Лебедева, М.И.

ЛЗЗ Сборник задач и упражнений по химии / М.И. Лебедева, И.А. Анкудимова. — 3-е изд., испр. — Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009.-176 с. — 150 экз. — ISBN 978-5-8265-0784-1.

Содержит большое число задач и упражнений по основным разделам курса общей и неорганической химии (основные законы и понятия химии, строение атома, химическая связь, термодинамика, химическая кинетика и равновесие, растворы, ОВР, электрохимия). Представлены задачи и вопросы, которые необходимы преподавателю, студенту, ученику для более глубокого усвоения основных положений химии и закономерностей протекания химических процессов.

Предназначен для студентов 1, 2 курсов дневной, заочной форм обучения, изучающих курс "Химия", а также для учащихся средних учебных заведений, которые готовятся к олимпиадам и сдаче единого государственного экзамена (ЕГЭ) по химии.

УДК 54(076.1)

ББК Г1я73-1

ISBN 978-5-8265-0784-1

© ГОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет (ТГТУ), 2009

Учебное издание

ЛЕБЕДЕВА Мария Ивановна, АНКУДИМОВА Ирина Александровна

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО ХИМИИ

Издание третье, исправленное

Редактор З.Г. Чернова

Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Рыжкова

Подписано в печать 04.03.2009. Формат $60 \times 84/16$. 10,23 усл. печ. л. Тираж 150 экз. Заказ № 86

Издательско-полиграфический центр Тамбовского государственного технического университета 392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

| вериоды | PRIN | | | | | | | | F | PYN | ПЫ |
|----------|----------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| ил подос | 1 riggin | | | | | | | | V | | |
| 1 | 1 | (\mathbf{H}) |) | | | | | | | | |
| 2 | п | Li 6.941 ANTHA | 3 | Be | 4 | 5 | 10.81 50P | 6 | C 12,911 УГЛЕРОД | 7 | N 14,8067 A367 |
| 3 | ш | N a 22.98977 HATPH Ř | L 11 | M 24,305 MATHHÅ | 12 | 13 A/I | A1 26,38154 ROMUNUR | 14 | Si 21,868 KPEMINA | 15 | P 30,97376 00 C 0 6 ? |
| 4 | IV | K 39.098 KANNĤ | 19 | Ca | 20 | Sc 44,9559 | 21 | Ti 47.90 TMTAH | 22 | V SOJAIA BANARHÁ | 23 |
| | v | 29 | Cu 63,546 MEAL | 30 7 | Zn 65,38 UHHK | ľ | Ga. 69.72 FARAKŘ | 32 | Ge 72,59 TEPMARNA | 33 | As 74,2216 HMWbek |
| 5 | VI | Rt 85.4678 PYENGNA | 37 | Sr 87,62 CTPOHUM | 38 | Y 88,9059 NTTPHŘ | 39 | Z 1 81,22 EMPKS | | Nt 92.9664 HH05HH |) ⁴¹ |
| | VII | 47 | Ag | 48 | Cd 112,40 KARMUÑ | 49 | In 114,82 HHRH # | | Sn. | 51 | Sb 121,75 CYPHIA |
| 6 | ÝЩ | Cs 132,9054 UE3HÅ | 55 | В а 137,34 Барий | | La. 138,9055 MAHTAH | 57 ★ | H: 178,49 | f 72 | Ta | |
| 0 | IX | 70 | Au 196,9665 300000 | 80 F | Ig | 81 | T1 204.37 TARRHÁ | 82 | Pb | 83 | Bi 208.9884 |
| 7 | x | F'r | | Ra 226,0254 | | A c | | | 204 104 | | BRCMYT 105 |
| L | L | DPAHUH | i | РАДИЙ | | AKTHHHĤ | | KYPYATO | | <u> </u> | |
| Се | 58 | Pr | 59 1 | N d ⁶⁰ | P: | m ⁶¹ | S 11 | | E u ⁶ | 3 G | нта г d ⁶⁴ |
| HEPMÀ | | ПРАЗЕОД | им не | одим | RPOM | ETMÁ | CAMAPH | Ñ. | EBPORMÁ | | линий |
| Th | 90 | Pa 231.0359 | 91 | J 92 8.028 | N 237,04 | p 93 | P1 [244] | | | E 1 | нти m ⁹⁶ |
| TOPHA | | NPOTAKTH | HWŴ YE | AH | HENTY | HWÑ | пяутон | ИЙ | АМЕРИЦИЙ | KIOP | HÀ |

| AE | M E H | TOP | | | | VI | | | |
|--|---------------|----------------------|---|-------------------|--------|----------------------------|--------------------------------------|--------------|---------------------------|
| | | 1 | H | | | | | 2 | H |
| | | | 1,0079 | | | | | | 4,802 |
| | | | поченов | | | | | | TEN |
| | O | 9 | F | | | | | 10 | N |
| | 15,9994 | | 18,99840 | | | | | | 20,1 |
| 16 | ROTORSHI | 17 | •10P | <u> </u> | | | | 18 | NE A |
| | S | ** | CI | | | | | | A |
| | 32,86 CEPA | | 35:453 X40P | | | | | | API |
| <u></u> | 24 | MI | 0.5 | Fe | 26 | Co | 27 | Ni | 28 |
| | | 54,939 8 | L 1 | 55,847 | | 58,8332 | | 58,78 | • |
| XPON . | | MAPTARES | | XEAE38 | | KREARLT | | MMKEAL | |
| 34 | Se | 35 | Br | | | | | 36 | K |
| | 78,94 | | 79,994 | | | | | | 83. KPHRT |
| 1/ | CEAEN 42 | m. | 43 | D | 44 | DL | 45 | נסו | |
| Mo | 44 | Tc | 74 | Ru | 77 | Rh | - | Pd | L |
| 95,94 Moanszen | | 98,9062 Texheun A | | 181,87 PYTEHNÁ | | 102,9055 POANK | | RARRARI | t ú |
| 52 | Te | 53 | T | | | | | 54 | X |
| | 127,80 | | 126,3045 | | | | | | 131 |
| | TEMMYP | | пои | | | T== | | | MEST |
| W | 74 | \mathbf{Re} | 75 | Os | 76 | Ir | 77 | Pt | 78 |
| 143,A5 | | 186,207 | | 190,2 | | 192,22 | | 195,09 | |
| MASPAROS | | PEHHĀ | | OCMNĶ | | иридий | | RHATARR 20 | |
| 84 | Po | 85 | At | | | | | 86 | $\mathbf{R}_{\mathbf{I}}$ |
| | [209] | } | [210] | | | | | | [2 |
| | полония | | ACTAT | ATANULIA PAR | ., | | | | PAG |
| | ATOM | T Jan her | J 92- | ATOMHUR NOME | · P | ATOMH | ie dece uhus | etsum de àly | 2983888 1 88 |
| | | 231 | 1.029 | | | { атомный ве В казавати | MI CK ooks i C Bisiinii ii | | |
| | | ур | | | | | | AREC YCTORY | |
| NOF | | | | 1 | | | | 20 = | |
| $\mathbf{T}\mathbf{b}^{\scriptscriptstyle{6}}$ | \mathbf{D} | | \mathbf{Ho}^{67} | Er | 8 | | Yb | 70 I | 'uپ |
| 158.9254 | 162.50 | • 16 | 4,9304 | 167,26 | 16 | 8.9342 | 173.04 | 1376 | 1,97 |
| TEPBUK | | POSKA TO | льмий | йначе | ту | ЙКП | NTTEPEN | i jan | TEUNĂ |
| 10 N | A bi | 00 17 | - 00 | 1 | יין חמ | AT =101 | /TAT | 1102 /7 | Lr)® |
| $\mathbf{B}\mathbf{k}^{\mathrm{g}}$ | ' C | f 98] | $\mathbf{E}\mathbf{s}^{\mathfrak{s}\mathfrak{s}}$ | Fm | ני ב | \mathbf{Md}^{101} | |)102 (] | Lir/" |
| [247] | [251] | [[2 | [54] | [257] | (2 | [8] | (255) | [25 | 16] |
| | | | | | | | | | |

ВВЕДЕНИЕ

В сборнике задач и упражнений по химии дано более 800 задач и вопросов, которые необходимы для изучения предмета преподавателю, студенту, ученику. Представляется возможным использование решений типовых задач при организации индивидуальной и самостоятельной работы студентов, а также для выполнения контрольных работ студентами-заочниками, что позволит им более глубоко усвоить основные положения химии и закономерности химических процессов.

Сборник составлен с учетом многолетнего научно-педагогического опыта авторов в области организации и проведения учебного процесса по курсу "Химия" в Тамбовском государственном техническом университете. Состоит из 9 глав, в каждой из которых выделены наиболее важные теоретические темы с методическими указаниями и отражающими последовательность изложения материала в лекционных и лабораторных курсах. Изучение каждого раздела рекомендуется начинать с обязательного анализа решений типовых задач и только потом приступать к самостоятельному решению.

В начале каждой главы представлены методические указания и даны решения типовых задач, которые наглядно демонстрируют наиболее общие приемы решений. Для удобства проведения расчетов в тексте приведены табличные значения наиболее важных физико-химических величин.

Замечания и предложения читателей, направленные на улучшение качества учебного пособия, будут приняты с благодарностью.

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ПОНЯТИЯ ХИМИИ

1.1. МОЛЬ. ЗАКОН АВОГАДРО. МОЛЬНЫЙ ОБЪЕМ ГАЗА

С 1961 г. в нашей стране введена Международная система единиц измерения (СИ). За единицу количества вещества принят моль.

Моль – количество вещества системы, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько их содержится в 0,012 кг изотопа углерода 12 С. Число структурных единиц, содержащихся в 1 моле вещества $N_{\rm A}$ (число Авогадро), определено с большой точностью; в практических расчетах его принимают равным $6.02 \cdot 10^{23}$ молекул (моль $^{-1}$).

Нетрудно показать, что масса 1 моля вещества (мольная масса), выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе этого вещества, выражаемой в атомных единицах массы (а.е.м.). Например, относительная молекулярная масса кислорода (Mr) - 32 а.е.м., а мольная масса (M) - 32 г/моль.

Согласно закону Авогадро, в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул. Иными словами, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Вместе с тем, 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул. Следовательно, при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объем. Этот объем называется мольным объемом газа (V_0) и при нормальных условиях (0 °C = 273 K, давлении 101,325 кПа = 760 мм рт. ст. = 1 атм) равен 22,4 дм³. Объем, занимаемый газом при этих условиях, принято обозначать через V_0 , а давление – через P_0 .

Согласно закону Бойля-Мариотта, при постоянной температуре давление, производимое данной массой газа, обратно пропорционально объему газа:

$$P_{o}/P_{1} = V_{1}/V_{o}$$
 или $PV = \text{const.}$

По закону Гей-Люссака при постоянном давлении объем газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре (T):

$$V_1 / T_1 = V_0 / T_0$$
 или $V / T = \text{const.}$

Зависимость между объемом газа, давлением и температурой можно выразить общим уравнением, объединяющим законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$PV/T = P_0 V_0 / T_0,$$
 (1.1.1)

где P и V – давление и объем газа при данной температуре T; $P_{\rm o}$ и $V_{\rm o}$ – давление и объем газа при нормальных условиях (н.у.).

Приведенное уравнение позволяет находить любую из указанных величин, если известны остальные.

 Π р и м е р 1. При 25 °C и давлении 99,3 кПа (745 мм рт. ст.) некоторый газ занимает объем 152 см³. Найдите, какой объем займет этот же газ при 0 °C и давлении 101,33 кПа?

Решение. Подставляя данные задачи в уравнение (1.1.1), получим

$$V_0 = PVT_0 / TP_0 = 99.3.152.273 / 101.33.298 = 136.5 \text{ cm}^3$$
.

Пример 2. Выразите в граммах массу одной молекулы CO_2 .

Решение. Молекулярная масса CO₂ равна 44,0 а.е.м. Следовательно, мольная масса CO₂ равна 44,0 г/моль. В 1 моле СО₂ содержится 6,02·10²³ молекул. Отсюда находим массу одной молекулы

$$m = 44.0 / 6.02 \cdot 10^{23} = 7.31 \cdot 10^{-23} \text{ r.}$$

Пример 3. Определите объем, который займет азот массой 5,25 г при 26 °C и давлении 98,9 кПа (742 мм рт. ст.).

Решение. Определяем количество N₂, содержащееся в 5,25 г:

$$v = 5.25 / 28 = 0.1875$$
 моль, $V_0 = 0.1875.22.4 = 4.20$ дм³.

Затем приводим полученный объем к указанным в задаче условиям:

$$V = P_0 V_0 T / P T_0 = 101,3.4,20.299 / 98,9.273 = 4,71 \text{ дм}^3.$$

Задачи

- 1. Определите число молей, содержащихся в 200 г каждого вещества:
 - a) HNO₃, Al(OH)₃, Cr₂O₃, FeSO₄;
 - б) K₂SO₄, H₃PO₄, Fe(OH)₂, CaO;
 - B) Na₃PO₄, Cu(OH)₂, H₂CO₃, Na₂O;
 - г) NaCl, H₂SO₄, CoO, Ba(OH)₂;
 - д) K₂CO₃, Fe(OH)₃, H₂SO₃, ZnO?
- 2. Выразите в молях:
 - а) $6.02 \cdot 10^{24}$ молекул метана;
 - б) $1.8 \cdot 10^{28}$ атомов хлора;
 - в) $3.01 \cdot 10^{23}$ молекул диоксида углерода;
 - г) $30,1\cdot10^{25}$ молекул фосфина;
 - д) 19,6 г серной кислоты.
- 3. Выразите в молях:

 - а) 3,01·10²² молекул водорода;
 б) 2,6·10²⁶ молекул брома;
 в) 1,02·10²⁵ молекул оксида углерода(II);
 - г) $8,06 \cdot 10^{23}$ молекул оксида азота(II).
- 4. Сравните число молекул аммиака и диоксида углерода, содержащихся в каждом из этих веществ, взятых массой по 2 г.
- 5. Сравните число молекул кислорода и азота, содержащихся в каждом из этих веществ, взятых массой по 14 г.
 - 6. Сколько молекул содержит:
 - a) водород объемом 2 см³ (н.у.);
 - б) кислород объемом 15 см³ (н.у.);
 - в) хлор объемом 21 см³ (н.у.);
 - г) оксид азота(III) объемом 45 см³ (н.у.)?
- 7. Сколько молей диоксида углерода находится в воздухе объемом 100 м³ (н.у.), если объемная доля диоксида углерода в воздухе составляет 0,03 %?
- 8. Определите объем (н.у.), который займут водород, метан, оксид углерода(II), оксид азота(II) и кислород, взятых массой по 1,0 г.
 - 9. Сколько молей содержит любой газ объемом (н.у.):
 - a) 12 дм³;
 - б) 346 см³;
 - в) 1 м^3 ;
 - г) 28 дм³ (н.у.)?
- 10. Какой объем (н.у.) займут газы: азот, кислород, оксид углерода(IV), оксид углерода(II), массы которых соответственно равны 56, 640, 110, 70 г?
 - 11. Вычислите объем газа (н.у.), если при 91 °С и давлении 98 642 Па газ занимает объем 608 см³.
 - 12. Вычислите объем газа (н.у.), если при 23 °С и давлении 134 250 Па газ занимает объем 757 см³.
 - 13. Вычислите объем газа (н.у.), если при 15 °С и давлении 95 976 Па газ занимает объем 912 см³.
 - 14. При 25 °С и давлении 85 312 Па газ занимает объем 820 см³. Вычислите объем газа (н.у.).
 - 15. При 91 °C и давлении 98,7 кПа некоторый газ занимает объем 0,4 дм³. Вычислите объем газа (н.у.).
- 16. При 27 °C и давлении 720 мм рт. ст. объем газа равен 5 дм³. Какой объем займет этот газ при 39 °C и давлении 104 кПа?
- 17. При 7 °С давление газа в закрытом сосуде равно 96,0 кПа. Каким станет давление, если охладить сосуд до -33 °C?
 - 18. Какой объем займет воздух при 0 °C и давлении 93,3 кПа, если при н.у. он занимает объем 773 см³?

- 19. Какой объем займет кислород при 12 °C и давлении 77,5 кПа, если при н.у. он занимает объем 275 см³?
- 20. Какой объем займет азот при 110 °C и давлении 45,7 кПа, если при н.у. он занимает объем 185 см³?
- 21. Рассчитайте массу меди, если в ней содержится электронов массой 1 г (масса электрона составляет 1/1840 а.е.м.).
 - 22. Рассчитайте массы (г):
 - а) одной молекулы брома;
 - б) двух атомов кальция;
 - в) трех молекул фенола;
 - г) порции гидроксида бария, содержащей 1,806·10²³ атомов водорода;
 - д) порции сульфата калия, содержащей 6,02·10²² атомов кислорода;
 - е) 0,75 моль гидроксида калия;
 - ж) одной молекулы оксида азота(V);
 - з) порции гидроксида железа(III), содержащей $4,2\cdot 10^{23}$ атомов кислорода;
 - и) одной молекулы метана.
 - 23. Определите количество вещества (моль) в порции:
 - а) сульфида калия, содержащего 1,505·10²³ атомов калия;
 - б) нитрата меди(II), содержащего 326 г соли;
 - в) аммиака, содержащего 2,408·10²³ молекул;
 - г) оксида натрия, содержащего 1,806·10²³ атомов натрия.
 - 24. Рассчитайте объем (дм 3 , н.у.) порции пропана, содержащей $4{,}515{\cdot}10^{23}$ атомов углерода.
 - 25. Рассчитайте объем (дм 3 , н.у.) порции метана, содержащей $1,217\cdot10^{23}$ атомов углерода.

1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ВЕЩЕСТВ В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Чтобы определить молекулярную массу вещества (а.е.м.), обычно находят численно равную ей мольную массу вещества (г/моль).

А. Определение молекулярной массы по плотности газа

Пример 4. Плотность газа по воздуху равна 1,17. Определите молекулярную массу газа.

Peшение. Из закона Авогадро следует, что при одном и том же давлении и одинаковых температурах массы (m) равных объемов газов относятся как их мольные массы (M):

$$m_1/m_2 = M_1/M_2 = D,$$
 (1.2.1)

где D – относительная плотность первого газа по второму.

Следовательно, по условию задачи

$$D = M_1 / M_2 = 1.17$$
.

Средняя мольная масса воздуха М2 равна 29,0 г/моль. Тогда

$$M_1 = 1,17.29,0 = 33,9 \Gamma/моль,$$

что соответствует молекулярной массе, равной 33,9 а.е.м.

П р и м е р 5. Найдите плотность по азоту воздуха, имеющего следующий объемный состав: $20.0 \% O_2$; $79.0 \% N_2$; 1.0 % Ar.

Решение. Поскольку объемы газов пропорциональны их количествам (закон Авогадро), то среднюю мольную массу смеси можно выразить не только через моли, но и через объемы:

$$\mathbf{M}_{cp} = (\mathbf{M}_1 V_1 + \mathbf{M}_2 V_2 + \mathbf{M}_3 V_3) / (V_1 + V_2 + V_3). \tag{1.2.2}$$

Возьмем 100 дм³ смеси, тогда $V(O_2) = 20$ дм³, $V(N_2) = 79$ дм³, V(Ar) = 1 дм³. Подставляя эти значения в формулу (1.2.2), получим

$$M_{cp} = (32 \cdot 20 + 28 \cdot 79 + 40 \cdot 1) / (20 + 79 + 1),$$

$$M_{cp} = 28,9 \ \Gamma/моль.$$

Плотность по азоту получается делением средней мольной массы смеси на мольную массу азота:

$$D_{\text{N2}} = 28,9/28 = 1,03.$$

Б. Определение молекулярной массы газа по мольному объему

 Π р и м е р 6. Определите молекулярную массу газа, если при нормальных условиях газ массой 0,824 г занимает объем 0,260 дм³.

Решение. При нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем 22,4 дм³, тогда $v_{rasa} = 0,26/22,4 = 0,0116$ моль, а мольная масса равна 0,824/0,0116 = 71 г/моль.

Следовательно, мольная масса газа равна 71,0 г/моль, а его молекулярная масса 71,0 а.е.м.

В. Определение молекулярной массы по уравнению Менделеева-Клапейрона

Уравнение Менделеева-Клапейрона (уравнение состояния идеального газа) устанавливает соотношение массы $(m, \kappa \Gamma)$, температуры (T, K), давления $(P, \Pi a)$ и объема (V, M^3) газа с его мольной массой $(M, \kappa \Gamma/MODA)$:

$$PV = mRT / M, (1.2.3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

Пользуясь этим уравнением, можно вычислить любую из входящих в него величин, если известны остальные.

 Π р и м е р 7. Вычислите молекулярную массу бензола, зная, что масса 600 см³ его паров при 87 °C и давлении 83,2 к Π а равна 1,30 г.

Решение. Выразив данные задачи в единицах СИ ($P = 8,32 \cdot 10^4$ Па; $V = 6 \cdot 10^{-4}$ м³; $m = 1,30 \cdot 10^{-3}$ кг; T = 360 К) и подставив их в уравнение (1.2.3), найдем

$$M = 1.30 \cdot 10^{-3} \cdot 8.31 \cdot 360 / 8.32 \cdot 10^{4} \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 78.0 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 78.0 \text{ г/моль}.$$

Молекулярная масса бензола равна 78,0 а.е.м.

П р и м е **р 8.** Относительная плотность смеси метана и этана по кислороду равна 0,7625. Вычислите объем (дм³, н.у.) кислорода, который потребуется для сжигания данной смеси объемом 2,8 дм³ (н.у.).

Решение. Найдем молярную массу смеси метана и этана:

$$M_{\text{смеси}} = 32.0,7625 = 24,4 \ \Gamma/\text{моль}.$$

Пусть имеется 1 моль смеси, мольная (объемная) доля метана в которой x (x – число молей метана), тогда соответственно число молей этана равна (1-x). Молярная масса метана 16 г/моль, этана – 30 г/моль. Запишем уравнение для массы 1 моль газовой смеси: 16x + 30(1-x) = 24,4. Тогда x = 0,4.

Газовая смесь, таким образом, содержит 40 мольных (объемных) % метана и 60 мольных (объемных) % этана. Следовательно, 2,8 дм³ (н.у.) этой газовой смеси содержат соответственно:

$$2,8\cdot0,4=1,12$$
 дм³ метана; $1,12/22,4=0,05$ моль CH_4 ;

$$2,8.0,6 = 1,68 \text{ дм}^3$$
 этана; $1,68/22,4 = 0,075 \text{ моль } C_2H_6$.

Согласно уравнениям горения метана и этана:

$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{t} CO_2 + 2H_2O;$$

$$C_2H_6 + 3.5O_2 \xrightarrow{t} 2CO_2 + 3H_2O.$$

Число молей кислорода, необходимого для сжигания газовой смеси объемом 2,8 дм 3 (н.у.), равно n (O_2) = $0.05 \cdot 2 + 0.075 \cdot 3.5 = 0.3625$ моль. При н.у. такое количество кислорода будет иметь объем $V(O_2) = 22.4 \cdot 0.3625 = 8.12$ дм 3 .

Задачи

- 26. Вычислите молекулярную массу газа, если относительная плотность его по воздуху равна 1,45.
- 27. Вычислите молекулярные массы газов, если:
 - а) плотность газа по кислороду равна 0,50;
 - б) плотность газа по азоту равна 0,93.
- 28. Какие газы тяжелее, а какие легче воздуха и во сколько раз: CO₂, NO₂, CO, Cl₂, NH₃?
- 29. Определите плотность газовой смеси по водороду, если смесь состоит из кислорода и азота объемами 56 дм^3 и 28 дм^3 (н.у.) соответственно.
- 30. Чему равна плотность по водороду светильного газа, имеющего следующий объемный состав: $48 \% H_2$, $32 \% CH_4$, $5 \% N_2$, $2 \% CO_2$, $4 \% C_2H_4$, 9 % CO?
- 31. Для паров одноосновной органической кислоты предельного ряда $D_{\text{(возд)}} = 4$. Найдите мольную массу кислоты и напишите ее формулу.
- 32. При некоторой температуре плотность по воздуху паров серы равна 6,62, а паров фосфора -4,28. Из скольких атомов состоят молекулы серы и фосфора при этих условиях?
- 33. Масса газа объемом $0{,}001 \text{ м}^3$ (н.у.) равна $0{,}0021 \text{ кг.}$ Определите мольную массу газа и его плотность по воздуху.
 - 34. Плотность этилена по кислороду равна 0.875. Определите молекулярную массу этилена.

- 35. Дана смесь диоксида углерода и кислорода объемом 11,2 дм³. Плотность смеси по водороду равна 16,5. Определите объемный состав смеси.
- 36. Определите плотность по водороду смеси гелия и кислорода объемами 300 дм³ и 100 дм³ (н.у.), соответственно.
- 37. Найдите состав смеси кислорода и озона в массовых долях, если плотность по водороду этой смеси равна 17,6.
- 38. Определите плотность по водороду газовой смеси, в которой массовая доля диоксида серы составляет 60 %, а диоксида углерода -40 %.
 - 39. Вычислите массу:
 - а) 2 дм³ H₂ при 15 °C и давлении 100,7 кПа (755 мм рт. ст.);
 - б) 1 м³ N₂ при 10 °C и давлении 102,9 кПа (772 мм рт. ст.);
 - в) 0,5 м³ С1₂ при 20 °С и давлении 99,9 кПа (749,3 мм рт. ст.).
 - 40. Определите объем, который займет N_2 массой 0,07 кг при 21 °C и давлении 142 кПа (1065 мм рт. ст.).
- 41. Вычислите мольную массу ацетона, если масса его паров объемом 500 см^3 при 87 °C и давлении 96 кПа (720 мм рт. ст.) равна 0.93 г.
- 42. Масса газа объемом 624 см^3 при $17 \,^{\circ}\text{C}$ и давлении $104 \text{ к}\Pi \text{a}$ (780 мм рт. ст.) равна 1,56 г. Вычислите молекулярную массу газа.
 - 43. Какой объем займет воздух массой 1 кг при 17 °C и давлении 101 325 Па?
- 44. Газометр вместимостью 20 дм³ наполнен газом под давлением 103,3 кПа (774,8 мм рт. ст.) при 17 °C. Плотность этого газа по воздуху равна 0,4. Вычислите массу газа, находящегося в газометре.
- 45. Вычислите молекулярную массу хлора, если масса хлора объемом 250 см 3 при 0 $^{\circ}$ С и давлении 101 325 Па равна 0,7924 г.
- 46. Масса колбы вместимостью 750 см³, наполненной при 27 °C кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определите давление кислорода в колбе.
 - 47. Вычислите массу воздуха объемом 1 м³ при 17 °С и давлении 83,2 кПа (624 мм рт. ст.).
 - 48. Вычислите при каком давлении азот массой 5 кг займет объем 50 дм³, если температура равна 500 °C.
- 49. В баллоне емкостью 40 м³ при давлении 106 640 Па находится диоксид углерода массой 77 кг. Вычислите температуру газа.
- 50. Баллон емкостью 20 м³ содержит кислород массой 30 кг при температуре 20 °C. Определите давление газа в баллоне.
- 51. Масса газа объемом 344 см 3 при 42 °C и давлении 102 908 Па равна 0,865 г. Вычислите молекулярную массу газа.
- 52. Масса паров метанола объемом 85,5 см³ при 91 °C и давлении 102 344 Па составляет 0,0925 г. Вычислите молекулярную массу метанола.
- 53. Чему равно атмосферное давление на вершине Казбека, если при 0 °C масса 1 дм³, взятого там воздуха, равна 700 мг?
 - 54. Определите объем:
 - а) водорода массой 20 г при 27 °C и давлении 740 мм рт. ст.;
 - б) азота массой 0,07 кг при 21 °C и давлении 142 кПа (1065 мм рт. ст.).
- 55. Смесь карбидов кальция и алюминия массой 10,4 г обработали избытком воды, в результате выделился газ объемом 4,48 дм³ (н.у.). Определите состав смеси (ω , %).
- 56. Определите молекулярную массу вещества в газообразном состоянии, если известно, что масса вещества объемом 400 см³ при 360 К и давлении 93,2 кПа равна 0,35 г.
 - 57. Определите мольные массы газов, если:
 - а) газ объемом 0,25 дм³ при 290 К и давлении 106,4 кПа (800 мм рт. ст.) имеет массу 0,32 г;
 - б) газ объемом 1,56 дм³ при 290 К и давлении 103,7 кПа (780 мм рт. ст.) имеет массу 2,96 г;
 - в) газ объемом 2 дм 3 (н.у.) имеет массу 3,93 г.
- 58. Сколько дм³ диоксида углерода при 0 °C и давлении 101 325 Па образуется при сгорании угля массой 300 г? Какой объем воздуха для этого потребуется?
- 59. Плотность смеси кислорода и озона по водороду равна 17. Определите массовую и объемную долю кислорода в смеси.
- 60. При н.у. 12 дм³ газовой смеси, состоящей из аммиака и оксида углерода(IV), имеют массу 18 г. Вычислите объем каждого газа в смеси.

1.3. ВЫВОД ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ И РАСЧЕТЫ ПО УРАВНЕНИЯМ РЕАКЦИЙ

Формулы веществ показывают, какие элементы и в каком количестве входят в состав вещества. Различают формулы простейшие и молекулярные. Простейшая формула выражает наиболее простой возможный атомный состав молекул вещества, соответствующий отношениям масс между элементами, образующими данное вещество. Молекулярная формула показывает действительное число атомов каждого элемента в молекуле (для веществ молекулярного строения).

Для вывода простейшей формулы вещества достаточно знать его состав и атомные массы образующих данное вешество элементов.

Пример 9. Определите формулу оксида хрома, содержащего 68,4 % хрома.

Решение. Обозначим числа атомов хрома и кислорода в простейшей формуле оксида хрома соответственно через x и y. Формула оксида Cr_xO_y . Содержание кислорода в оксиде хрома 31,6 %. Тогда

$$x: y = 68,4/52:31,6/16 = 1,32:1,98.$$

Чтобы выразить полученное отношение целыми числами, разделим полученные числа на меньшее число:

$$x: y = 1.32/1.32: 1.98/1.32 = 1:1.5$$

а затем умножим обе величины последнего отношения на два:

$$x: y = 2:3.$$

Таким образом, простейшая формула оксида хрома Cr₂O₃.

Пример 10. При полном сжигании некоторого вещества массой 2,66 г образовались CO₂ и SO₂ массами 1,54 г и 4,48 г, соответственно. Найдите простейшую формулу вещества.

Решение. Состав продуктов горения показывает, что вещество содержало углерод и серу. Кроме этих двух элементов, в состав его мог входить и кислород.

Массу углерода, входившего в состав вещества, найдем по массе образовавшегося CO_2 . Мольная масса CO_2 равна 44 г/моль, при этом в 1 моле CO_2 содержится 12 г углерода. Найдем массу углерода m, содержащуюся в 1,54 г CO_2 :

$$44/12 = 1.54/m$$
; $m = 12 \cdot 1.54 / 44 = 0.42 \Gamma$.

Вычисляя аналогично массу серы, содержащуюся в 4,48 г SO₂, получаем 2,24 г.

Так как масса серы и углерода равна 2,66 г, то это вещество не содержит кислорода и формула вещества $C_v S_v$:

$$x: y = 0.42/12: 2.24/32 = 0.035: 0.070 = 1:2.$$

Следовательно, простейшая формула вещества CS₂.

Для нахождения молекулярной формулы вещества необходимо, кроме состава вещества, знать его молекулярную массу.

Пример 11. Газообразное соединение азота с водородом содержит 12,5 % (масс.) водорода. Плотность соединения по водороду равна 16. Найдите молекулярную формулу соединения.

Решение. Искомая формула вещества $N_x H_y$:

$$x : y = 87,5/14 : 12,5/1 = 6,25 : 12,5 = 1 : 2.$$

Простейшая формула соединения NH₂. Этой формуле отвечает молекулярная масса, равная 16 а.е.м. Истинную молекулярную массу соединения найдем, исходя из его плотности по водороду:

$$M = 2.16 = 32 \text{ a.e.m.}$$

Следовательно, формула вещества N₂H₄.

Пример 12. При прокаливании кристаллогидрата сульфата цинка массой 2,87 г его масса уменьшилась на 1,26 г. Установите формулу кристаллогидрата.

Решение. При прокаливании происходит разложение кристаллогидрата:

$$ZnSO_4 \cdot nH_2O \xrightarrow{t} ZnSO_4 + nH_2O \uparrow$$
;

$$M(ZnSO_4) = 161 \ \Gamma/моль; \ M(H_2O) = 18 \ \Gamma/моль.$$

Из условия задачи следует, что масса воды составляет 1,26 г, а масса $ZnSO_4$ равна (2,87-1,26)=1,61 г. Тогда количество $ZnSO_4$ составит: 1,61/161=0,01 моль, а число молей воды 1,26/18=0,07 моль.

Следовательно, на 1 моль $ZnSO_4$ приходится 7 молей H_2O и формула кристаллогидрата $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Пример 13. В токе хлора сожгли смесь медных и железных опилок массой 1,76 г, в результате чего получилась смесь хлоридов металлов массой 4,60 г. Рассчитайте массу меди, вступившей в реакцию.

Решение. Реакции протекают по схемам:

1)
$$Cu + Cl_2 = CuCl_2$$
;

2)
$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$
;

$$M(Cu) = 64$$
 г/моль; $M(Fe) = 56$ г/моль; $M(CuCl_2) = 135$ г/моль; $M(FeCl_3) = 162,5$ г/моль.

Обозначим содержание меди в смеси через x г. Тогда содержание железа в смеси составит (1,76-x) г. Из уравнений (1), (2) следует, что масса образующегося хлорида меди(II) составит a=135x/64 г, масса хлорида железа(III) составит $b=(1,76-x)\cdot 162,5/56$ г.

По условию задачи масса смеси хлоридов меди(II) и железа(III), т.е. a+b=4,60 г. Отсюда $135x/64+162,5\cdot(1,76-x)/56=4,60$.

Следовательно, x = 0.63, т.е. масса меди равна 0.63 г.

П р и м е р 14. При обработке смеси гидроксида и гидрокарбоната калия избытком раствора соляной кислоты образовался хлорид калия массой 22,35 г и выделился газ объемом 4,48 дм 3 (н.у.). Рассчитайте состав (ω , ω) исходной смеси.

Решение. Уравнения реакций:

1) KHCO₃ + HCl = KCl + H₂O + CO₂
$$\uparrow$$
;

2) $KOH + HCl = KCl + H_2O$;

$$M(KHCO_3) = 100 \ \Gamma/MOЛЬ$$
; $M(KCl) = 74.5 \ \Gamma/MOЛЬ$; $M(KOH) = 56 \ \Gamma/MOЛЬ$.

По условию задачи объем газа (CO_2) по реакции (1) равен 4,48 дм³ или 0,2 моль. Тогда из уравнения реакции (1) следует, что исходное количество в смеси гидрокарбоната калия составляет 0,2 моль или 0,2·100 = 20 г и образуется такое же количество 0,2 моль КСl или 0,2·74,5 = 14,9 г.

Зная общую массу КСl, образующегося в результате реакций (1) и (2) можно определить массу КСl, образующуюся по реакции (2). Она составит 22,35-14,9=7,45 г или 7,45/74,5=0,1 моль. На образование 0,1 моль КСl по реакции (2) потребуется такое же количество КОH, т.е. 0,1 моль или $0,1\cdot 56=5,60$ г. Следовательно, содержание исходных компонентов в смеси составит

$$5,6\cdot100/25,6=21,9\%$$
 КОН и $20,0\cdot100/25,6=78,1\%$ КНСО₃.

Пример 15. При прокаливании иодида бария массой 4,27 г остался осадок массой 3,91 г. Определите массовую долю йодида бария в растворе, полученном растворением данного кристаллогидрата массой 60 г в воде объемом 600 см³.

Решение. Уравнение дегидратации кристаллогидрата

$$BaJ_2 \cdot xH_2O \stackrel{t}{=} BaJ_2 + xH_2O \uparrow$$
.

Молярная масса BaJ_2 равна 391 г/моль, а молярная масса кристаллогидрата $BaJ_2 \cdot xH_2O - (391 + 18x)$ г/моль. Составим пропорцию:

Находим, что x = 2. Таким образом, формула кристаллогидрата $BaJ_2 \cdot 2H_2O$. Его молярная масса равна 427 г/моль. В кристаллогидрате массой 60 г содержится $60 \cdot 391 / 427 = 54,9$ г безводной соли. Вычислим массовую долю йодида бария в растворе, получающимся растворением $BaJ_2 \cdot 2H_2O$ массой 60 г в воде объемом 600 см³:

$$\omega(\text{BaJ}_2) = m \text{ (BaJ}_2) / m_{\text{p-pa}} = 54.9 / (600 + 60) = 0.083.$$

Пример 16. При окислении металла(II) массой 2,18 г кислородом получается оксид металла массой 2,71 г. Какой это металл?

Решение. Оксид металла(II) имеет состав Θ 0 и его молярная масса равна сумме атомных масс металла и кислорода. Пусть атомная масса металла равна x г/моль, тогда молярная масса оксида металла составляет (x + 16) г/моль. Учитывая условия задачи, составим пропорцию:

$$x$$
 г металла – (x + 16) г оксида металла

$$2,18$$
 г металла – $2,71$ г оксида металла,

откуда x = 65,8 г. Следовательно, металл – цинк.

Пример 17. Определите истинную формулу газообразного вещества, которое содержит фтор и кислород с массовыми долями соответственно 54,29 % и 45,71 %, если относительная плотность его по азоту равна 2,5.

Решение. В исследуемом веществе массой 100 г содержится фтор и кислород массами 54,29 г и 45,71 г, соответственно. Находим число молей атомов:

$$54,29/19 = 2,86$$
 моль фтора и $45,71/16 = 2,86$ моль кислорода.

Таким образом, число атомов фтора в молекуле равно числу атомов кислорода. Следовательно, простейшая формула вещества $(OF)_n$. Этой формуле отвечает молярная масса, равная 35 г/моль. Истинную молярную массу вещества найдем исходя из его плотности по азоту: $M = 28 \cdot 2, 5 = 70$ г/моль. Запишем уравнение для молярной массы соединения $(OF)_n$: 16n + 19n = 70. Откуда n = 2.

Следовательно, формула вещества О₂F₂.

П р и м е р 18. Установите формулу минерала, имеющего состав в массовых долях процента: кремния -31,3; кислорода -53,6; смесь алюминия и бериллия -15,1.

Решение. Уравнение электронейтральности:

$$(+4) \cdot 31,3/28 + (-2) \cdot 53,6/6 + (+3) \cdot x/27 + (+2) \cdot (15,1-x)/9 = 0;$$

 $4,47 - 6,7 + 0,11x + 3,356 - 0,222x = 0;$
 $x = 10,14.$

Следовательно, минерал содержит алюминия – 10,14 %; бериллия – 4,96 %.

Найдем число атомов кремния, кислорода, бериллия и алюминия:

$$31,3/28:53,6/16:10,14/27:4,96/9=1,118:3,350:0,375:0,551.$$

Чтобы выразить полученные отношения целыми числами, разделим полученные числа на меньшее число:

Следовательно, формула минерала $Si_6Al_2Be_3O_{18}$ или Al_2O_3 ·3BeO·6SiO₂.

Пример 19. Смесь водорода с неизвестным газом объемом 10 дм³ (н.у.) имеет массу 7,82 г. Определите молярную массу неизвестного газа, если известно, что для получения всего водорода, входящего в состав смеси, был израсходован металлический цинк массой 11,68 г в его реакции с серной кислотой.

Решение. Уравнение реакции

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$
.

Число молей водорода равно числу молей цинка

$$n(H_2) = n(Zn) = 11,68/65 = 0,18$$
 моль.

Объем (н.у.) и масса водорода, соответственно, равны:

$$V(H_2) = 0.18.22.4 = 4.03 \text{ дм}^3$$
; $m(H_2) = 0.18.2 = 0.36 \text{ г}.$

Найдем объем, массу и молярную массу неизвестного газа:

$$V$$
 (газ) = $10 - 4.03 = 5.97$ дм³; m (газа) = $7.82 - 0.36 = 7.46$ г; M (газа) = $7.46 \cdot 22.4 / 5.97 = 28$ г/моль.

Пример 20. При сжигании органического вещества массой 7,2 г, плотность паров которого по водороду равна 36, образовалось оксида углерода(IV) и воды массами 22 г и 10,8 г, соответственно. Определите формулу исходного вещества.

Решение. Уравнение сгорания органического вещества неизвестного состава

$$C_x H_y A_z + O_2 = x CO_2 + y/2 H_2 O + z A,$$

M(CO₂) = 44 г/моль; M(H₂O) = 18 г/моль.

Найдем массы водорода и углерода в веществе:

$$m (H_2) = n (H_2) \cdot M(H_2) = m (H_2O) \cdot M(H_2) / M(H_2O) = 10,8 \cdot 2 / 18 = 1,2 \ \Gamma;$$

 $m (C) = n (C) \cdot A(C) = m (CO_2) \cdot A(C) / M(CO_2) = 22 \cdot 12 / 44 = 6,0 \ \Gamma.$

Поскольку суммарная масса углерода и водорода равна массе сожженного вещества, то был сожжен углеводород состава C_xH_y . Истинную молекулярную массу углеводорода найдем исходя из его плотности по водороду: M = 2.36 = 72 а.е.м.

Для установления формулы углеводорода составим пропорцию:

7,2 г
$$C_x H_v - 22$$
 г CO_2

72 Γ
$$C_xH_v - 44 \cdot x$$
 Γ CO_2 .

Отсюда, x = 5, т.е. в молекуле $C_x H_y$ содержится 5 атомов углерода. Число атомов водорода равно (72 - 12.5) / 1 = 12. Следовательно, формула органического вещества $C_5 H_{12}$.

Задачи

- 61. При разложении карбоната металла(II) массой 21,0 г выделился CO_2 объемом 5,6 дм³ (н.у.). Установите формулу соли.
 - 62. Найдите формулы соединений, имеющих состав в массовых долях процента:
 - а) серы -40 и кислорода -60;
 - б) железа -70 и кислорода -30;
 - в) xpoma 68,4 и kucлopoga 31,6;
 - г) калия 44,9; серы 18,4 и кислорода 36,7;
 - д) водорода 13,05; кислорода 34,78 и углерода 52,17;
 - e) магния 21,83; хрома 27,85 и кислорода 50,32.
 - 63. Определите формулы соединений, имеющих состав в массовых долях процента:
 - а) калия 26,53; хрома 35,35 и кислорода 38,12;
 - б) цинка 47,8 и хлора 52,2;
 - в) серебра 63,53; азота 8,24 и кислорода 28,23;
 - г) углерода 93,7; водорода 6,3.
 - 64. Определите простейшие формулы минералов, имеющих состав в массовых долях процента:
 - а) меди -34.6; железа -30.4; серы -35.0;
 - б) кальция 29,4; серы 23,5; кислорода 47,1;
 - в) кальция 40,0; углерода 12,0; кислорода 48,0;
 - г) натрия 32,9; алюминия 12,9; фтора 54,2.
 - 65. Установите формулы:
 - а) оксида ванадия, если оксид массой 2,73 г содержит металл массой 1,53 г:
- б) оксида ртути, если при полном разложении его массой 27 г выделяется кислород объемом $1,4~{\rm дm}^3$ (н.у.)?
- 66. Установите формулу вещества, состоящего из углерода, водорода и кислорода в отношении масс соответственно 6 : 1 : 8, если плотность паров его по воздуху равна 2,07.
- 67. Смесь хлоридов калия и натрия массой 13,2 г растворили в воде и добавили избыток раствора нитрата серебра. Масса полученного осадка равна 28,7 г. Определите состав исходной смеси (ω , %).
- 68. Найдите формулу соединения с мольной массой 63 г/моль, имеющего состав в массовых долях процента: водорода -1,59; азота -22,21 и кислорода -76,20.
- 69. Установите формулу соединения (M = 142 г/моль), имеющего состав в массовых долях процента: серы -22,55; кислорода -45,02 и натрия -32,43.
- 70. Найдите формулу соединения (M = 84 г/моль), имеющего состав в массовых долях процента: магния 28,5; углерода 14,3; кислорода 57,2.
- 71. Найдите формулу соединения (M = 136 г/моль), имеющего состав в массовых долях процента: кальция -29,40; водорода -0,74; фосфора -22,80; кислорода -47,06.
- 72. Установите формулу соединения (M = 102 г/моль), имеющего состав в массовых долях процента: алюминий 52,9; кислород 47,1.
- 73. Найдите формулу вещества, имеющего состав в массовых долях процента: углерода 93,75; водорода 6,25. Плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.
- 74. Найдите формулу вещества, если его плотность по водороду равна 49,5, а состав выражается в массовых долях процента: углерода -12,12; кислорода -16,16; хлора -71,72.
- 75. При сгорании углеводорода массой 4,3 г образовался диоксид углерода массой 13,2 г. Плотность пара углеводорода по водороду равна 43. Какова формула углеводорода?
- 76. При полном сгорании соединения серы с водородом образуется вода и диоксид серы массами 3,6 г и 12,8 г, соответственно. Установите формулу исходного вещества.
- 77. Какова формула кремневодорода (силана), если известно, что при сжигании его массой 6,2 г образуется диоксид кремния массой 12,0 г? Плотность кремневодорода по воздуху равна 2,14.
- 78. При полном сгорании органического вещества массой 13,8 г образовались диоксид углерода и вода массами 26,4 г и 16,2 г, соответственно. Плотность пара этого вещества по водороду равна 23. Определите формулу вещества.
- 79. При сжигании неизвестного вещества массой 5,4 г в кислороде образовались азот, диоксид углерода и вода массами 2,8 г, 8,8 г, 1,8 г, соответственно. Определите формулу вещества, если его мольная масса равна 27 г/моль.
- 80. Массовые доли оксидов натрия, кальция и кремния(IV) в оконном стекле составляют 13,0 %, 11,7 % и 75,3 %, соответственно. Каким мольным отношением этих оксидов выражается состав стекла?

- 81. Установите формулу кристаллогидрата сульфата натрия, если потеря массы при прокаливании составляет 55,91 % от массы кристаллогидрата.
- 82. Установите формулу кристаллогидрата хлорида бария, если при прокаливании соли массой 36,6 г потеря в массе составила 5,4 г.
- 83. Найдите формулу кристаллогидрата сульфата железа(II), если при прокаливании соли массой 2,78 г потеря в массе составила 1,26 г.
- 84. Остаток после прокаливания кристаллогидрата сульфата меди(II) массой 25 г составил 16 г. Установите формулу кристаллогидрата.
- 85. При обезвоживании кристаллогидрата хлорида меди(II) массой 1,197 г потеря в массе составила 0,252 г. Установите формулу кристаллогидрата.
- 86. Найдите формулу кристаллогидрата хлорида кальция, если при прокаливании его массой 5,88 г выделилась вода массой 1,44 г.
- 87. Найдите формулу кристаллогидрата карбоната натрия, если при прокаливании его массой 14,3 г образуется карбонат натрия массой 5,3 г.
- 88. В состав алюмокалиевых квасцов входит кристаллизационная вода с массовой долей 45,5 %. Вычислите, сколько молей воды приходится на один моль KAl (SO_4)₂.
- 89. Определите формулу кристаллогидрата, в котором массовые доли элементов составляют: магния -9.8 %; серы -13.0 %; кислорода -26.0 %; воды -51.2 %.
- 90. Установите формулу кристаллогидрата, состав которого выражается в массовых долях процента: желе-3a 20.14; серы -11.51; кислорода -63.35; водорода -5.00.
- 91. Найдите формулу кристаллической соды, имеющей состав в массовых долях процента: натрия -16,08; углерода -4,20; кислорода -72,72; водорода -7,00.
- 92. Установите формулу кристаллогидрата сульфата кальция, если при прокаливании кристаллогидрата массой 1,72 г потеря массы составила 0,36 г.
- 93. В азотной кислоте растворили гидроксид цинка массой 1,98 г и из полученного раствора выкристаллизовали кристаллогидрат соли массой 5,94 г. Установите формулу этого кристаллогидрата.
- 94. Определите формулу карналлита $xKCl \cdot yMgCl_2 \cdot zH_2O$, если известно, что при прокаливании 5,55 г его масса уменьшилась на 2,16 г, а при прокаливании осадка полученного действием раствора щелочи на раствор, содержащий столько же соли, потери составляют 0,36 г.
- 95. Чему равна массовая доля $(\omega, \%)$ серной кислоты в растворе, в котором число атомов водорода и кислорода равны между собой?
- 96. Определите формулу двойного сульфата железа(III) и аммония, если известно, что при растворении его массой 19,28 г в воде и последующем добавлении избытка концентрированного раствора NaOH выделяется газ объемом 896 см³ (н.у.) и образуется бурый осадок, при прокаливании которого масса остатка составляет 3,20 г.
- 97. Определите формулу соединения, в котором массовые доли элементов составляют: металла -28 %; серы -24 %; кислорода -48 %.
- 98. Природный кристаллогидрат содержит кристаллизационную воду и соль с массовыми долями 56 % и 44 %, соответственно. Выведите формулу кристаллогидрата, если известно, что соль, входящая в состав кристаллогидрата окрашивает пламя в желтый цвет и с раствором хлорида бария образует белый, нерастворимый в воде и кислотах, осадок.
- 99. Вычислите объем водорода (н.у.), который выделится при взаимодействии алюминия массой 2,7 г с раствором, содержащим КОН массой 20 г.
- 100. При взаимодействии металла(II) массой $6{,}85$ г с водой выделился водород объемом $1{,}12$ дм 3 (н.у.). Определите металл.
- 101. К раствору, содержащему сульфат железа(III) массой 40 г, прибавили раствор, содержащий NaOH массой 24 г. Какова масса образовавшегося осадка?
- 102. Какую массу карбоната кальция следует взять, чтобы полученным при его разложении диоксидом углерода наполнить баллон емкостью $40~{
 m дm}^3$ при $188~{
 m K}$ и давлении $101,3~{
 m k\Pi}a$?
- 103. Бертолетова соль при нагревании разлагается с образованием хлорида калия и кислорода. Какой объем кислорода при 0 °C и давлении 101 325 Па можно получить из одного моля бертолетовой соли?
- 104. Определите массу соли, образующейся при взаимодействии оксида кальция массой 14 г с раствором, содержащим азотную кислоту массой 35 г.
- 105. К раствору, содержащему хлорид кальция массой 0,22 г, прибавили раствор, содержащий нитрат серебра массой 2,00 г. Какова масса образовавшегося осадка? Какие вещества будут находиться в растворе?
- 106. При действии соляной кислотой на неизвестный металл массой 22,40 г образуется хлорид металла(II) и выделяется газ объемом 8,96 дм³ (н.у.). Определите неизвестный металл.
- 107. Вычислите содержание примесей в массовых долях процента в известняке, если при полном прокаливании его массой 100 г выделился диоксид углерода объемом 20 дм³ (н.у.).
- 108. Какая масса алюминия потребуется для получения водорода, необходимого для восстановления оксида меди(II), получающегося при термическом разложении малахита массой 6,66 г?
- 109. На восстановление оксида неизвестного металла(III) массой 3,2 г потребовался водород объемом 1,344 дм³ (н.у.). Металл потом растворили в избытке раствора соляной кислоты, при этом выделился водород объемом 0,896 дм³ (н.у.). Определите металл и напишите уравнения соответствующих реакций.

- 110. При взаимодействии галогенида кальция массой 0,200 г с раствором нитрата серебра образовался галогенид серебра массой 0,376 г. Определите, какая соль кальция была использована.
- 111. Смесь хлоридов натрия и калия массой 0,245 г растворили в воде и на полученный раствор подействовали раствором нитрата серебра. В результате реакции образовался осадок массой 0,570 г. Вычислите массовые доли $(\omega, \%)$ хлоридов натрия и калия в смеси.
- 112. Смесь аммиака и диоксида углерода объемом 12 дм³ (н.у.) имеет массу 18 г. Определите объем каждого газа.
- 113. Определите состав смеси (ω , %) NaHCO₃, Na₂CO₃, NaCl, если при нагревании ее массой 10 г выделяется газ объемом 0,672 дм³ (н.у.), а при взаимодействии с соляной кислотой такой же массы смеси выделяется газ объемом 2,016 дм³ (н.у.).
- 114. Определите состав смеси (ω , %), образующейся при взаимодействии порошкообразного алюминия массой 27 г с оксидом железа(III) массой 64 г.
- 115. После добавления хлорида бария в раствор, содержащий смесь сульфатов натрия и калия массой 1,00 г, образовался сульфат бария массой 1,49 г. В каком соотношении смешаны сульфаты натрия и калия?
- 116. К водному раствору сульфатов алюминия и натрия массой 9,68 г добавили избыток раствора нитрата бария, при этом выпал осадок массой 18,64 г. Вычислите массу сульфатов алюминия и натрия в исходной смеси
- 117. При взаимодействии сплава цинка и магния массой 20 г с избытком раствора серной кислоты образовалась смесь сульфатов данных металлов массой 69 г. Определите состав сплава в массовых долях процента.
- 118. При взаимодействии сплава цинка и магния массой 20,0 г с избытком серной кислоты образовались сульфаты массой 69,0 г. Определите состав сплава (ω , %).
- 119. Смесь угарного и углекислого газов объемом 1 дм 3 (н.у.) имеет массу 1,43 г. Определите состав смеси в объемных долях (%).
- 120. Какая масса известняка, содержащего карбонат кальция (ω = 90 %) потребуется для получения 10 т негашеной извести?
- 121. При обработке раствором NaOH смеси алюминия и оксида алюминия массой 3,90 г выделился газ объемом 840 см 3 (н.у.). Определите состав (ω , %) смеси.
- 122. Определите массу бромной воды с массовой долей 2 % для обесцвечивания этиленового углеводорода массой 5,6 г и относительной плотностью во воздуху равной 1,93.
- 123. При взаимодействии металла(II) массой 6,85 г с водой выделился водород объемом 1,12 дм 3 (н.у.). Определите металл.
- 124. При взаимодействии металла(III) массой 1,04 г с раствором кислоты выделился водород объемом 0,448 дм 3 (н.у.). Определите металл.
- 125. При взаимодействии 0,4 моль карбида кальция и воды массой 7,2 г образуется ацетилен. Определите объем газа при н.у.
- 126. Определите объем хлорметана (н.у.), образующегося при взаимодействии метана и хлора объемами 10 дм³ и 8 дм³, соответственно.
- 127. Определите количество вещества, образующегося при сгорании железа массой 140 г в хлоре объемом $112~\mathrm{дm}^3$ (н.у.).
- 128. Рассчитайте массу сульфида цинка, образующегося при взаимодействии цинка и серы массами 13 г и 10 г, соответственно.
- 129. Вычислите массу раствора этанола (ω = 92 %), которая потребуется для получения этилена объемом 1,12 дм³ (н.у.).
- 130. Карбид алюминия массой 18 г, содержащий 20 % примесей, используется для получения метана. Определите объем (н.у.) метана, полученного при этом.
- 131. Определите массу оксида цинка, полученного при обжиге сульфида цинка массой 277 г, содержащего 30 % примесей.
- 132. Вычислите элементный состав (ω , %) предельных углеводородов, плотность паров которых по водороду равна 36.
 - 133. Рассчитайте массу пропана объемом 5 дм³ (н.у.).

Эквивалентной массой (M₂) называется масса 1 эквивалента вещества.

- 134. Газообразный углеводород объемом 1 дм^3 (н.у.) имеет массу 1,965 г. Рассчитайте молярную массу углеводорода, назовите его.
- 135. При сгорании некоторого углеводорода объемом 6,72 дм³ (н.у.) получен углекислый газ объемом 26,88 дм³ (н.у.) и вода массой 27 г. Определите молекулярную формулу углеводорода.

1.4. РАСЧЕТЫ ПО ЗАКОНУ ЭКВИВАЛЕНТОВ

Количество элемента или вещества, которое взаимодействует с 1 молем атомов водорода (1 г) или замещает это количество водорода в химических реакциях называется эквивалентом данного элемента или вещества.

Пример 21. Определите эквивалент и эквивалентные массы брома, кислорода и азота в соединениях HBr, H₂O, NH₃.

Решение. В указанных соединениях с 1 молем атомов водорода соединяется 1 моль атомов брома, 1/2 моль атомов кислорода и 1/3 моль атомов азота. Следовательно, согласно определению, эквиваленты брома, кислорода и азота равны соответственно 1 молю, 1/2 моля и 1/3 моля.

Исходя из мольных масс атомов этих элементов найдем, что эквивалентная масса брома равна 79,9 г/моль, кислорода $-16\cdot1/2 = 8$ г/моль, азота $-14\cdot1/3 = 4,67$ г/моль.

Эквивалентную массу можно вычислить по составу соединения, если известны мольные массы (М):

- 1) M_3 (элемента): $M_3 = A/B$, где A атомная масса элемента; B валентность элемента;
- 2) M_3 (оксида) = M_3 (элем.) + 8, где 8 эквивалентная масса кислорода;
- 3) M_3 (гидроксида) = $M / n_{\text{(он-)}}$, где $n_{\text{(он-)}}$ число групп ОН⁻;
- 4) $M_{9}(\kappa \mu c \pi o T b) = M / n_{(H^{+})}$, где $n_{(H^{+})}$ число ионов H^{+} ;
- 5) M_3 (соли) = $M / n_{Me} B_{Me}$, где n_{Me} число атомов металла; B_{Me} валентность металла.

 Π р и м е р 22. Определите эквивалентные массы следующих веществ Al, Fe₂O₃, Ca(OH)₂, H₂ SO₄, CaCO₃. *Решение*. M₃(Al) = A/B = 27/3 = 9 г/моль; M₃(Fe₂O₃) = 160/2·3 = 26,7 г/моль; M₃(Ca(OH)₂) = 74/2 = 37 г/моль; M₃(H₂SO₄) = 98/2 = 49 г/моль; M₃(CaCO₃) = 100 / 1·2 = 50 г/моль; M₃(Al₂(SO₄)₃) = 342/2·3 = 342/6 = 57 г/моль.

Пример 23. Вычислите эквивалентную массу H₂SO₄ в реакциях:

1)
$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$$
; 2) $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$.

Решение. Эквивалентная масса сложного вещества, как и эквивалентная масса элемента, могут иметь различные значения, и зависят от того в какую химическую реакцию вступает данное вещество.

Эквивалентная масса серной кислоты равна мольной массе, деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл. Следовательно, $M_3(H_2SO_4)$ в реакции (1) равна 98 г/моль, а в реакции (2) – 98/2 = 49 г/моль.

При решении некоторых задач, содержащих сведения об объемах газообразных веществ, целесообразно пользоваться значением эквивалентного объема (V_3) .

Эквивалентным объемом называется объем, занимаемый при данных условиях одним эквивалентом газообразного вещества. Так для водорода при н.у. эквивалентный объем равен $22,4\cdot1/2 = 11,2$ дм³, для кислорода -5,6 дм³.

Согласно закону эквивалентов массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ m_1 и m_2 пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):

$$m_1/M_{_{9_1}} = m_2/M_{_{92}}.$$
 (1.4.1)

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, тогда

$$m / M_2 = V_0 / V_2$$
. (1.4.2)

Пример 24. При сгорании металла массой 5,00 г образуется оксид металла массой 9,44 г. Определите эквивалентную массу металла.

Peшение. Из условия задачи следует, что масса кислорода равна разности $9,44-5,00=4,44\ \Gamma$. Эквивалентная масса кислорода равна $8,0\ \Gamma$ /моль. Подставляя эти значения в выражение (1.4.1), получим

$$5.00 / M_3(Me) = 4.44 / 8.0;$$
 $M_3(Me) = 5.00 \cdot 8.0 / 4.44 = 9 г/моль.$

Пример 25. При окислении металла(II) массой 16,7 г образовался оксид массой 21,5 г. Вычислите эквивалентные массы: а) металла; б) его оксида. Чему равна мольная масса: в) металла; г) оксида металла?

Решение. Масса кислорода в оксиде составит: $m(O_2) = 21,54 - 16,74 = 4,80$ г. В соответствии с законом эквивалентов получим

$$16,74 / M_{3}(Me) = 4,80 / 8,00,$$

откуда $M_2(Me) = 27,90 \ г/моль.$

Эквивалентная масса оксида равна сумме эквивалентных масс металла и кислорода и составит 27,90 + 8,00 = 35.90 г/моль.

Мольная масса металла(II) равна произведению эквивалентной массы на валентность (2) и составит 27,90.2 = 55,80 г/моль. Мольная масса оксида металла(II) составит 55,8+16,0=71,8 г/моль.

Пример 26. Из нитрата металла массой 7,27 г получается хлорид массой 5,22 г. Вычислите эквивалентную массу металла.

Pешение. Так как эквивалентная масса нитрата (хлорида) металла равна сумме эквивалентных масс металла (x) и кислотного остатка нитрата (хлорида), то по закону эквивалентов с учетом условия задачи получим

$$7,27/5,22 = (x + 62) / (x + 35,5),$$

откуда x = 32.0 г/моль, т.е. $M_2 = 32.0$ г/моль.

Пример 27. Из сульфата металла(II) массой 15,20 г получен гидроксид массой 9,00 г. Вычислите эквивалентную массу металла и определите формулу исходной соли.

Решение. С учетом условия задачи и уравнения (1.4.1) получим

$$15,2/9,0 = (M_3(Me) + 48) / (M_3(Me) + 17),$$

откуда $M_3(Me) = 28 \Gamma / \text{моль}; M(Me) = 28.2 = 56 \Gamma / \text{моль}.$

Формула соли FeSO₄.

 Π р и м е р 28. В какой массе $Ca(OH)_2$ содержится столько же эквивалентов, сколько в $Al(OH)_3$ массой 312 г?

Решение. $M_3(Al(OH)_3)$ составляет 1/3 его мольной массы, т.е. 78/3 = 26 г/моль. Следовательно, в 312 г $Al(OH)_3$ содержится 312/26 = 12 эквивалентов. $M_3(Ca(OH)_2)$ составляет 1/2 его мольной массы, т.е. 37 г/моль. Отсюда, 12 эквивалентов составляют $37 \cdot 12 = 444$ г.

Пример 29. На восстановление оксида металла(II) массой 7,09 г требуется водород объемом 2,24 дм³ (н.у.). Вычислите эквивалентные массы оксида и металла. Чему равна мольная масса металла?

Решение. В соответствии с законом эквивалентов получим:

$$7,09/2,24 = M_{3}$$
(оксида)/11,20; M_{3} (оксида) = 35,45 г/моль.

Эквивалентная масса оксида равна сумме эквивалентных масс металла и кислорода, поэтому $M_3(Me)$ составит 35,45-8,00=27,45 г/моль. Мольная масса металла(II) составит $27,45\cdot 2=54,90$ г/моль.

При определении эквивалентных масс различных веществ, например по объему выделенного газа, последний собирают над водой. Тогда следует учитывать парциальное давление газа.

Парциальным давлением газа в смеси называется давление, которое производил бы этот газ, занимая при тех же физических условиях объем всей газовой смеси. Согласно закону парциальных давлений, общее давление смеси газов, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь. Если газ собран над жидкостью, то при расчетах следует иметь в виду, что его давление является парциальным и равно разности общего давления газовой смеси и парциального давления пара жидкости.

Пример 30. Какой объем займут при н.у. 120 см³ азота, собранного над водой при 20 °С и давлении 100 кПа (750 мм рт. ст.)? Давление насыщенного пара воды при 20 °С равно 2,3 кПа.

Решение. Парциальное давление азота равно разности общего давления и парциального давления пара воды:

$$P_{\text{N}_2} = P - P_{\text{N}_2} = 100 - 2.3 = 97.7 \text{ кПа.}$$

Обозначив искомый объем через $V_{\rm o}$ и используя объединенное уравнение Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, находим

$$V_0 = PVT_0 / TP_0 = 97,7.120.273 / 293.101,3 = 108 \text{ cm}^3.$$

Задачи

- 136. Вычислите эквивалент и эквивалентную массу фосфорной кислоты в реакциях образования:
 - а) гидрофосфата;
 - б) дигидрофосфата;
 - в) ортофосфата.
- 137. Определите эквивалентные массы серы, фосфора и углерода в соединениях: H₂S, P₂O₅,CO₂.
- 138. Избытком гидроксида калия подействовали на растворы:
 - а) дигидрофосфата калия;
- б) нитрата дигидроксовисмута(III). Напишите уравнения реакций этих веществ с гидроксидом калия и определите их эквиваленты и эквивалентные массы.
- 139. Напишите уравнения реакций гидроксида железа(III) с хлористоводородной (соляной) кислотой, при которых образуются следующие соединения железа:
 - а) хлорид дигидроксожелеза;
 - б) дихлорид гидроксожелеза;
 - в) трихлорид железа.

Вычислите эквивалент и эквивалентную массу гидроксида железа(III) в каждой из этих реакций.

- 140. Вычислите эквивалентную массу серной кислоты в реакциях образования:
 - а) сульфата;
 - б) гидросульфата.
- 141. Чему равен эквивалентный объем (н.у.) кислорода, водорода и хлора?

- 142. Определите эквивалентную массу серной кислоты, если известно, что H_2SO_4 массой 98 г реагирует с магнием массой 24 г, эквивалентная масса которого равна 12 г/моль.
- 143. При сгорании магния массой 4,8 г образовался оксид массой 8,0 г. Определите эквивалентную массу магния
- 144. При взаимодействии металла массой 2,20 г с водородом образовался гидрид массой 2,52 г. Определите эквивалентную массу металла и напишите формулу гидрида.
- 145. Определите эквивалентные массы олова в его оксидах, массовая доля кислорода в которых составляет 21,2% и 11,9%.
- 146. Для реакции металла массой 0,44 г потребовался бром массой 3,91 г, эквивалентная масса которого равна 79,9 г/моль. Определите эквивалентную массу металла.
- 147. Массовая доля кислорода в оксиде свинца составляет 7,17 %. Определите эквивалентную массу свин-
- 148. Массовая доля кальция в хлориде составляет 36,1 %. Вычислите эквивалентную массу кальция, если эквивалентная масса хлора равна 35,5 г/моль.
- 149. Определите эквивалентную массу металла, если массовая доля серы в сульфиде составляет 22,15 %, а эквивалентная масса серы равна 16 г/моль.
- 150. Одна и та же масса металла соединяется с кислородом массой 0,4 г и с одним из галогенов массой 4,0 г. Определите эквивалентную массу галогена.
- 151. Рассчитайте эквивалентную массу алюминия, если при сгорании его массой 10,1 г образуется оксид массой 18,9 г.
- 152. На нейтрализацию щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) массой 1,206 г потребовалось КОН массой 1,502 г, эквивалентная масса которого равна 56 г/моль. Вычислите эквивалентную массу кислоты.
- 153. На нейтрализацию гидроксида массой 3,08 г израсходована хлористоводородная кислота массой 3,04 г. Вычислите эквивалентную массу гидроксида.
- 154. На нейтрализацию ортофосфорной кислоты массой 14,7 г израсходован NaOH массой 12,0 г. Вычислите эквивалентную массу и основность ортофосфорной кислоты. Напишите уравнение соответствующей реак-
- 155. На нейтрализацию фосфористой кислоты (H₃PO₃) массой 8,2 г израсходован КОН массой 11,2 г. Вычислите эквивалентную массу и основность фосфористой кислоты. Напишите уравнение реакции.
- 156. На нейтрализацию кислоты массой 2,45 г израсходован NaOH массой 2,00 г. Определите эквивалентную массу кислоты.
- 157. В оксиде металла(I) массой 1,57 г содержится металл массой 1,30 г. Вычислите эквивалентную массу металла и его оксида.
- 158. Вычислите атомную массу металла(II) и определите какой это металл, если данный металл массой $8,34\ \Gamma$ окисляется кислородом объемом $0,68\ \text{дm}^3$ (н.у.).
- 159. При разложении оксида металла массой 0,464 г получен металл массой 0,432 г. Определите эквивалентную массу металла.
- 160. Из металла массой 1,25 г получается нитрат массой 5,22 г. Вычислите эквивалентную массу этого металла.
- 161. При взаимодействии алюминия массой 0,32 г и цинка массой 1,16 г с кислотой выделяется одинаковый объем водорода. Определите эквивалентную массу цинка, если эквивалентная масса алюминия равна 9 г/моль.
- 162. Из хлорида металла массой 20,8 г получается сульфат этого металла массой 23,3 г. Вычислите эквивалентную массу металла.
- 163. Из нитрата металла массой 2,62 г получается сульфат этого металла массой 2,33 г. Вычислите эквивалентную массу металла.
- 164. Из йодида металла массой 1,50 г получается нитрат этого металла массой 0,85 г. Вычислите эквивалентную массу металла.
- 165. Из сульфата металла массой 1,71 г получается гидроксид этого металла массой 0,78 г. Вычислите эквивалентную массу металла.
- 166. Из хлорида металла массой 1,36 г получается гидроксид этого металла массой 0,99 г. Вычислите эквивалентную массу металла.
- 167. Из нитрата металла массой 1,70 г получается иодид этого металла массой 2,35 г. Вычислите эквивалентную массу металла.
- 168. При взаимодействии металла массой 1,28 г с водой выделился водород объемом 380 см 3 , измеренный при 21 °C и давлении 104,5 кПа (784 мм рт. ст.). Рассчитайте эквивалентную массу металла.
- 169. Какой объем водорода (н.у.) потребуется для восстановления оксида металла массой 112 г, если массовая доля металла в оксиде составляет 71,43 %? Определите эквивалентную массу металла.
- 170. Эквивалентная масса металла равна 23 г/моль. Определите массу металла, которую нужно взять для выделения из кислоты водорода объемом 135,6 см³ (н.у.).
- 171. Вычислите эквивалентную массу металла, если металл массой 0,5 г вытесняет из кислоты водород объемом $184~{\rm cm}^3$, измеренный при $21~{\rm ^{\circ}C}$ и давлении $101~325~{\rm \Pi a}$.
- 172. Вычислите эквивалентную массу металла, если металл(II) массой 1,37 г вытесняет из кислоты водород объемом 0,5 дм 3 , измеренный при 18 °C и давлении 101 325 Па.

- 173. Определите эквивалентную и атомную массы металла(II), если при реакции металла массой 0,53 г с HCl получен H_2 объемом 520 см³ при 16 °C и давлении 748 мм рт. ст. Давление насыщенного водяного пара при данной температуре равно 13.5 мм рт. ст.
- 174. Металл(II) массой 0,604 г вытеснил из кислоты водород объемом 581 см³, измеренный при 18 °C и давлении 105,6 кПа и собранный над водой. Давление насыщенного пара воды при данной температуре равно 2,1 кПа. Рассчитайте атомную массу металла.
- 175. В газометре над водой находится O_2 объемом 7,4 дм³ при 296 К и давлении 104,1 кПа (781 мм рт. ст.). Давление насыщенного водяного пара при этой температуре равно 2,8 кПа (21 мм рт. ст.). Какой объем (н.у.) займет находящий в газометре кислород?

2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

2.1. ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМА

Движение электрона в атоме носит вероятностный характер. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,90 – 0,95) может находиться электрон, называется атомной орбиталью (АО). Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется четырьмя параметрами (координатами), получившими название квантовых чисел (n, l, m_l , m_s). Квантовые числа принимают не любые, а определенные, дискретные (прерывные) значения. Соседние значения квантовых чисел различаются на единицу. Квантовые числа определяют размеры (n), форму (l), ориентацию (m_l) атомной орбитали в пространстве. Атомные орбитали, которым отвечают значения l равные 0, 1, 2, 3, называются соответственно s-, p-, d- и f-орбиталями. В электроннографических формулах атомов каждая атомная орбиталь обозначается квадратом (\square). Занимая ту или иную атомную орбиталь, электрон образует электронное облако, которое у электронов одного и того же атома может иметь различную форму. Электронное облако характеризуется четырьмя квантовыми числами (n, l, m_l , m_s). Эти квантовые числа связаны с физическими свойствами электрона: число n (главное квантовое число) характеризует энергетический (квантовый) уровень электрона; число l (орбитальное) — момент количества движения (энергетический подуровень); число m_l (магнитное) — магнитный момент; m_s — спин. Спин возникает за счет вращения электрона вокруг собственной оси.

Согласно принципу Паули: в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором четырех квантовых чисел. Поэтому в атомной орбитали могут находиться не более двух электронов, отличающихся своими спинами ($m_s = \pm 1/2$). В табл. 1 приведены значения и обозначения квантовых чисел, а также число электронов на соответствующем энергетическом уровне и подуровне.

Устойчивому (невозбужденному) состоянию многоэлектронного атома отвечает такое распределение электронов по атомным орбиталям, при котором энергия атома минимальна. Поэтому они заполняются в порядке последовательного возрастания их энергий. Этот порядок заполнения определяется **правилом Клечковского** (правило n+1):

- заполнение электронных подуровней с увеличением порядкового номера атома элемента происходит от меньшего значения (n+l) к большему значению (n+l);
- при равных значениях (n+l) заполняются сначала энергетические подуровни с меньшим значением n.

1. Значения квантовых чисел и максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

| | Кваг | нтовый | | Marrows | | зантовых орбиталей) в | Максимальное число электронов на | |
|------------------|---|------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| уровень | | подуровень | | Магнитное квантовое | | | | |
| обозна- чение | главное квантовое число, <i>n</i> | обозна- чение | орбитальное квантовое число, <i>l</i> | число, m_l | подуровне (2 <i>l</i> + 1) | уровне n^2 | подуровне 2(2 <i>l</i> + 1) | уровне 2 <i>n</i> ² |
| K | 1 | S | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| L | 2 | S | 0 | 0 | 1 | 4 | 2 | 8 |
| | | p | 1 | -1, 0, +1 | 3 | | 6 | o |
| M | 3 | S | 0 | 0 | 1 | | 2 | |
| | | p | 1 | -1, 0, +1 | 3 | 9 | 6 | 18 |
| | | d | 2 | -2, -1, 0, +1, +2 | 5 | | 10 | 10 |

| N | 4 | S | 0 | 0 | 1 | | 2 | |
|---|---|---|---|--|---|----|----|----|
| | | p | 1 | -1, 0, +1 | 3 | | 6 | |
| | | d | 2 | -2, -1, 0, +1, +2 | 5 | 16 | 10 | 32 |
| | | f | 3 | $\begin{bmatrix} -3, -2, -1, 0, \\ +1, +2, +3 \end{bmatrix}$ | 7 | | 14 | |

Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:

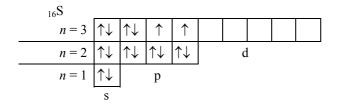
$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow$$
$$\rightarrow 6s \rightarrow (5d^{1}) \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow (6d^{1}) \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p.$$

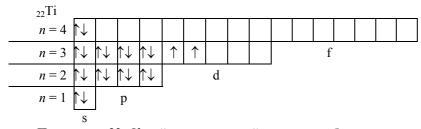
Электронная структура атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках, которые являются схематическим изображением атомных орбиталей. Размещение электронов по атомным орбиталям в пределах одного энергетического уровня определяется правилом Хунда (Гунда): электроны в пределах энергетического подуровня располагаются сначала по одному, а затем если электронов больше чем орбиталей, то они заполняются уже двумя электронами или чтобы суммарный спин был максимальным.

Пример 31. Составьте электронные и электронно-графические формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 22.

Решение. Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для серы -Z = 16, титана -Z = 22. Электронные формулы имеют вид:

Электронно-графические формулы этих атомов:





Пример 32. Какой энергетический подуровень будет заполняться раньше 3d или 4s?

Решение. В соответствии с принципом наименьшей энергии (правило Клечковского) энергетическому подуровню 3d соответствует сумма n+l=3+2=5, а подуровню 4s соответствует сумма 4+0=4. Следовательно, сначала заполнится подуровень 4s, а затем 3d.

Пример 33. Составьте электронную и электронно-графическую формулы атома кремния в нормальном и возбужденном состояниях.

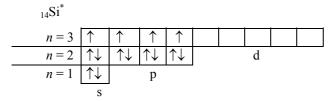
Pешение. Для Si число электронов равно 14, электронная формула имеет вид: $1s^22s^22p^63s^23p^2$.

Электронно-графическая формула атома кремния:

 $\begin{array}{c|ccccc}
n = 3 & \uparrow \downarrow & \uparrow & \uparrow & \\
\hline
n = 2 & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow \\
\hline
n = 1 & \uparrow \downarrow & p
\end{array}$

 $_{14}Si$

При затрате некоторой энергии ($h\nu$) один из 3s-электронов атома кремния может быть переведен на вакантную 3p-орбиталь; при этом энергия атома возрастает, так как возникающая электронная конфигурация ($1s^22s^22p^63s^13p^3$) соответствует возбужденному состоянию атома кремния (Si^*):



Пример 34. На каком основании хлор и марганец помещают в одной группе периодической системы элементов Д.И. Менделеева? Почему их помещают в разных подгруппах?

Решение. Так как число электронов в атоме элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для хлора – Z = 17, марганца – Z = 25. Электронные формулы имеют вид:

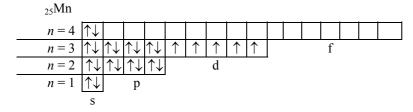
$$_{17}\text{Cl } 1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^63\text{s}^23\text{p}^5;$$

$$_{25}$$
Mn $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^5$.

Электронно-графические формулы этих атомов:

$$\begin{array}{c|c}
n = 3 & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow \\
\hline
n = 2 & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow \\
\hline
n = 1 & \uparrow \downarrow \\
\hline
s
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
p \\
\end{array}$$



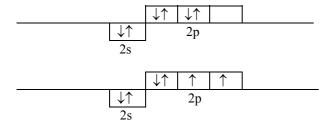
Валентные электроны хлора $-3s^23p^5$, а марганца $-4s^23d^5$. Таким образом, эти элементы не являются электронными аналогами и не должны размещаться в одной и той же подгруппе. Но на валентных орбиталях атомов этих элементов находится одинаковое число электронов -7. Поэтому оба элемента помещают в одну и ту же группу периодической системы Д.И. Менделеева.

Задачи

- 176. Чему равно число энергетических подуровней для данного энергетического уровня? Каким значением главного квантового числа характеризуется энергетический уровень, если он имеет четыре подуровня? Дайте их буквенное обозначение.
- 177. Какой элемент имеет в атоме три электрона, для каждого из которых n = 3 и l = 1? Чему равно для них значение магнитного квантового числа? Должны ли они иметь антипараллельные спины?
- 178. Укажите значения квантовых чисел n и l для внешних электронов в атомах элементов с порядковыми номерами 12, 13, 23.
- 179. Напишите электронные и электронно-графические формулы атомов с порядковыми номерами 18, 63. К какому электронному семейству они относятся?
 - 180. Объясните, пользуясь правилом Клечковского, какие атомные орбитали заполняются раньше:
 - a) 3d или 4p;
 - б) 4f или 5p;
 - в) 5р или 6s;
 - г) 4d или 4f.
- 181. Напишите электронные и электронно-графические формулы атомов с порядковыми номерами 27, 83. Сколько свободных f-орбиталей в атомах этих элементов?
 - 182. Какие из приведенных электронных формул неверны и объясните причину:
 - a) $1s^{1}2s^{2}2p^{6}$;
- 6) $1s^22s^22p^63s^23p^54s^1$;
- B) $1s^22s^22p^63s^1$;
- Γ) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^4$;
- д) $1s^22s^22p^3$;
- e) $1s^22s^3$.

- 183. Какие значения могут принимать квантовые числа n, l, m_l и m_s , характеризующие состояние электронов в атоме алюминия?
- 184. Какое максимальное число электронов находится на s-, p-, d-, f-подуровнях? Напишите электронную и электронно-графическую формулу атома с порядковым номером 51.
- 185. Какое максимальное число электронов может находиться на уровнях K, L, M, N, O, P? Что такое квантовые числа?
- 186. Квантовые числа для электронов внешнего энергетического уровня атома некоторого элемента имеют следующие значения: n = 5, l = 0, $m_l = 0$, $m_s = + 1/2$. Сколько свободных 4d-орбиталей содержит атом данного элемента. Напишите электронную и электронно-графическую формулу данного атома?
- 187. Напишите значения квантовых чисел l, m_l , m_s для электронов, главные квантовые числа которых равны 3 и 4.
 - 188. Укажите порядковый номер элемента у которого:
 - а) заканчивается заполнение электронами 3d-орбитали;
 - б) заканчивается заполнение электронами 4s-орбитали;
 - в) начинается заполнение электронами 4р-орбитали;
 - г) начинается заполнение электронами 4f-орбитали.
 - 189. Сколько вакантных 3d-орбиталей имеют возбужденные атомы:
 - а) серы; б) хлора; в) фосфора; г) ванадия?
- 190. Укажите значения квантовых чисел n и l для внешних электронов в атомах элементов с порядковыми номерами 10, 15, 33.
 - 191. Какое значение имеет:
 - а) орбитальное квантовое число для энергетических подуровней, емкость которых равна 10 и 14;
 - б) главное квантовое число для энергетических уровней, емкость которых равна 32, 50, 72?
- 192. Учитывая емкость энергетических уровней, покажите сколько их содержит электронная оболочка атома из 18, 36, 54 и 86 электронов.
 - 193. Сколько неспаренных электронов содержат атомы в невозбужденном состоянии:
 - а) магния; б) алюминия;
 - в) углерода; г) бора;
 - д) серы?
- 194. Напишите электронные и электронно-графические формулы атомов элементов с порядковыми номерами 39 и 41. Сколько свободных d-орбиталей в атомах этих элементов.
- 195. Напишите электронные и электронно-графические формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33, учитывая, что у первого происходит "провал" одного 4s-электрона на 3d-подуровень. Чему равен максимальный спин d-электронов у первого атома и p-электронов у атомов второго элемента?
 - 196. Напишите электронные формулы атомов элементов:
 - а) цезия; б) брома; в) ванадия; г) молибдена; д) железа;
 - е) титана; ж) кальция; з) олова; и) хлора;
 - к) кобальта; л) платины; м) свинца; н) марганца; о) серы.
- 197. Сколько электронов находится на энергетических уровнях, если главное квантовое число равно 2, 3 и 4?
 - 198. Сколько электронов находится на:
 - а) 4f- и 5d-подуровнях атома свинца;
 - б) 5s- и 4d-подуровнях атома цезия;
 - в) 5d- и 4f-подуровнях атома вольфрама;
 - г) 3р- и 3d-подуровнях атома кобальта;
 - д) 3d- и 4s-подуровнях атома мышьяка?
 - 199. Сколько нейтронов в ядрах атомов:
 - а) фосфора; б) свинца; в) магния; г) кремния; д) олова;
 - е) серебра; ж) висмута; з) кадмия; и) железа?
 - 200. Какое максимальное валентное состояние могут проявлять:
 - а) олово; б) вольфрам; в) алюминий; г) висмут; д) кальций;
 - е) титан; ж) кислород; з) фтор; и) хлор?
- 201. Сколько свободных f-орбиталей содержат атомы элементов с порядковыми номерами 57, 68 и 82? Пользуясь правилом Хунда, распределите электроны по орбиталям.
- 202. Исходя из электронного строения атомов фтора и хлора объясните сходство и различие свойств этих элементов.
 - 203. Пользуясь правилом Клечковского напишите электронные формулы атомов следующих элементов:
 - а) марганца; б) хрома; в) циркония; г) гафния.
- 204. Для атома кремния возможны два различных электронных состояния: $3s^23p^2$ и $3s^13p^3$. Как называются эти состояния?
- 205. Пользуясь правилом Хунда, распределите электроны по орбиталям, отвечающим невозбужденному состоянию атомов:
 - а) фосфора; б) углерода; в) марганца;

- г) кислорода; д) железа.
- 206. Пользуясь правилом Хунда, распределите электроны по орбиталям, отвечающим возбужденному состоянию атомов:
 - а) бора; б) серы; в) хлора.
 - 207. Атомы каких элементов имеют следующее строение внешнего и предвнешнего электронного уровня:
 - a) $2s^22p^63s^23p^3$; 6) $3s^23p^64s^2$; B) $3s^23p^64s^23d^5$; 7) $4s^24p^65s^04d^{10}$?
 - 208. Атомы каких элементов имеют электронную конфигурацию:
 - a) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$; 6) $1s^22s^22p^63s^1$;
 - B) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^5$?
- 209. Электронные конфигурации атомов углерода $1s^22s^12p^3$ и скандия $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^1$. Какое состояние атомов (основное или возбужденное) они характеризуют?
 - 210. В какой из приведенной электронной конфигурации нарушено правило Хунда?



2.2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Пример 35. Какую высшую и низшую степень окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Peшение. Высшую степень окисления элемента определяет номер группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьми электронной оболочки (ns^2np^6).

Данные элементы находятся соответственно в главных подгруппах V, VI, VII-групп и имеют структуру внешнего энергетического уровня s^2p^3 , s^2p^4 , s^2p^5 . Следовательно, степени окисления мышьяка, селена, брома в соединениях таковы:

$$As + 5$$
 (высшая), -3 (низшая) --- As_2O_5 , AsH_3 ; $Se + 6$ (высшая), -2 (низшая) --- SeO_3 , Na_2Se ; $Br + 7$ (высшая), -1 (низшая) --- $KBrO_4$, KBr .

Пример 36. У какого из элементов четвертого периода марганца или брома сильнее выражены металлические свойства?

Решение. Электронные формулы данных элементов:

Марганец – d-элемент VII-группы побочной подгруппы, а бром – p-элемент VII-группы главной подгруппы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца два электрона, а у атома брома – семь.

Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, а следовательно, тенденцией терять эти электроны. Они обладают только восстановительными свойствами и не образуют отрицательных ионов. Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают определенным сродством к электрону, а следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и образуют отрицательные ионы. Таким образом, марганец, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые восстановительные свойства более свойственны окислительные функции. Следовательно, металлические свойства более выражены у марганца.

Задачи

- 211. Дайте современную формулировку периодического закона. Чем она отличается от той, которая была дана Д.И. Менделеевым?
- 212. Открытие каких трех элементов было триумфом периодического закона? Как точно совпали свойства этих элементов и их простейших соединений со свойствами, предсказанными Д.И. Менделеевым?

- 213. Покажите, как периодический закон иллюстрирует и подтверждает один из всеобщих законов развития природы – закон перехода количества в качество.
 - 214. Как учение о строении атома объясняет периодичность в изменении свойств химических элементов?
- 215. Какой физический смысл имеет порядковый номер и почему химические свойства элемента в конечном счете определяются зарядом ядра его атома?
- 216. Объясните три случая (укажите их) отклонения от последовательности расположения элементов в периодической системе по возрастанию их атомных масс?
- 217. Какова структура периодической системы? Периоды, группы и подгруппы. Физический смысл номера периода и группы.
 - 218. В каких случаях емкость заполнения энергетического уровня и число элементов в периоде:
 - а) совпадают; б) не совпадают?
- Объясните причину.
- 219. Значениям какого квантового числа отвечают номера периодов? Приведите определение периода, исходя из учения о строении атома?
- 220. Какие периоды периодической системы называют малыми, а какие большими? Чем определяется число элементов в каждом из них?
- 221. Укажите валентные энергетические подуровни в приведенных электронных формулах нейтральных атомов:
 - a) $[KL]3s^23p^1$; б) $[K]2s^22p^5$; в) [KLM]4s² 4p³; г) [KL]4s²3d⁸.
- 222. Где в периодической системе находятся благородные газы? Почему раньше они составляли нулевую группу и как их называли?
- 223. Почему водород помещают в I и VII группу периодической системы? Какое обоснование можно дать тому и другому варианту?
- 224. Как изменяются свойства элементов главных подгрупп по периодам и группам? Что является причиной этих изменений?
- 225. Какое место в периодической системе занимают два элемента, один из которых характеризуется наибольшим значением ионизационного потенциала и электроотрицательности, а другой – наименьшими значениями этих величин?
- 226. В атомах каких элементов осуществляется так называемый "провал" электронов? Объясните причину этого эффекта.
- 227. При нормальных условиях только 11 химических элементов в свободном виде являются газами и 2 элемента в свободном виде жидкостями. Укажите символы и названия этих элементов.
 - 228. Конфигурация валентных электронов в атомах двух элементов выражается формулами:

 - a) 3s²3p² и 4s²3d²;
 б) 4s²3d³ и 4s²3d¹⁰4p³.

В каких периодах и группах находятся эти элементы? Должны ли они отличаться по своим свойствам, имея одинаковое число валентных электронов?

- 229. Зная число элементов в каждом периоде, определите место элемента в периодической системе и основные химические свойства по порядковому номеру: 35, 42 и 56.
- 230. Вопреки собственной формулировке Д.И. Менделеев поставил в системе теллур перед иодом, а кобальт перед никелем. Объясните это.
- 231. Чем можно объяснить общую тенденцию уменьшение атомных радиусов с увеличением порядкового номера в периоде и увеличение атомных радиусов с увеличением порядкового номера в группе?
- 232. На каком основании хром и сера находятся в одной группе периодической системы? Почему их помещают в разных подгруппах?
- 233. На каком основании фосфор и ванадий находятся в одной группе периодической системы? Почему их помещают в разных подгруппах?
 - 234. Какой ряд элементов расположен по мере уменьшения их атомных радиусов:
 - a) Na, Mg, Al, Si; б) C, N, O, F;
 - в) O, S, Sc, Fe; г) I, Br, Cl, F?
 - 235. В чем сходство и различие атомов:
 - а) F и Cl; б) N и Р?
 - 236. Как изменяется способность металлов отдавать электроны в ряду: $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$?
 - 237. В ядре изотопа элемента ¹⁰⁴Х содержится 58 нейтронов. Каков порядковый номер этого элемента?
 - 238. Чему равно число нейтронов в ядре изотопа ¹²²Sn?
 - 239. Распределите электроны по энергетическим уровням для атома брома.
 - 240. Сколько полностью заполненных энергетических уровней содержит ион Na⁺?

2.3. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ. РАДИОАКТИВНОСТЬ

Радиоактивностью называют самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер.

Периодом полураспада ($\tau_{1/2}$) называется время, за которое распадается половина исходного количества радиоактивного изотопа. В течение первого периода полураспада распадается 1/2 часть от первоначального числа ядер изотопа N_0 и остается 1/2 $N_0 = 2^{-1} N_0$ ядер. В течение второго периода распадается половина от $2^{-1} N_0$ и остается $1/2 \cdot 2^{-1} N_0 = 2^2 N_0$ ядер и т.д. В конце n-го периода полураспада остается $2^{-n} N_0$ ядер исходного изотопа. Аналогичное выражение справедливо для массы (m) не распавшегося изотопа: $m = 2^{-n} m_0$, где m_0 – исходная масса изотопа.

Пример 37. Период полураспада некоторого радиоактивного изотопа равен 3 часам. Какая масса его останется не распавшейся через 18 часов, если первоначальная масса изотопа составляла 200 г?

Решение. За время хранения радиоактивного изотопа прошло 18/3 = 6 периодов полураспада (n = 6). Отсюда масса не распавшегося изотопа, оставшаяся после 18 часов хранения, равна

$$m = 2^{-n} m_0 = 2^{-6} \cdot 200 = 200/64 = 3{,}125 \text{ }\Gamma.$$

К основным видам радиоактивного распада относятся α -распад, β^- - и β^+ -распад, электронный захват и спонтанное деление. Часто эти виды радиоактивного распада сопровождаются испусканием γ -лучей, т.е. жесткого (с малой длиной волны) электромагнитного излучения.

 α -распад. α -частица — ядро атома гелия 4_2 Не. При испускании α -частицы ядро теряет два протона и два нейтрона, следовательно, заряд ядра уменьшается на 2, а массовое число на 4. Дочернее ядро принадлежит элементу, смещенному в периодической системе на две клетки влево по отношению к материнскому элементу:

$$_{Z}^{A} \ni \rightarrow _{2}^{4} \alpha + _{Z-2}^{A-4} \ni$$
.

 β^- -распаду предшествует процесс, протекающий в ядре:

$${}_{0}^{1}n \rightarrow {}_{-1}^{0}e^{-} + {}_{1}^{1}p$$
.

Таким образом, при испускании электрона заряд ядра увеличивается на единицу, а массовое число не изменяется. Дочернее ядро – изобар исходного – принадлежит элементу, смещенному на одну клетку вправо в периодической системе от места материнского элемента:

$${}_{Z}^{A} \ni \to {}_{-1}^{0} e^{-} + {}_{Z+1}^{A} \ni .$$

Позитронный распад. β^+ -частица — позитрон (e^+) — обладает массой электрона и зарядом, равным заряду электрона, но противоположным по знаку. Позитронному распаду предшествует ядерный процесс:

$${}_{1}^{1}p \rightarrow {}_{0}^{1}n + {}_{1}^{0}e^{+}$$
.

Число протонов в ядре при позитронном распаде уменьшается на единицу, а массовое число не изменяется. Образующееся ядро — изобар исходного ядра — принадлежит элементу, смещенному от материнского элемента на одну клетку влево в периодической системе:

$$_{Z}^{A}\Theta \rightarrow _{1}^{0}e^{-}+_{Z-1}^{A}\Theta$$
.

Электронный захвате. При захвате ядром электрона с ближайшего к ядру К-слоя в ядре уменьшается число протонов вследствие протекания процесса:

$${}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e^{-} = {}^{1}_{0}n$$
.

Заряд ядра уменьшается на единицу, а массовое число остается прежним. Дочернее ядро принадлежит элементу (изобару исходного элемента), смещенному по отношению к материнскому на одну клетку влево в периодической системе элементов:

$${}_{7}^{A} \ni + {}_{1}^{0} e \rightarrow {}_{7}{}_{1}^{A} \ni + h v.$$

При переходе периферийных электронов на освободившееся в К-слое место выделяется энергия в виде кванта рентгеновского излучения.

Пример 38. Закончите уравнения реакции радиоактивного распада:

a)
$$^{232}_{90}$$
Th $\xrightarrow{\alpha}$; 6) $^{239}_{93}$ Np $\xrightarrow{\beta^-}$;

B)
$$^{55}_{27}\text{Co} \xrightarrow{\beta^+}$$
; Γ) $^{40}_{19}\text{K} \xrightarrow{\text{K--3axbat}}$.

Решение.

a)
$$^{232}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{223}_{88}\text{Ra}$$
; 6) $^{239}_{93}\text{Np} \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ^{239}_{94}\text{Pu}$;

в)
$${}^{55}_{27}\text{Co} \longrightarrow {}^0_1 e^+ + {}^{55}_{26}\text{Fe} \; ; \qquad \Gamma) \; {}^{40}_{19}\text{K} + {}^0_{-1} e^- \longrightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar} + h \nu \; .$$

Уравнения ядерных реакций (в том числе и реакций радиоактивного распада) должны удовлетворять *прави*лу равенства сумм индексов:

- а) сумма массовых чисел частиц, вступающих в реакцию, равна сумме массовых чисел частиц-продуктов реакции; при этом массы электронов, позитронов и фотонов не учитываются;
 - б) суммы зарядов частиц, вступающих в реакцию и частиц-продуктов реакции, равны между собой.

Пример 39. Изотоп углерода ¹¹С образуется при бомбардировке протонами ядер атомов ¹⁴N. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

Решение. При ядерных реакциях происходит изменение состава ядер атомов химических элементов. С их помощью можно из атомов одних элементов получить атомы других элементов. Превращения атомных ядер записывают в виде уравнений ядерных реакций. При этом сумма массовых чисел и алгебраические суммы зарядов частиц в левой и правой частях равенства должны быть равны

$${}_{7}^{14}N + {}_{1}^{1}H \rightarrow {}_{6}^{11}C + {}_{2}^{4}He$$
.

Сокращенная форма записи: 14 N(p, α) 11 C. В скобках на первом месте пишут бомбардирующую частицу, а на втором, через запятую – частицу, образующуюся при данном процессе. В сокращенных уравнениях частицы $_{2}^{4}$ He, $_{1}^{1}$ H, $_{1}^{2}$ D, $_{0}^{1}$ n обозначают соответственно α , p, d, n.

Задачи

- 241. Какие реакции называются ядерными? Чем они отличаются от химических? Кем и когда была впервые осуществлена ядерная реакция?
- 242. Природный водород состоит из двух изотопов протия и дейтерия с массовыми долями 99,98 % и 0,02 %, соответственно. Вычислите атомную массу водорода.
- 243 . Определите атомную массу кислорода, состоящего из изотопов: 6 O, 17 O, 18 O с массовыми долями 99,76 %, 0,04 %, 0,20 %, соответственно.
- 244. Назовите три изотопа водорода. Укажите состав их ядер. Что такое тяжелая вода? Как она получается и каковы ее свойства?
- 245. В чем проявляется ограниченность закона сохранения массы? Какой закон применим без нарушений к ядерным реакциям?
- 246 . Природный кремний состоит из трех изотопов: 28 Si, 29 , 30 Si с массовыми долями процентов 0,923; 0,047; 0,030, соответственно. Вычислите атомную массу природного кремния.
- 247. Природный хлор состоит из двух изотопов: ³⁵Cl и ³⁷Cl. Относительная атомная масса хлора равна 35,5. Определите содержание изотопов хлора в массовых долях процента. 248. Определите атомную массу бора, состоящего из изотопов 10 B и 11 B с массовыми долями 19,6 % и 80,4
- %, соответственно.
- 249. Что такое изотопы и изобары? Чем объясняется, что у большинства элементов атомные массы выражаются дробными числами?
- 250. Вычислите массовые доли изотопов 79 Вг и 81 Вг в броме, атомная масса которого равна 79,12. 251. Природный неон состоит из изотопов: 20 Ne и 22 Ne с массовыми долями 90 % и 10 %, соответственно. Вычислите атомную массу неона.
- 252. При бомбардировке ядер атомов бора ${}^{10}_{5}$ В нейтронами был получен изотоп лития ${}^{7}_{3}$ Li. Определите промежуточное ядро и выброшенную частицу. Напишите уравнение реакции.
- 253. В результате бомбардировки изотопа неона $^{21}_{10} \mathrm{Ne}$ некоторыми частицами образуется фтор и α частица. Определите бомбардирующую частицу.
- 254. При действии α-частиц на ²⁴Мg образуется неустойчивый изотоп другого элемента и электрон. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите ее в сокращенной форме.
 - 255. Исходя из сокращенных уравнений ядерных реакций напишите их полные уравнения:
 - a) $^{63}_{29}$ Cu (p, n) $^{63}_{30}$ Zn ; б) $^{98}_{42}$ Mo (n, e-) $^{99}_{43}$ Tc ; в) 27 Al (p, α) 24 Mg; r) 59 Co (n, α) 56 Mn; α) 253 Es (α , n) 256 Md; e) 242 Cm (α , 2n) 244 Cf.
 - 256. При бомбардировке протонами ядер:
 - а) изотопа $^{21}_{10}$ Ne образуются α -частицы;
 - б) изотопа $_{20}^{63}$ Cu нейтроны. Какие изотопы и каких элементов при этом образовались?
 - 257. Сколько α -частиц теряет ядро атома радона, если в результате образуется изотоп свинца $^{214}_{32}$ Pb ?
 - 258. Какие элементы образуются при α -распаде ядер атомов: ${}^{11}_{5}$ B; ${}^{28}_{14}$ Si; ${}^{214}_{84}$ Po?
 - 259. Какие элементы образуются при β -распаде ядер атомов: ${}^{234}_{90}$ Th; ${}^{214}_{82}$ Pb; ${}^{210}_{83}$ Bi?

260. Радиоактивный йод 131 I имеет период полураспада, равный 8 дням. Если взять 100 мг этого изотопа, то сколько его останется через 16 дней.

3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Описание химической связи в любой молекуле есть по существу описание распределения в ней электронной плотности. Основным типом химической связи является ковалентная.

Ковалентная связь — химическая связь между двумя атомами, осуществляемая общей для этих атомов парой электронов, перекрыванием электронных облаков взаимодействующих атомов.

В зависимости от природы взаимодействующих атомов электронная пара, область максимального перекрывания электронных облаков может одинаково принадлежать взаимодействующим частицам или смещаться в ту или другую сторону.

Для оценки способности атома данного элемента смещать электронную плотность, осуществляющую связь, пользуются значением *омносимельной электроотрицательности* (χ). Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее притягивает он обобществленные электроны. Иными словами, при образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому и в тем большей степени, чем больше разность электроотрицательностей ($\Delta \chi$) взаимодействующих атомов. Поэтому с ростом $\Delta \chi$ степень ионности связи возрастает.

Значения электроотрицательности атомов некоторых элементов приведены в табл. 2.

Н 2,2 Li Be В C N O F 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 Si P S C1 Na Mg A1 0,9 2,1 2,5 1,2 1,5 1,8 3,0 K Ca Ge Se Ga As Br 0,8 1,0 1,6 2,0 2,0 2,4 2,9 Rb Sr In Sn Sb Te I 0,8 1,0 1,7 1,8 1,9 2,1 2,5

2. Относительная электроотрицательность атомов

Пример 40. Вычислите разность относительных электроотрицательностей атомов для связей H-O и O-Э в соединениях Э(OH)₂, где Э – Mg, Ca или Sr, и определите:

- а) какая из связей Н-О или О-Э характеризуется в каждой молекуле большей степенью ионности;
- б) каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе?

Решение. По данным табл. 2 вычисляем разность электроотрицательностей для связей О-Э:

$$\begin{split} \Delta\chi_{Mg\text{-O}} = 3, & 5-1, 2=2,3; \quad \Delta\chi_{Ca\text{-O}} = 3, 5-1, 0=2,5; \\ \Delta\chi_{Sr\text{-O}} = 3, & 5-1, 0=2,5. \end{split}$$

Разность электроотрицательностей для связи Н-О составляет 1,4.

Таким образом:

- а) во всех рассмотренных молекулах связь Э-О более полярна, т.е. характеризуется большей степенью ионности;
- б) диссоциация на ионы в водных растворах будет осуществляться по наиболее ионной связи в соответствии со схемой:

$$\Im(OH)_2 = \Im^{2+} + 2OH^-$$
.

Следовательно, все рассматриваемые соединения будут диссоциировать по типу гидроксидов.

При образовании полярной ковалентной связи происходит смещение общего электронного облака от менее к более электроотрицательному атому. В результате один из атомов приобретает избыточный отрицательный заряд, а другой — такой же по абсолютной величине избыточный положительный заряд. Систему из двух равных по абсолютной величине и противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга, называют электрическим диполем.

Напряженность поля, создаваемая диполем, пропорциональна электрическому дипольному моменту диполя, представляющему собой произведение абсолютного значения заряда электрона q (1,60·10⁻¹⁹ Kл) на расстояние l между центрами положительного и отрицательного зарядов в диполе (длиной диполя):

$$\mu = ql$$
.

Величина µ молекулы служит количественной мерой ее полярности и измеряется в Дебаях (D):

$$1D = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл·м}.$$

 Π р и м е р 41. Длина диполя молекулы HCl равна $0,22\cdot10^{-8}$ см. Вычислите электрический момент диполя.

Решение.

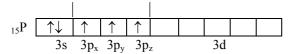
$$q = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Kл}; \quad l = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ м};$$

$$\mu = ql = 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 2,2 \cdot 10^{-11} = 3,52 \cdot 10^{-30} \text{ Kл·м} =$$

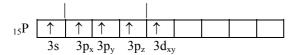
$$= 3,52 \cdot 10^{-30}/(3,33 \cdot 10^{-30}) = 1,06 \text{ D}.$$

Пример 42. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами (спинвалентность), может проявлять фосфор в нормальном и возбужденном (*) состояниях?

Решение. Распределение электронов внешнего энергетического уровня фосфора $3s^23p^3$ (учитывая правило Хунда, $3s^23p_x3p_y3p_z$) по квантовым ячейкам имеет вид



Атомы фосфора имеют свободные d-орбитали, поэтому возможен переход одного 3s-электрона в 3d-состояние:



Отсюда валентность (спинвалентность) фосфора в нормальном состоянии равна трем, а в возбужденном – пяти.

П р и м е р 43. Что такое гибридизация валентных орбиталей? Какое строение имеют молекулы типа AB_n , если связь в них образуется за счет sp-, sp²-, sp³-гибридных орбиталей атома A?

Решение. Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании ковалентных связей не только "чистых" АО, но и "смешанных", так называемых гибридных, АО. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали (облака) новой одинаковой формы и одинаковой энергии. Число гибридных орбиталей (q) равно числу исходных. Ответ на поставленный вопрос отражен в табл. 3.

3. Гибридизация орбиталей и пространственная конфигурация молекул

| Тип молекулы | Исходные орбитали атома А | Тип гибриди- зации | Число гибридных орбиталей атома А | Пространственная конфигурация молекулы |
|-----------------|---------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--|
| AB_2 | s + p | sp | 2 | Линейная |
| AB_3 | s + p + p | sp^2 | 3 | Треугольная |
| AB_4 | s + p + p + p | sp^3 | 4 | Тетраэдрическая |

Если в гибридизации участвуют одна s- и одна p-орбитали (sp-гибридизация), то образуются две равноценные sp-орбитали; из одной s- и двух p-орбиталей (sp 2 -гибридизация) образуются три sp 2 -орбитали и т.д.

Гибридные облака, соответствующие данному типу гибридизации, располагаются в атоме так, чтобы взаимодействие между электронами было минимальным, т.е. как можно дальше друг от друга. Поэтому при spгибридизации электронные облака ориентируются в противоположных направлениях, при sp²-гибридизации – в направлениях, лежащих в одной плоскости и составляющих друг с другом углы в 120° (т.е. в направлениях к вершинам правильного треугольника), при sp³-гибридизации – к вершинам тетраэдра (угол между этими направлениями составляет 109°28'.

Задачи

261. Какую химическую связь называют ковалентной? Опишите ее основные свойства.

- 262. Почему при образовании ковалентной связи расстояние между атомами строго определенно? Как оно называется?
 - 263. Что называется кратностью связи? Как влияет увеличение кратности связи на ее длину и энергию?
 - 264. Определите ковалентность и степень окисления:
 - а) углерода в молекулах C_2H_6 , C_2H_5OH , CH_3COOH , CH_3Cl ;
 - б) хлора в молекулах NaCl, NaClO₃, NaClO₄, Ca(ClO)₂;
 - в) серы в молекулах Na₂S₂O₃, Na₂S, Na₂SO₄.
 - 265. Какая из связей Ca H, C Cl, Br Cl является наиболее полярной и почему (табл. 2)?
- 266. Объясните, почему максимальная ковалентность фосфора может быть равной 5, а у азота такое валентное состояние отсутствует?
- 267. Пользуясь значениями относительных электроотрицательностей (табл. 2), определите степень ионности связи в молекулах:
 - a) CH₄, CCl₄, CO₂; б) NH₃, NO, Mg₃N₂; в) LiCl, LiI, Li₂O;
 - г) HF, HCl, HBr; д) SO₂, SeO₂, TeO₂; e) CO₂, SiO₂, SnO₂.
 - 268. Какой тип гибридизации электронных облаков в молекулах:
 - a) BCl₃; б) CaCl₂; в) GeCl₄;
 - г) SiCl₄; д) ZnI₂; e) BeH₂?

Какую пространственную конфигурацию имеют эти молекулы?

- 269. Какая из связей K-S, H-S, Br-S, C-S наиболее полярна и почему (табл. 2)?
- 270. В сторону какого атома смещается электронная плотность в молекулах H₂O, NaH, HI, CH₄?
- 271. Какую ковалентную связь называют полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи?
- 272. Какую химическую связь называют водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему плавиковая кислота и вода, имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?
- 273. Какие кристаллические структуры называют ионными, атомными, молекулярными и металлическими? Кристаллы каких веществ: алмаз, хлорид натрия, диоксид углерода, цинк имеют указанные структуры?
- 274. Какую химическую связь называют ионной? Каков механизм ее образования? Какие свойства ионной связи отличают ее от ковалентной? Приведите примеры типичных ионных соединений.
 - 275. Какую химическую связь называют дативной? Каков механизм ее образования? Приведите пример.
- 276. Какие силы молекулярного взаимодействия называют ориентационными, индукционными и дисперсионными? Когда возникают эти силы и какова их природа?
- 277. В ряду галогеноводородов HCl, HBr, HI электрические моменты диполей молекул равны $3.5 \cdot 10^{-30}$, $2.6 \cdot 10^{-30}$, $1.4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, соответственно. Как изменяется характер химической связи в этих молекулах?
- 278. Какое состояние электрона, атомных орбиталей или атомов в целом называют валентным? Сколько валентных состояний возможно для атомов кислорода и серы, фтора и хлора?
- 279. Какой способ образования ковалентной связи называют донорно-акцепторным? Какие химические связи имеются в ионах NH_4^+ и BF_4^- ? Укажите донор и акцептор.
- 280. Электрический момент диполя молекул сероводорода и диоксида серы равны $3,1\cdot 10^{-30}$ и $2,0\cdot 10^{-30}$ Кл·м. Какая из этих молекул более полярна?
- 281. Электрический момент диполя молекул метана, аммиака, воды и хлороводорода равны 0; $4.7 \cdot 10^{-30}$; $6.1 \cdot 10^{-30}$; $3.5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Какая из этих молекул более полярна?
- 282. Почему молекула диоксида углерода неполярна, хотя связь углерод кислород имеет электрический момент диполя $0.37\cdot10^{-30}$ Кл·м?
- 283. Каково взаимное расположение электронных облаков при $\rm sp^2$ -гибридизации? Приведите примеры. Какова пространственная структура этих молекул?
- 284. Энергия связи в молекулах этилена и ацетилена равна 383,2 и 433,7 кДж/моль, соответственно. В какой молекуле связь наиболее прочная?
 - 285. В чем причина различной пространственной структуры молекул хлорида бора и аммиака?
 - 286. В каком из перечисленных веществ более выражен ионный характер связи: CCl₄, SiO₂, CaBr₂, NH₃?
 - 287. Как изменяется прочность C-C связи в ряду: этан \rightarrow этилен \rightarrow этин?
 - 288. Какова степень окисления азота в соединении (NH₄)₂SO₄?
 - 289. Как изменяется число π -связей в ряду: $C_2H_6 \rightarrow CO_2 \rightarrow SO_3$?
 - 290. Докажите, что азот в соединениях может быть только 4-валентным.

4. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОНЫ ТЕРМОХИМИИ

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют *термодинамикой*. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, перестройка электронных структур взаимодействующих частиц. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют *термохимией*. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют экзотермическими, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, — эндотермическими. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление, более общего закона природы — закона сохранения материи. Теплота Q поглощается системой, идет на изменение ее внутренней энергии Δ U и на совершение работы A:

$$Q = \Delta U + A. \tag{4.1.1}$$

Внутренняя энергия системы U – это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т.д. Внутренняя энергия – полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии U веществ определить невозможно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

где ΔU — изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния U_1 в конечное U_2 . Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$. Если $U_2 < U_1$, то $\Delta U < 0$.

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях A — это работа против внешнего давления, т.е. в первом приближении

$$A = P \Delta V$$

где ΔV – изменение объема системы $(V_2 - V_1)$.

Так как большинство химических реакций протекает при постоянном давлении и постоянной температуре, то для изобарно-изотермического процесса (P = const, T = const) теплота:

$$Q_{\rm p} = \Delta U + P \, \Delta V;$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1); \quad Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Сумму U + PV обозначим через H, тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$
.

Величину H называют энтальпией. Таким образом, теплота при P = const и T = const приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения):

$$Q_{\rm p} = \Delta H$$
.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее изменение (ΔH) определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе (V = const; T = const), при котором ΔV = 0, равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U$$
.

Теплоты химических процессов, протекающих при P, T = const и V, T = const, называются тепловыми эффектами.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических реакциях энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$). В дальнейшем тепловые эффекты выражаются через ΔH .

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса (1840): тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

В термохимических расчетах применяют чаще *следствие из закона Гесса*: тепловой эффект реакции ($\Delta H_{x,p}$) равен сумме энтальпий образования $\Delta H_{\text{обр}}$ продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{x,p} = \sum \Delta H_{\text{ofp}}^{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{ofp}}^{\text{nex}}.$$
 (4.1.2)

 Π р и м е р 44. Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода ($\Delta H^0 = -393,5$ кДж/моль) и термохимического уравнения реакции:

$$C_{(\Gamma pa \phi \mu r)} + 2N_2O_{(\Gamma)} = CO_{2(\Gamma)} + 2N_{2(\Gamma)}; \quad \Delta H^0 = -557,5 \text{ кДж}$$

вычислите энтальпию образования $N_2O_{(r)}$.

Решение. Обозначив искомую величину через x, запишем термохимическое уравнение реакции образования N_2O из простых веществ:

1) $N_{2(r)} + \frac{1}{2} O_{2(r)} = N_2 O_{(r)}; \quad \Delta H_1^0 = x \, \kappa \text{Дж}.$

Запишем также термохимическое уравнение реакции образования $CO_{2(r)}$ из простых веществ:

2) $C_{(\text{графит})} + O_{2(r)} = CO_{2(r)}; \quad \Delta H_2^0 = -393.5 \text{ кДж.}$

Из уравнений реакций (1) и (2) можно получить исходное уравнение реакции. Для этого умножим уравнение (1) на два и вычтем найденное уравнение из уравнения (2). Имеем:

3) $C_{(\text{графит})} + 2N_2O_{(\text{г})} = CO_{2(\text{г})} + 2N_{2(\text{г})}; \quad \Delta H^0 = (-393, 5-2x) \ кДж.$

Сравнивая уравнения исходное и (3), находим: -393.5 - 2x = -557.5. Отсюда x = 82.0 кДж/моль.

Пример 45. Пользуясь данными табл. 4, вычислите ΔH^0 реакции:

$$2Mg_{(\kappa)} + CO_{2(\Gamma)} = 2MgO_{(\kappa)} + C_{(\Gamma pa\phi \mu T)}$$

Pешение. Стандартные энтальпии образования $CO_{2(r)}$ и $MgO_{(\kappa)}$ равны соответственно -393.5 и -601.8 кДж/моль (стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю). ΔH^0 реакции находим по уравнению (4.1.2)

$$\Delta H^0 = 2\Delta H^0_{Mg0} - \Delta H^0_{CO2} = 2 (-601.8) + 393.5 = -810.1 \text{ кДж.}$$

П р и м е р 46. Рассчитайте теплоту сгорания метана и количество теплоты, которое выделится при сгорании 100 дм³ этого вещества.

Решение. Под теплотой сгорания вещества подразумевают тепловой эффект реакции окисления одного моля этого соединения. В случае органического соединения продуктами окисления обычно бывают $CO_{2(r)}$ и $H_2O_{(r)}$.

Реакцию сгорания метана можно представить уравнением

1)
$$CH_{4(r)} + 2O_{2(r)} = CO_{2(r)} + 2H_2O_{(r)}$$
.

Используя следствие закона Гесса и стандартные энтальпии образования веществ (табл. 4), определяем изменение энтальпии при протекании реакций:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{\rm CO_2(rr} + 2\Delta H^0_{\rm H_2O(r)} - \Delta H^0_{\rm CH_4(r)}$$

или $\Delta H^0 = -393.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -802.2$ кДж.

 $\Delta H^0 = -Q$, следовательно, при сгорании одного моля CH₄ выделяется 802,2 кДж теплоты

$$\nu$$
(CH₄) = 100 дм³/22.4 дм³ = 4.46 моль.

Количество теплоты при сгорании 4,46 моль составит 4,46.802,2 = 13577,8 кДж.

Пример 47. Рассчитайте энтальпию образования: а) ацетилена, если при сгорании 1 моль его выделяется 1300 кДж тепла; б) этилена, если при сгорании 2 моль его выделилось 2822 кДж тепла.

а) Из условия задачи следует, что изменение энтальпии (ΔH^0) в реакции сгорания равно 1300 кДж. Запишем термохимическое уравнение реакции горения ацетилена:

$$C_2H_{2(r)} + 5/2O_{2(r)} = 2CO_{2(r)} + H_2O_{(ж)};$$
 $\Delta H^0 = -1300$ кДж.

Отсюда можно записать:

$$\Delta H^0 = 2\Delta H^0 (\text{CO}_2) + \Delta H^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0 (\text{C}_2\text{H}_2) = -1300 \text{ кДж};$$

$$\Delta H^0 (\text{C}_2\text{H}_2) = 2\Delta H^0 (\text{CO}_2) + \Delta H^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0 =$$

$$= 2\Delta H^0 (\text{CO}_2) + \Delta H^0 (\text{H}_2\text{O}) + 1300.$$

Пользуясь данными табл. 4, находим

$$\Delta H^0(C_2H_{2(\Gamma)}) = 228 \text{ кДж/моль}.$$

б) Запишем термохимическое уравнение реакции горения 2 моль этилена:

$$2C_2H_{4(r)} + 6O_{2(r)} = 4CO_{2(r)} + 4H_2O_{(ж)}; \quad \Delta H^0 = -2822$$
 кДж.

Отсюда можно записать:

$$\Delta H^0 = 4\Delta H^0(\text{CO}_2) + 4\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_4) = -2822 \text{ кДж};$$

$$\Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_4) = (4\Delta H^0(\text{CO}_2) + 4\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0)/2 =$$

$$= (4\Delta H^0(\text{CO}_2) + 4\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) + 2822)/2.$$

Пользуясь данными табл. 4, находим

$$\Delta H^0(C_2H_{4(\Gamma)}) = 53 \text{ кДж/моль.}$$

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением, но и поглощением теплоты.

Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре проходит с поглощением теплоты. Здесь проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации), к уменьшению H; с другой стороны, система стремится к беспорядку (дезагрегации). Первая тенденция растет с понижением, а вторая — с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которая называется энтропией.

Энтропия S, так же как внутренняя энергия U, энтальпия H, объем V и др., является свойством вещества, пропорциональным его количеству. S, U, H, V обладают аддитивными свойствами. Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Она возрастает при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п., уменьшается при конденсации, кристаллизации, полимеризации и т.д. Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S_{\rm x,p} = \Sigma S^0_{\rm mpo,I} - \Sigma S^0_{\rm MCx}. \tag{4.1.3}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1$$
. Если $S_2 > S_1$, то $\Delta S > 0$. Если $S_2 < S_1$, то $\Delta S < 0$.

Так как энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка $\approx T\Delta S$. Энтропия выражается в Дж/(моль·К). Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух составляющих: стремления к упорядочению (H) и стремления к беспорядку ($T\Delta S$). При P = const и T = const общую движущую силу процесса, которую обозначают ΔG , можно найти из соотношения

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1); \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$
 (4.1.4)

Величина G называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса (ΔG), которая зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{\rm x,p} = \sum \Delta G_{\rm ofp}^{\rm npoq} - \sum \Delta G_{\rm ofp}^{\rm nex}. \tag{4.1.5}$$

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала, в частности, в сторону уменьшения ΔG . Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим; если $\Delta G > 0$ – процесс самопроизвольно

проходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T \Delta S$.

Из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ видно, что самопроизвольно могут протекать процессы, для которых $\Delta H > 0$ (эндотермические). Это возможно, когда $\Delta S > 0$, $|T\Delta S| > |\Delta H|$, и тогда $\Delta G < 0$. С другой стороны, экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $\Delta S < 0$ окажется, что $\Delta G > 0$.

ческие реакции ($\Delta H < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $\Delta S < 0$ окажется, что $\Delta G > 0$. Значения стандартных энтальпий образования ΔH^0 , энтропии S^0 и энергия Гиббса ΔG^0 некоторых веществ при 298 К (25 °C) и давлении 1 атм = 101 325 Па = 760 мм рт. ст. представлены в табл. 4.

4. Значения ΔH^0 , S^0 , ΔG^0

| Вещество | $\Delta H^0,$ кДж/моль | S ⁰ ·10 ³ , Дж/моль·К | $\Delta G^0,$ кДж/моль |
|-------------------------------------|------------------------|--|---------------------------|
| $\mathrm{Al}_{(\kappa\mathrm{p})}$ | 0 | 28,33 | 0 |
| $Al_2O_{3(\kappa p)}$ | -1675,69 | 50,92 | -1582,27 |
| BaCO _{3(kp)} | -1210,85 | 112,13 | -1132,77 |
| BaO _(kp) | -553,54 | 70,29 | -525,84 |
| $\mathrm{BeO}_{(\kappa\mathrm{p})}$ | -598,73 | 14,14 | -596,54 |
| С _(алмаз) | 1,83 | 2,37 | 2,83 |
| $C_{(графит)}$ | 0 | 5,74 | 0 |
| $CaCO_{3(\kappa p)}$ | -1206,83 | 91,71 | -1128,35 |
| CaO _(kp) | -635,09 | 38,07 | -603,46 |
| $\mathrm{CH}_{4(\Gamma)}$ | -74,85 | 186,27 | -50,85 |
| $C_2H_{2(\Gamma)}$ | 226,75 | 200,82 | 209,21 |
| $C_2H_{4(\Gamma)}$ | 52,30 | 219,45 | 68,14 |
| $C_2H_{6(\Gamma)}$ | -84,67 | 229,49 | -32,93 |
| $C_6H_{6(x)}$ | 49,03 | 173,26 | 124,38 |
| СН 3ОН(ж) | -238,57 | 126,78 | -166,27 |
| $C_2H_5OH_{(\Gamma)}$ | -234,80 | 281,38 | -167,96 |
| $C_6H_5NH_{2(m)}$ | 31,09 | 192,29 | 149,08 |
| $CO_{(r)}$ | -110,53 | 197,55 | -137,15 |
| $CO_{2(r)}$ | -393,51 | 213,66 | -394,37 |
| $\mathrm{CS}_{2(r)}$ | 116,70 | 237,77 | 66,55 |
| $CS_{2(m)}$ | 88,70 | 151,04 | 64,61 |
| $\text{\rm Cl}_{2(r)}$ | 0 | 222,98 | 0 |
| $\operatorname{Cr}_{(\kappa p)}$ | 0 | 23,64 | 0 |
| $Cr_2O_{3(\kappa p)}$ | -1140,56 | 82,17 | -1058,97 |
| $F_{2(\Gamma)}$ | 0 | 202,67 | 0 |
| $Fe_{(\kappa p)}$ | 0 | 27,15 | 0 |
| $FeO_{(\kappa p)}$ | -264,85 | 60,75 | -244,30 |
| $Fe_2O_{3(\kappa p)}$ | -822,16 | 87,45 | -740,34 |
| $\mathrm{Fe_3O_{4(\kappa p)}}$ | -1117,13 | 146,19 | -1014,17 |
| $H_{2(\Gamma)}$ | 0 | 130,52 | 0 |
| $HCl_{(r)}$ | -92,31 | 186,79 | -95,30 |
| $H_2O_{(r)}$ | -241,81 | 188,72 | -228,61 |
| $H_2O_{(\kappa)}$ | -285,83 | 69,95 | -237,23 |
| $H_2S_{(\Gamma)}$ | -20,60 | 205,70 | -33,50 |
| $MgCO_{3(\kappa p)}$ | -1095,85 | 65,10 | -1012,15 |
| | -601,49 | 27,07 | -569,27 |
| ${ m MgO}_{(\kappa p)}$ | -601,49 -45,94 | | · · |
| $NH_{3(r)}$ | · · | 192,66 | -16,48 |
| $NH_4Cl_{(\kappa p)}$ | -314,22 | 95,81 | -203,22 |
| $NO_{(r)}$ | 91,26 | 210,64 | 87,58 |
| $O_{2(r)}$ | 0 | 205,04 | 0 |
| $PbO_{(\kappa p)}$ | -217,61 | 68,70 | -188,20 |

| $PbS_{(\kappa p)}$ | -100,42 | 91,21 | -98,77 |
|---------------------------|---------|--------|---------|
| $PCl_{3(\Gamma)}$ | -287,02 | 311,71 | -267,98 |
| $PCl_{5(\Gamma)}$ | -374,89 | 364,47 | -305,10 |
| $\mathrm{SO}_{2(\Gamma)}$ | -296,90 | 248,07 | -300,21 |
| $TiO_{2(\kappa p)}$ | -944,8 | 50,33 | -889,49 |

Пример 48. В каком состоянии энтропия 1 моль вещества больше: в кристаллическом или в парообразном при той же температуре?

Решение. Энтропия есть мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут находиться лишь в определенных точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объем 1 моль газа гораздо больше, чем объем 1 моль кристаллического вещества; возможность хаотичного движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия 1 моль паров вещества больше энтропии его кристаллов при одинаковой температуре.

П р и м е р 49. Исходя из значений стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (табл. 4) вычислите ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению

$$NH_{3(\Gamma)} + HCl_{(\Gamma)} = NH_4Cl_{(KD)}$$
.

Может ли эта реакция при стандартных условиях протекать самопроизвольно?

Решение. Энергия Гиббса (ΔG^0) является функцией состояния и вычисляется из соотношения (4.1.4). Величины ΔH^0 и ΔS^0 находим из соотношений (4.1.2):

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 - (\Delta H_{\text{NH}_3}^0 + \Delta H_{\text{HCl}}^0) =$$

$$= 314,22 - (-45,94 - 92,31) = -175,97 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0 = S_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 - (S_{\text{NH}_3}^0 + S_{\text{HCl}}^0) = 95,81 - (192,66 + 186,79) = -283,64 \text{ Дж/K};$$

$$\Delta G^0 = -175.97 - 298(-283.64 \cdot 10^{-3}) = -91.45 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G < 0$, то реакция протекает самопроизвольно при стандартных условиях.

Пример 50. Реакция восстановления Fe₂O₃ водородом протекает по уравнению

$$Fe_2O_{3(KD)} + 3H_{2(\Gamma)} = 2Fe_{(KD)} + 3H_2O_{(\Gamma)}; \Delta H = +96,61 \text{ кДж.}$$

Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0.1387 \text{ кДж/(моль·K)}?$ При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Pешение. Вычисляем ΔG реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 96.61 - 298.0.1387 = +55.28 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия).

Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$:

$$\Delta H = T\Delta S$$
; $T = \Delta H / \Delta S = 96,61/0,1387 = 696,5 \text{ K}.$

Следовательно, при температуре $695,5~\mathrm{K}$ начнется реакция восстановления $\mathrm{Fe_2O_3}$. Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

П р и м е р 51. Вычислите $\Delta H^0_{x,p}$, $\Delta S^0_{x,p}$, ΔG_{τ} реакции, протекающей по уравнению

$$Fe_2O_{3(KD)} + 3C_{(FDadyl)} = 2Fe_{(KD)} + 3CO_{(F)}$$

Возможна ли реакция восстановления Fe₂O₃ углеродом при температурах 500 и 1000 К?

Решение. $\Delta H_{x,p}^0$ и $\Delta S_{x,p}^0$ находим из соотношений (4.1.2) и (4.1.3):

$$\Delta H^0_{x,p}$$
 = [3(-110,53) + 2·0] - [-822,16 + 3·0] =
= -331,56 + 822,10 = +490,57 κДж;

$$\Delta S_{xp}^0 = (2.27,15 + 3.197,55) - (87,45 + 3.5,74) = 542,28 \, \text{Дж/K}.$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения (4.1.4):

$$\Delta G_{500} = 490.57 - 500.542,28/1000 = 219.43 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{1000} = 490,57 - 1000.542,28/1000 = -51,71$$
 кДж.

Так как $\Delta G_{500} > 0$, а $\Delta G_{1000} < 0$, то восстановление $\mathrm{Fe_2O_3}$ углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 500 К

Залачи

При решении задач данного раздела использовать значения табл. 4.

- 291. Теплоты растворения сульфата меди ($CuSO_4$) и медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), равны -66,11 кДж и 11,72 кДж, соответственно. Вычислите теплоту гидратации сульфата меди.
- 292. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этана ($C_2H_6(\Gamma)$), в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании этана объемом 1 м 3 (н.у.)?
- 293. Вычислите тепловой эффект реакции горения бензола, которая выражается термохимическим уравнением

$$C_6H_{6(x)} + 7/2O_{2(r)} = 6CO_{2(r)} + 3H_2O_{(r)}$$

- 294. Газообразный этиловый спирт можно получить при взаимодействии этилена и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект.
- 295. Напишите термохимическое уравнение реакции взаимодействия оксида углерода(II) и водорода, в результате которой образуются газообразные метан и вода. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если был получен метан объемом 67,2 дм³ (н.у.)?
- 296. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и HCl. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект. Сколько теплоты выделится, если в реакции был израсходован аммиак объемом 10 дм³ (н.у.)?
- 297. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота(II). Сколько теплоты выделится при этой реакции, если был получен оксид азота(II) объемом 44,8 дм³ (н.у.)?
- 298. Вычислите тепловой эффект реакции горения метилового спирта, которая выражается термохимическим уравнением

$$CH_3OH_{(x)} + 3/2O_{2(r)} = CO_{2(r)} + 2H_2O_{(x)}.$$

- 299. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и газообразный сероуглерод (CS₂). Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.
- 300. На основании значений ΔG^0 различных кислородных соединений щелочных металлов, приведенных в табл. 5, определите образование каких соединений наиболее характерно для различных щелочных металлов.

Чем можно объяснить наблюдаемые закономерности?

Таблица 5

| Элемент | $\Theta_2O_{(\kappa p)}$ | $\Theta_2O_{2(\kappa p)}$ | $\Theta_{2(\kappa p)}$ | ЭО _{3(кр)} |
|---------|--------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------|
| Li | -560 | -564 | -468 | -301 |
| Na | +376 | -439 | -433 | _ |
| K | -322 | -422 | -475 | -380 |
| Rb | -290 | -351 | -439 | -577 |
| Cs | -290 | -332 | -418 | -577 |

- 301. При взаимодействии 1 моля водорода и 1 моля селена поглотилось 77,4 кДж тепла. Вычислите энтальпию образования селеноводорода.
- 302. При взаимодействии 2 молей мышьяка и 3 молей водорода поглотилось 370 кДж тепла. Вычислите энтальпию образования арсина.
- 303. При взаимодействии 1 моля водорода и 1 моля хлора выделилось 184 кДж тепла. Вычислите энтальпию образования хлороводорода.
- 304. При образовании 1 моля воды из простых веществ выделилось 242 кДж тепла. Чему равна энтальпия образования воды?
- 305. При взаимодействии 1 моля азота и 3 молей водорода выделилось 93 кДж тепла. Чему равна энтальпия образования аммиака?
- 306. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении оксида железа(III) металлическим алюминием, если было получено железо массой 335,1 г.
- 307. При сжигании графита образовался диоксид углерода массой 8,86 г и выделилось 79,2 кДж тепла. Вычислите энтальпию образования диоксида углерода.
- 308. При разложении карбоната магния на оксид магния и диоксид углерода поглощается 100,7 кДж тепла. Вычислите энтальпию образования карбоната магния.

- 309. При сгорании жидкого этилового спирта массой 11,5 г выделилось 308,71 кДж тепла. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите энтальпию образования $C_2H_5OH_{(m)}$.
- 310. При восстановлении оксида железа(III) массой 80,0 г алюминием (реакция алюмотермии) выделяется 426,3 кДж тепла. При сгорании металлического алюминия массой 5,4 г выделяется 167,3 кДж тепла. На основании этих данных вычислите энтальпию образования оксида железа(III).
- 311. Вычислите ΔG^0 реакций образования $\mathrm{Ag}\Gamma_{(\mathrm{r})}$ и $\mathrm{Ca}\Gamma_{2(\mathrm{r})}$ из ионов в растворе, использовав термодинамические данные, приведенные в табл. 6.

Таблица 6

| Ионы | ΔH^0 , кДж/моль | S^0 , Дж/моль \cdot К |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| $\mathrm{Ag}^{^{+}}_{\;(\mathrm{p})}$ | 105 | 73 |
| $AgBr_{(\kappa p)}$ | -100 | 107 |
| $\mathrm{AgCl}_{(\kappa\mathrm{p})}$ | -127 | 96 |
| $\mathrm{AgI}_{(\kappa\mathrm{p})}$ | -62 | 115 |
| ${ m AgF}_{(\kappa p)}$ | -205 | 84 |
| Br ⁻ _(p) | -121 | 83 |
| $\operatorname{Ca}^{2+}_{(p)}$ | -543 | -53 |
| CaBr _{2(кр)} | -683 | 130 |
| CaCl _{2(кр)} | -796 | 105 |
| $CaI_{2(\kappa p)}$ | -535 | 142 |
| $CaF_{2(\tau)}$ | -1220 | 69 |
| $C\Gamma_{(p)}$ | -167 | 57 |
| Γ _(p) | -57 | 107 |
| $F^{-}_{(p)}$ | -333 | -14 |

Как изменяется растворимость $Ag\Gamma$ и $Ca\Gamma_2$ в ряду $F^- \to Cl^- \to Br^- \to I^-$? Сопоставьте характер изменения в этом ряду значений $\Delta G^0_{oбp.}$ и ΠP . Величины ΠP для галогенидов серебра в этом ряду имеют следующие значения (кроме фторида серебра) $1,8\cdot 10^{-10}$; $5,3\cdot 10^{-13}$; $8,37\cdot 10^{-17}$, соответственно. Почему для фторида серебра отсутствуют данные по ΠP ?

312. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением:

$$4NH_{3(\Gamma)} + 3O_{2(\Gamma)} = 2N_{2(\Gamma)} + 6H_2O_{(ж)}; \quad \Delta H^0 = -1530,28 \text{ кДж.}$$

Вычислите энтальпию образования аммиака.

- 313. При взаимодействии железа массой 6,3 г с серой выделилось 11,31 кДж тепла. Вычислите энтальпию образования сульфида железа(II).
- 314. При сгорании ацетилена объемом 1 дм³ (н.у.) выделяется 56,053 кДж тепла. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите энтальпию образования газообразного ацетилена.
 - 315. Вычислите энтальпию образования NO(г), исходя из следующих термохимических уравнений:

$$4\mathrm{NH_{3(r)}} + 5\mathrm{O_{2(r)}} = 4\mathrm{NO_{(r)}} + 6\mathrm{H_2O_{(ж)}}; \quad \Delta H^0 = -1168,80 \text{ кДж;}$$

 $4\mathrm{NH_{3(r)}} + 3\mathrm{O_{2(r)}} = 2\mathrm{N_{2(r)}} + 6\mathrm{H_2O_{(ж)}}; \quad \Delta H^0 = -1530,28 \text{ кДж.}$

316. Вычислите энтальпию образования газообразного метана, исходя из следующих термохимических уравнений:

$$H_{2(r)} + \frac{1}{2}O_{2(r)} = H_2O_{(ж)}; \quad \Delta H^0 = -285,84 \text{ кДж};$$
 $C_{(rpaфит)} + O_{2(r)} = CO_{2(r)}; \quad \Delta H^0 = -393,51 \text{ кДж};$
 $CH_{4(r)} + 2O_{2(r)} = 2H_2O_{(ж)} + CO_{2(r)}; \quad \Delta H^0 = -890,31 \text{ кДж}.$

- 317. Рассчитайте ΔG^0 реакций:
 - a) $CO_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(r)} = CO_{2(r)}$;
 - 6) $\frac{1}{2} N_{2(r)} + \frac{3}{2} H_{2(r)} = NH_{3(r)};$
 - B) $C_6H_{6(x)} + NH_{3(r)} = H_{2(r)} + C_6H_5NH_{2(x)}$

318. При какой температуре наступит равновесие системы

$$4HCl_{(r)} + O_{2(r)} = 2H_2O_{(r)} + 2Cl_{2(r)}; \quad \Delta H^0 = -114,42 \text{ кДж}?$$

319. Восстановление Fe₃O₄ оксидом углерода идет по уравнению

$$Fe_3O_{4(\kappa p)} + CO_{(r)} = 3FeO_{(\kappa p)} + CO_{2(r)}$$

Вычислите ΔG^0 и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS^0 в этой реакции? 320. Вычислите ΔG^0 и ΔS^0 реакции горения ацетилена:

$$C_2H_{2(\Gamma)} + {}^5/_2O_{2(\Gamma)} = 2CO_{2(\Gamma)} + H_2O_{(K)}$$

321. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция:

$$H_{2(r)} + CO_{2(r)} = CO_{(r)} + H_2O_{(ж)}; \quad \Delta H^0 = -2.85 \text{ кДж}?$$

На основании стандартных значений ΔH^0 и ΔS^0 соответствующих веществ определите ΔG^0 этой реакции.

- 322. Исходя из значений стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0 реакций, протекающих по уравнениям:

 - а) $CS_{2(r)} + 3O_{2(r)} = CO_{2(r)} + 2SO_{2(r)};$ б) $Al_2O_{3(\kappa p)} + 2Cr_{(\kappa p)} = Cr_2O_{3(\kappa p)} + 2Al_{(\kappa p)};$ в) $CaO_{(\kappa p)} + CO_{2(r)} = CaCO_{3(\kappa p)};$ г) $2PbS_{(\kappa p)} + 3O_{2(r)} = 2PbO_{(\kappa p)} + 2SO_{2(r)}.$ 323. При какой температуре наступит равновесие систем:

 - a) $CO_{(r)} + 2H_{2(r)} = CH_3OH_{(ж)};$ $\Delta H^0 = -128,05 \text{ кДж};$ 6) $CH_{4(r)} + CO_{2(r)} = 2CO_{(r)} + 2H_{2(r)};$ $\Delta H^0 = 247,37 \text{ кДж};$ в) $Fe_3O_{4(\kappa p)} + CO_{(r)} = 3FeO_{(\kappa p)} + CO_{2(r)};$ $\Delta H^0 = 34,55 \text{ кДж};$

 - Γ) $PCl_{5(\Gamma)} = PCl_{3(\Gamma)} + Cl_{2(\Gamma)}$; $\Delta H^0 = 92,59 \text{ кДж}$?
- г) $PCl_{5(r)} = PCl_{3(r)} + Cl_{2(r)};$ $\Delta H^0 = 92,59 \text{ кДж}?$ 324. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS^0 для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.
- 325. Не производя вычислений, укажите, для каких из перечисленных процессов изменение энтропии положительно:
 - a) $MgO_{(\kappa p)} + H_{2(\Gamma)} = Mg_{(\kappa p)} + H_2O_{(\kappa)}$;
 - б) $C_{(rpaфит)} + CO_{2(r)} = 2CO_{(r)};$
 - B) $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$;
 - Γ) 4HCl_(r) + O_{2(r)} = 2Cl_{2(r)} + 2H₂O_(r);
 - д) $NH_4NO_{3(\kappa p)} = N_2O_{(r)} + 2H_2O_{(r)}$?
- 326. При стандартных условиях теплота полного сгорания белого фосфора равна 760,1 кДж/моль, а теплота полного сгорания черного фосфора равна 722,1 кДж/моль. Чему равна теплота превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях?
 - 327. Сколько выделится теплоты при образовании 4 моль NO₂ по реакции:

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$$
; $\Delta H^0 = -113.7$ кДж?

- 328. При сгорании 2 моль РН₃ образуются Р₂О_{5.} Н₂О и выделяется 2440 кДж тепла. Определите энтальпию образования РН₃, если при образовании Р₂О₅ и Н₂О выделяется соответственно 1548 кДж/моль и 286 кДж/моль теппа
- 329. Какое количество (моль) этанола вступает в реакцию, если в результате реакции, термохимическое уравнение которой

$$C_2H_5OH_{(ж)} + 3O_{2(\Gamma)} = 2CO_{2(\Gamma)} + 3H_2O_{(ж)}; \quad \Delta H^0 = -1374 \text{ кДж},$$

выделилось 687 кДж тепла?

330. В результате реакции, термохимическое уравнение которой

$$2C_2H_{2(\Gamma)} + 5O_{2(\Gamma)} = 4CO_{2(\Gamma)} + 2H_2O_{(K)}; \Delta H^0 = -2610 \text{ кДж},$$

выделилось 652,2 кДж тепла. Определите объем сгоревшего ацетилена.

4.2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Скорость химической реакции измеряется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени на единицу объема (для гомогенной системы) или на единицу поверхности раздела фаз (для гетерогенной системы).

В случае гомогенного процесса, протекающего при постоянном объеме, скорость реакции может быть определена изменением концентрации какого либо из реагирующих веществ за единицу времени.

Для вещества, вступающего в реакцию, это определение может быть выражено уравнением

$$v = -\Delta c / \Delta t, \tag{4.2.1}$$

а для образующегося вещества –

$$v = -\Delta c / \Delta t, \tag{4.2.2}$$

где Δc — изменение концентрации вещества за время Δt .

Знаки в правой части этих уравнений различны, так как в ходе реакции концентрации исходных веществ убывают ($\Delta c < 0$), а образующихся продуктов – возрастают ($\Delta c > 0$).

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и от присутствия в системе катализаторов. Зависимость скорости реакции от концентраций определяется законом действия масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ.

Так, для реакции типа: $A + B \leftrightarrow AB$ закон действия масс выражается уравнением

$$\upsilon = k [A] [B],$$

где [A] и [B] — концентрации вступающих в реакцию веществ моль/дм 3 , k — константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ.

Для реакции типа $A + 2B \leftrightarrow AB_2$ по закону действия масс можно записать

$$v = k [A] [B]^2$$
. (4.2.3)

Пример 52. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе

$$2SO_{2(r)} + O_{2(r)} = 2SO_{3(r)},$$

если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[SO_2] = a$, $[O_2] = b$, $[SO_3] = c$. Согласно закону действия масс, скорости (υ) прямой и обратной реакции до изменения объема будут равны

$$\upsilon_{np} = ka^2b; \quad \upsilon_{oбp} = k_1c^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[SO_2] = 3a$, $[O_2] = 3b$; $[SO_3] = 3c$. При этих концентрациях скорости (υ) прямой и обратной реакции примут значения:

 $\upsilon'_{np} = k (3a)^2 (3b) = 27ka^2b; \quad \upsilon'_{oбp} = k_1(3c)^2 = 9k_1c^2.$

Откуда

$$\frac{v_{\text{np}}}{v_{\text{np}}} = \frac{27ka^2b}{ka^2b} = 27; \quad \frac{v_{\text{ofp}}}{v_{\text{ofp}}} = \frac{9k_1c^2}{k_1c^2} = 9.$$

Так как, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной – только в 9 раз, следовательно, равновесие системы сместилось в сторону образования SO₃.

При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому не включаются в уравнение закона действия масс.

 Π р и м е р 53. Напишите выражения закона действия масс для реакций: a) $2NO_{(r)} + Cl_{2(r)} = 2NOCl_{(r)}$; б) $CaCO_{3(\kappa p)} = CaO_{(\kappa p)} + CO_{2(r)}$.

Решение. a) $\upsilon = k [NO]^2 [Cl_2]$.

б) Поскольку карбонат кальция – твердое вещество, концентрация которого не изменяется в ходе реакции, искомое выражение будет иметь вид: $\upsilon = k$, т.е. в данном случае скорость реакции при определенной температуре постоянна.

Пример 54. Как изменится скорость реакции

$$2NO_{(r)} + O_{2(r)} = 2NO_{2(r)};$$

если уменьшить объем реакционной смеси в 3 раза?

Решение. До изменения объема скорость реакции выражалась уравнением

$$\upsilon = k [NO]^2 [O_2].$$

Вследствие уменьшения объема концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет в три раза. Следовательно,

$$v' = k (3[NO])^2 (3[O_2]) = 27k [NO]^2 [O_2].$$

Сравнивая выражения для υ и υ' , находим, что скорость реакции возрастает в 27 раз.

Зависимость скорости реакции (или константы скорости реакции) от температуры может быть выражена уравнением

$$\upsilon_{t+10} / \upsilon_t = k_{t+10} / k_t = \gamma^{\Delta t/10},$$
 (4.2.4)

где υ_t и k_t – скорость и константа скорости реакции при температуре t °C; υ_{t+10} и k_{t+10} – те же величины при температуре (t+10) °C; γ – температурный коэффициент скорости реакции, значение которого для большинства реакций равно 2-4 (правило Вант-Гоффа). В общем случае, если температура изменилась на t град., последнее уравнение преобразуется к виду

 $\upsilon_{t+\Delta t}/\upsilon_t = k_{t+\Delta t}/k_t = \gamma^{\Delta t/10}$

или

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}. \tag{4.2.5}$$

Пример 55. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75 °C?

Решение. Поскольку $\Delta t = 55$ °C, то обозначив скорость реакции при 20 и 75 °C соответственно через υ и υ', можем записать:

$$\upsilon/\upsilon' = 2.8^{55/10} = 2.8^{5.5};$$

$$\lg \upsilon \dot{\ \ } \upsilon = 5.5 \cdot \lg 2.8 = 5.5 \cdot 0.447 = 2.4584.$$

Откуда $\upsilon'/\upsilon = 287$. Скорость реакции увеличится в 287 раз.

П р и м е р 56. Растворение образца цинка в соляной кислоте при 20 °C заканчивается через 27 минут, а при 40 °C такой же образец металла растворяется за 3 минуты. За какое время данный образец цинка растворится при 55 °C?

Решение. Растворение цинка в соляной кислоте описывается уравнением:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$
.

Поскольку во всех трех случаях растворяется одинаковое количество образца, то можно считать, что средняя скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции. Следовательно, при нагревании от 20 до 40 $^{\circ}$ С скорость реакции увеличивается в 27/3 = 9 раз. Это означает, что коэффициент в уравнении Вант-Гоффа

$$\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2} = \gamma^{(t_2-t_1)/10} ,$$

который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции υ при увеличении температуры на 10 °C, равен 3. Значит при нагревании до 55 °C скорость реакции увеличивается в $3^{(55-40)/10} = 5,2$, а время реакции составит 3/5,2 = 0,577 мин, или 34,6 с.

П р и м е р 57. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна $32,3\cdot10^3$ Дж/моль, а в присутствии катализатора она равна $20,9\cdot10^3$ Дж/моль. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции в присутствии катализатора при 25 °C.

Решение. Энергию активации реакции без катализатора обозначим $E_{\rm a}$, а в присутствии катализатора $E'_{\rm a}$. Соответственно константы скорости этой реакции равны k и k'; отношение k/k' показывает, во сколько раз скорость реакции в присутствии катализатора больше скорости этой же реакции без катализатора. Используя уравнение Аррениуса, запишем

$$\frac{k'}{k} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT}}}{e^{-\frac{E_a}{RT}}} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}},$$

откуда

$$\ln \frac{k'}{k} = 2,3 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT};$$

$$\lg \frac{k'}{k} = \frac{E_{\rm a} - E_{\rm a}'}{2.3\,RT} \,.$$

Подставив соответствующие значения величин из условия задачи, получим

$$\lg \frac{k'}{k} = \frac{(32,3-20,9)\cdot 10^3}{2.3\cdot 8.314\cdot 298} = 2.$$

Таким образом, $k'/k = 10^2 = 100$, т.е. при данной температуре реакция протекает в 100 раз быстрее в присутствии катализатора

Задачи

- 331. Напишите выражение для скорости прямой реакции:
 - a) $2A + B \leftrightarrow A_2B$;
 - 6) $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \leftrightarrow 2NH_{3(r)}$;
 - B) $CO_{2(\Gamma)} + C_{(\kappa p)} \leftrightarrow 2CO_{(\Gamma)}$;
 - Γ) $Fe_3O_{4(KD)} + 4CO_{(\Gamma)} \leftrightarrow 3Fe_{(KD)} + 4CO_{2(\Gamma)}$.

Как изменятся скорости прямых реакций (а) и (б) при увеличении концентрации исходных веществ в два раза?

- 332. Во сколько раз увеличится скорость реакции взаимодействия водорода и брома $H_{2(r)} + Br_{2(r)} \leftrightarrow 2HBr_{(r)}$, если концентрации исходных веществ увеличить в 2 раза?
 - 333. Чему равна скорость обратной реакции

$$CO_{(r)} + H_2O_{(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)} + H_{2(r)}$$

если концентрации $[CO_2] = 0.30$ моль/дм³; $[H_2] = 0.02$ моль/дм³; k = 1?

- 334. Начальная концентрация исходных веществ в системе: $CO_{(r)} + Cl_{2(r)} \leftrightarrow COCl_{2(r)}$ была равна (моль/дм³): [CO] = 0.3; $[Cl_2] = 0.2$. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если повысить концентрации CO до 0.6 моль/дм³, а Cl_2 до 1.2 моль/дм³?
- 335. Концентрации NO и O_2 , образующих NO_2 , были соответственно равны 0,03 и 0,05 моль/дм³. Чему равна скорость прямой реакции?
 - 336. Как изменится скорость прямой реакции

$$4NH_{3(r)} + 5O_{2(r)} \leftrightarrow 4NO_{(r)} + 6H_2O_{(r)}$$

если увеличить давление системы в два раза?

337. Как изменится скорость прямой реакции

$$2CO_{(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2CO_{2(r)},$$

если увеличить давление системы в три раза?

338. Как изменится скорость реакции горения серы

$$S_{(\Gamma)} + O_{2(\Gamma)} \leftrightarrow SO_{2(\Gamma)}$$

если уменьшить объем системы в 5 раз?

339. Как изменится скорость химической реакции

$$2Al_{(KD)} + 3Cl_{2(\Gamma)} = 2AlCl_{3(KD)},$$

если давление системы увеличится в 2 раза?

- 340. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на 30°, а температурный коэффициент равен 3?
- 341. Вычислите температурный коэффициент скорости некоторых реакций, если при повышении температуры:
 - а) от 283 до 323 К скорость реакции увеличилась в 16 раз;
 - б) от 323 до 373 К скорость реакции увеличилась в 1200 раз.
- 342. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?
- 343. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 °C скорость возрастает в 27 раз?
 - 344. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры на 50 °C, если γ = 2?
- 345. На сколько градусов надо повысить температуру реакции, чтобы ее скорость увеличилась в 729 раз (γ = 3)?
- 346. При увеличении температуры реакции на 60 °C скорость реакции возросла в 64 раза. Определите температурный коэффициент (γ).
- 347. При повышении температуры на 20° скорость реакции возросла в 9 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции и во сколько раз увеличится ее скорость при повышении температуры на 30° и на 100° ?
 - 348. Как изменится скорость образования оксида азота(IV) в соответствии с реакцией

$$2NO_{(r)} + O_{2(r)} = 2NO_{2(r)};$$

если давление в системе увеличить в 3 раза, а температуру оставить неизменной?

- 349. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ при повышении температуры от 20 до 170 °C, если было установлено, что при повышении температуры на каждые 25 град. скорость реакции увеличивается в 3 раза?
- 350. Скорость некоторой реакции увеличивается в 2,5 раза при повышении температуры на 10 град. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 10 до 55 °C?
- 351. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3,5 раза при повышении температуры на 20 град. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 20 до 85 °C?

4.3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

При протекании химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются; в соответствии с законом действия масс, это приводит к уменьшению скорости реакции. Если реакция обратима, т.е. может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, то с течением времени скорость обратной реакции будет возрастать, так как увеличиваются концентрации продуктов реакции. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает состояние химического равновесия и дальнейшего изменения концентраций, участвующих в реакции веществ не происходит.

В случае обратимой химической реакции

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

зависимость скоростей прямой (υ_{np}) и обратной $(\upsilon_{oбp})$ реакций от концентраций реагирующих веществ выражается соотношениями:

$$v_{np} = k [A][B]; \quad v_{obp} = k [C][D].$$

В состоянии химического равновесия $\upsilon_{np} = \upsilon_{oбp}$, т.е.:

$$\upsilon_{\text{np}} = k_{\text{np}}[A][B]; \quad \upsilon_{\text{ofp}} = k_{\text{ofp}}[C][D].$$

Откуда

$$\frac{k_{\rm np}}{k_{\rm ofp}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K,$$
 (4.3.1)

где K – константа равновесия.

Концентрации, входящие в выражение константы равновесия, называются равновесными концентрациями. Константа равновесия – постоянная при данной температуре величина, выражающая соотношение между равновесными концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель). Чем больше константа равновесия, тем "глубже" протекает прямая реакция, т.е. тем больше выход ее продуктов.

В общем случае, для химической реакции, протекающей по схеме

$$aA + bB + ... = cC + dD + ...$$

справедливо выражение для константы равновесия:

$$K = [C]^{c} [D]^{d} / [A]^{a} [B]^{b}. \tag{4.3.2}$$

В выражение константы равновесия гетерогенной реакции, как и в выражение закона действия масс, входят только концентрации веществ, находящихся в жидкой или газообразной фазе, так как концентрации твердых веществ остаются, как правило, постоянными.

П р и м е р 58. В системе $A_{(r)} + 2B_{(r)} \leftrightarrow C_{(r)}$ равновесные концентрации равны (моль/дм³): [A] = 0,6; [B] = 1,2; [C] = 2,16. Определите константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ A и B.

Решение. Константа равновесия этой реакции выражается уравнением

$$K = [C] / [A] [B]^2$$
.

Подставляя в него данные из условия задачи, получаем

$$K = 2.16 / 0.6 \cdot 1.2^2 = 2.5.$$

Для нахождения исходных концентраций веществ A и B учтем, что, согласно уравнению реакции, из 1 моля вещества A и 2 молей вещества B образуется 1 моль вещества C. Поскольку по условию задачи в каждом $дм^3$ системы образовалось 2,16 моля вещества C, то при этом было израсходовано 2,16 моля вещества A и 2,16·2 = 4,32 моля вещества B. Таким образом, искомые исходные концентрации равны:

$$[A]_{\text{MCX}} = 0.6 + 2.16 = 2.76 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[B]_{MCX} = 1.2 + 4.32 = 5.52 \text{ моль/дм}^3.$$

При изменении условий протекания реакции (температуры, давления, концентрации какого-либо из участвующих в реакции веществ) скорости прямого и обратного процессов изменяются неодинаково, и химическое равновесие нарушается. В результате преимущественного протекания реакции в одном из возможных направлений устанавливается состояние нового химического равновесия, отличающееся от исходного. Процесс перехода от одного равновесного состояния к новому равновесию называется смещением химического равновесия.

Направление этого смещения подчиняется принципу Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие будет ослаблено.

Так, повышение температуры приводит к смещению равновесия в направлении реакции, сопровождающейся поглощением теплоты, т.е. охлаждением системы; повышение давления вызывает смещение равновесия в направлении уменьшения общего числа молей газообразных веществ, т.е. в направлении, приводящем к понижению давления; удаление из системы одного из продуктов реакции ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции; уменьшение концентрации одного из исходных веществ приводит к смещению равновесия в направлении обратной реакции.

П р и м е р 59. В каком направлении сместится равновесие в системах: а) $CO_{(r)} + Cl_{2(r)} \leftrightarrow COCl_{2(r)}$; б) $H_{2(r)} \leftrightarrow 2HI_{(r)}$, если при неизменной температуре увеличить давление путем уменьшения объема газовой смеси?

Решение. а) Протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа молей газов, т.е. к уменьшению давления в системе. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции.

б) Протекание реакции не сопровождается изменением числа молей газов и не проводит, следовательно, к изменению давления. В этом случае изменение давления не вызывает смещения равновесия.

Задачи

- 352. Реакция идет по уравнению: $A + 2B \leftrightarrow C$; константа ее скорости при определенной температуре равна 0,4, а начальные концентрации составляли (моль/дм³): [A] =0,3 и [B] = 0,5. Вычислите скорость этой реакции при той же температуре в начальный момент и после того, как прореагирует 0,1 моль/дм³ вещества A.
 - 353. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции

$$N_{2(\Gamma)} + 3H_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2NH_{3(\Gamma)}$$

равны (моль/дм³): $[N_2] = 1,5$; $[H_2] = 2,5$; $[NH_3] = 0$. Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака стала равной 0,5 моль/дм³?

354. В начальный момент протекания реакции

$$CO_{(r)} + H_2O_{(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)} + H_{2(r)}$$

концентрации были равны (моль/дм 3): [CO] = 0,30; [H $_2$ O] = 0,40; [CO $_2$] = 0,40; [H $_2$] = 0,05. Вычислите концентрации всех веществ в момент, когда прореагирует 50 % воды.

355. Пентахлорид фосфора диссоциирует при нагревании по уравнению

$$PCl_{5(\Gamma)} \leftrightarrow PCl_{3(\Gamma)} + Cl_{2(\Gamma)}$$
.

Вычислите константу равновесия этой реакции, если из 3 молей PCl_5 , находящихся в закрытом сосуде емкостью 10 дм^3 , подвергается разложению 2,5 моля.

356. Чему равна константа равновесия реакции

$$4HCl_{(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2H_2O_{(r)} + 2Cl_{2(r)}$$

если равновесные концентрации (моль/дм 3) равны: $[Cl_2] = 0.04$; $[H_2O] = 0.20$; [HCl] = 0.08; $[O_2] = 0.10$?

357. Найдите константу равновесия для реакции

$$A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C_{(r)} + D_{(r)}$$

если исходные концентрации веществ A и B были равны по 0.8 моль/дм 3 , а равновесная концентрация вещества C равна 0.6 моль/дм 3 .

358. Рассчитайте константу равновесия реакции при 500 К

$$PCl_{5(\Gamma)} \leftrightarrow PCl_{3(\Gamma)} + Cl_{2(\Gamma)}$$

если к моменту равновесия продиссоциировало $54 \% \text{ PCl}_5$, а исходная концентрация PCl_5 была равна 1 моль/дм^3 .

359. Вычислите константу равновесия реакции

$$2HBr_{(r)} \leftrightarrow H_{2(r)} + Br_{2(r)}$$

если первоначальная масса бромистого водорода была равна 0,809 г, а к моменту равновесия прореагировало 5 % исходного вещества.

360. При некоторой температуре состав равновесной смеси в объеме 10 дм³ был следующий: 11,2 г СО, 14,2 г Cl_2 , 19,8 г $COCl_2$. Вычислите константу равновесия реакции $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ при данных условиях.

361. Чему равна константа равновесия реакции

$$2SO_{2(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2SO_{3(r)},$$

если равновесные концентрации равны (моль/дм³): $[SO_2] = 0,20$; $[O_2] = 0,40$; $[SO_3] = 0,08$?

362. Константа равновесия реакции

$$FeO_{(\kappa p)} + CO_{(r)} \leftrightarrow Fe_{(\kappa p)} + CO_{2(r)}$$

при некоторой температуре равна 0,5. Найдите равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли (моль/дм³): [CO] = 0,05; $[CO_2] = 0,01$.

363. Равновесие в системе $H_{2(r)} + I_{2(r)} \leftrightarrow 2HI_{(r)}$ установилось при следующих концентрациях (моль/дм³): $[H_2] = 0.25$; $[I_2] = 0.05$; [HI] = 0.90. Определите исходные концентрации йода и водорода.

364. При некоторой температуре константа равновесия реакции

$$2NO_{(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2NO_{2(r)}$$

- равна 2,2. Равновесные концентрации NO и O_2 соответственно равны 0,02 моль/дм³ и 0,03 моль/дм³. Вычислите исходные концентрации NO и O_2 .
- 365. Исходные концентрации оксида углерода(II) и паров воды соответственно равны 0,08 моль/дм³. Вычислите равновесные концентрации CO, H_2O и H_2 в системе $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$, если равновесная концентрация CO_2 равна 0,05 моль/дм³.
- 366. Константа равновесия реакции: $N_{2(r)}+3H_{2(r)}\leftrightarrow 2NH_{3(r)}$ равна 0,1. Равновесные концентрации (моль/дм³) водорода и аммиака равны 0,6 и 0,2, соответственно. Вычислите начальную и равновесную концентрации азота.
 - 367. В каком направлении сместится равновесие реакции

$$2CO_{(r)} + 2H_{2(r)} \leftrightarrow CH_{4(r)} + CO_{2(r)}$$

если давление в системе уменьшить в два раза?

368. В каком направлении сместится равновесие реакции

$$CH_{4(r)} + H_2O_{(r)} \leftrightarrow CO_{(r)} + 3H_{2(r)}$$

при увеличении объема системы в три раза?

369. Для реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ равновесные концентрации (моль/дм³) были: $[N_2] = 0.3$; $[H_2] = 0.9$; $[NH_3] = 0.4$. Вычислите константу равновесия реакции. Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить давление в 5 раз? В каком направлении сместится равновесие при этом?

370. Как повлияет понижение температуры и давления на равновесие следующих гомогенных реакций:

- а) $3O_2 \leftrightarrow 2O_3$, $\Delta H^0 = +184,6 \text{ кДж}$;
- б) 2CO + O₂ \leftrightarrow 2CO₂, $\Delta H^0 = -566.0 \text{ кДж}$;
- в) $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$, $\Delta H^0 = -92.4$ кДж;
- г) $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$, $\Delta H^0 = -196.6$ кДж;
- д) $4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2Cl_2$, $\Delta H^0 = -114.5$ кДж?
- 371. В системе $CaCO_{3(\kappa p)} \leftrightarrow CaO_{(\kappa p)} + CO_{2(r)}$; $\Delta H^0 = +179$ кДж установилось равновесие. В какую сторону оно сместится при повышении температуры?
- 372. В системе $3Fe_2O_{3(\kappa p)}+H_{2(r)}\leftrightarrow 2Fe_3O_{4(\kappa p)}+H_2O_{(r)}$ установилось равновесие. В какую сторону оно сместится при повышении давления?
 - 373. Как, изменяя давление, можно повысить выход продуктов следующих реакций:
 - a) $2NO_{(r)}+O_{2(r)} \leftrightarrow 2NO_{2(r)}$;
- δ) $N_2O_{4(Γ)} ↔ 2NO_{2(Γ)};$
- B) $2SO_{2(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2SO_{3(r)}$;
- Γ) $PCl_{5(\Gamma)} \leftrightarrow PCl_{3(\Gamma)} + Cl_{2(\Gamma)}$;
- д) $CO_{2(\Gamma)} + C_{(\Gamma pa\phi \mu \Gamma)} \leftrightarrow 2CO_{(\Gamma)}$?
- 374. Действием каких факторов можно сместить равновесие указанных реакций вправо:
 - а) $C_{(rpa\phi \mu r)} + H_2 O_{(r)} \leftrightarrow C O_{(r)} + H_{2(r)} 129,89 кДж;$
 - б) $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2 54,47 \ кДж;$
 - в) $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3 + 192,74 \text{ кДж?}$
- 375. Рассчитайте равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$, если исходные концентрации веществ равны (моль/дм³): [CO] = 0,1; $[H_2O] = 0,4$, а константа равновесия при этом равна единице.

5. РАСТВОРЫ

5.1. СОСТАВ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

П р и м е р 60. Вычислите: а) массовую долю растворенного вещества (ω , %); б) нормальность (μ); в) молярность (ν); г) моляльность (ν); д) титр (Т) раствора μ 3РО₄, полученного при растворении 18 г μ 3РО₄ в 282 см³ воды, если относительная плотность полученного раствора составляет 1,031 г/см³.

Решение. **Концентрацией раствора** называется содержание растворенного вещества в определенной массе или в определенном объеме раствора или растворителя:

а) массовая доля растворенного вещества (ω) показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как массу 282 см³ воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора 18 + 282 = 300 г. Из формулы

$$\omega = \frac{m_{\text{p.B-Ba}}}{m_{\text{p-pa}}} 100 \%$$
 (5.1.1)

 $\omega = (18/300) \cdot 100 = 6 \%$;

б) мольно-объемная концентрация, или молярность (c), показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 дм³ раствора.

Масса 1 дм³ раствора 1031 г. Масса кислоты в 1 дм³ раствора составит

$$x = 1031 \cdot 18/300 = 61.86 \text{ }\Gamma.$$

Молярность раствора получим делением массы H_3PO_4 в 1 дм 3 раствора на мольную массу H_3PO_4 (97,99 г/моль):

$$c = 61,86/97,99 = 0,63$$
 моль/дм³;

в) нормальная концентрация, или нормальность (н), показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 дм³ раствора. Так как

$$M_3(H_3PO_4) = M/3 = 97.99/3 = 32.66 г/моль,$$

то

$$H = 61,86/32,66 = 1,89 \text{ моль/дм}^3;$$

г) моляльность (c_m) показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя:

$$c_m = \frac{m_{\text{p.B-Ba}} 1000}{M_{\text{p.B-Ba}} m_{\text{p-putrellg}}}.$$
 (5.1.2)

Следовательно,

$$c_m = \frac{18 \cdot 1000}{98 \cdot 282} = 0,65$$
 моль / 1кг воды;

- д) титром раствора (T) называется число граммов растворенного вещества, содержащихся в 1 см 3 раствора. Так как в 1 дм 3 раствора содержится 61,86 г кислоты, то T = 61,86/1000 = 0,06186 г/см 3 .
- **Пример 61.** Из раствора сахара с массовой долей 15 % выпарили воду массой 60 г, в результате образовался раствор сахара с массовой долей 18 %. Определите массу исходного раствора сахара.

Решение. Пусть масса исходного раствора -x г, тогда из условия задачи следует, что масса сахара в исходном растворе составит 0.15x г. После выпаривания масса раствора составит (x - 60) г, а масса сахара в этом растворе -0.18(x - 60) г. Отсюда: 0.15x = 0.18(x - 60); x = 360 г.

Пример 62. Определите массу раствора NaOH с массовой долей 40 %, которую необходимо добавить к воде массой 600 г для получения раствора NaOH с массовой долей 10 %.

Решение. Применяем правило "Креста". Массовые доли (%) растворенных веществ в исходных растворах помещают друг под другом в углах квадрата с левой стороны. Массовая доля растворенного вещества в заданном растворе помещается в центре квадрата, а разности между ней и массовыми долями в исходных растворах — на концах диагоналей по правым углам квадрата.

Таким образом, на 10 массовых единиц раствора NaOH (ω = 40 %) надо взять 30 массовых единиц воды, т.е. смешать их в массовом соотношении 1 : 3 или на 600 г воды следует взять 200 г раствора NaOH или 0,1 = 0,4x / (x + 600). Отсюда x = 200 г.

П р и м е р 63. Смешали растворы хлорида натрия ($\omega = 10$ %, $\rho = 1,07$ г/см³) и нитрата серебра ($\omega = 5$ %, $\rho = 1,05$ г/см³) объемами 1 дм³ и 2 дм³, соответственно. Вычислите массовую долю каждого из растворенных веществ в окончательном растворе.

Решение. Определяем число молей NaCl и AgNO3:

$$n(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) / \text{M} (\text{NaCl}) = 1000 \cdot 1,07 \cdot 0,1/58,5 = 1,83 \text{ моль};$$

 $n(\text{AgNO}_3) = m(\text{AgNO}_3) / \text{M}(\text{AgNO}_3) = 2000 \cdot 1,05 \cdot 0,05/170 = 0,62 \text{ моль}.$

Поскольку NaCl и AgNO₃ реагируют

$$NaCl + AgNO_3 = Na NO_3 + AgCl \downarrow$$

в эквивалентных количествах, из соотношения числа молей NaCl и $AgNO_3$ делаем вывод, что в недостатке нитрат серебра. По нему и ведется дальнейший расчет: 0,62 моль $AgNO_3$ реагирует с 0,62 моль NaCl, в результате реакции выпадает осадок 0,62 моль AgCl и в растворе появляется 0,62 моль $NaNO_3$. Кроме того, в растворе остается 1,83-0,62=1,21 моль непрореагировавшего NaCl.

Масса окончательного раствора слагается из масс двух растворов за вычетом массы выпавшего AgCl:

$$m$$
 (кон. p-pa) = m (1-го p-pa) + m (2-го p-pa) - m (AgCl) = = $1000 \cdot 1,07 + 2000 \cdot 1,05 - 0,62 \cdot M$ (AgCl) = $1000 \cdot 1,07 + 2000 \cdot 1,05 - 0,62 \cdot 143,5 = 1070 + 2100 - 89 = 3081 г.$

Находим массовые доли солей в окончательном растворе:

$$\omega(\text{NaNO}_3) = (0.62 \cdot \text{M (NaNO}_3) / 3081) \cdot 100 = 1.71 \%;$$

 $\omega(\text{NaCl}) = (1.21 \cdot \text{M (NaCl}) / 3081) \cdot 100 = 2.30 \%.$

П р и м е р 64. Смешали растворы хлорида натрия ($\omega = 13$ %) и нитрата серебра ($\omega = 13$ %) массами 100 г. Вычислите массовую долю каждого из растворенных веществ в окончательном растворе.

Решение. Определяем число молей NaCl и AgNO3:

$$n \text{ (NaCl)} = 100.0,13/58,5 = 0,222 \text{ моль};$$

 $n \text{ (AgNO}_3) = 100.0,13/170 = 0,0765 \text{ моль}.$

Поскольку NaCl и AgNO₃ реагируют

$$NaCl + AgNO_3 = Na NO_3 + AgCl \downarrow$$

в эквивалентных количествах, из соотношения числа молей NaCl и AgNO $_3$ делаем вывод, что в недостатке нитрат серебра, и он расходуется полностью. По нему и ведется дальнейший расчет: 0,0765 моль AgNO $_3$ реагирует с 0,0765 моль NaCl, в результате реакции выпадает осадок 0,0765 моль AgCl и в растворе появляется 0,0765 моль NaNO $_3$. Кроме того, в растворе остается 0,222 – 0,0765 = 0,146 моль непрореагировавшего NaCl.

Масса окончательного раствора слагается из масс двух растворов за вычетом массы выпавшего AgCl:

$$m$$
 (кон. p-pa) = m (1-го p-pa) + m (2-го p-pa) – m (AgCl) = $100 + 100 - 0.0765 \cdot M(AgCl) = $100 + 100 - 0.0765 \cdot 143.5 = 189 \text{ г.}$$

Находим массовые доли солей в окончательном растворе:

$$\omega(\text{NaNO}_3) = (0.0765 \cdot \text{M}(\text{NaNO}_3)/189) \cdot 100 = 3.44 \%;$$

 $\omega(\text{NaCl}) = (0.146 \cdot \text{M}(\text{NaCl}) / 189) \cdot 100 = 4.52 \%.$

П р и м е р 65. Смешали растворы едкого натра (ω = 4 %, ρ = 1,04 г/см³) и соляной кислоты (ω = 5 %, ρ = 1,02 г/см³) объемами 500 см³ и 400 см³, соответственно. Кислую или щелочную реакцию имеет полученный раствор?

Решение. Определяем число молей NaOH и HCl

$$n$$
 (NaOH) = m (NaOH) / M (NaOH) = $500 \cdot 1,04 \cdot 0,04/40 = 0,52$ моль; n (HCl) = m (HCl)/M(HCl) = $400 \cdot 1,02 \cdot 0,05/36,5 = 0,56$ моль.

Поскольку NaOH и HCl реагируют (реакция нейтрализации)

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

в эквивалентных количествах, из соотношения числа молей NaOH и HCl делаем вывод, что в избытке HCl, который и обусловит кислую реакцию полученного раствора.

П р и м е р 66. К раствору серной кислоты ($\omega = 10$ %, $\rho = 1,07$ г/см³) объемом 300 см³ прилили воду объемом 100 см³. Вычислите массовую долю и объем полученного раствора, если его плотность равна 1,05 г/см³. Сколько молей составляют 100 см³ воды?

Решение. Находим массы исходного раствора, серной кислоты в нем, массу и объем полученного раствора $(m_1 \text{ и } V)$:

$$m$$
 (исх. p-pa) = 300·1,07 = 321 г;
 m (H₂SO₄ в исх. p-pe) = 321·10/100 = 32,1 г;
 $m_1 = m$ (исх. p-pa) + 100 = 321 + 100 = 421 г;
 $V = m_1/\rho_1 = 421/1,05 = 401$ см³.

В полученном растворе массой 421 г содержится H_2SO_4 массой 32,1 г, отсюда находим массовую долю полученного раствора серной кислоты:

$$\omega_1 = 32,1 \cdot 100/421 = 7,62 \%$$
.

Вода объемом 100 см³ имеет массу 100 г, что составляет

$$n (H_2O) = m (H_2O)/M(H_2O) = 100/18 = 5,56 моль.$$

П р и м е р 67. Какие объемы растворов едкого натра с массовыми долями 10 и 22 % нужно взять для приготовления раствора объемом 1,5 дм³ с массовой долей 14 %? Плотности растворов равны: 1,11 г/см³; 1,24 г/см³; 1,15 г/см³, соответственно.

Pешение. Обозначим объем раствора с массовой долей $10 \% V_1$, а объем раствора – с массовой долей $22 \% V_2$. Поскольку при приготовлении раствора соблюдается закон сохранения массы, можно составить два уравнения материального баланса:

- по всем компонентам раствора (растворитель и растворенное вещество):

$$V_1 \cdot 1.11 + V_2 \cdot 1.24 = 1500 \cdot 1.15$$
;

- по растворенному веществу (NaOH):

$$V_1 \cdot 1, 11 \cdot 10/100 + V_2 \cdot 1, 24 \cdot 22/100 = 1500 \cdot 1, 15 \cdot 14/100.$$

Решая систему из двух уравнений с двумя неизвестными, находим

$$V_1 = 1036 \text{ дм}^3$$
 и $V_2 = 464 \text{ дм}^3$.

Пример 68. Сколько граммов кристаллогидрата AlCl₃·6H₂O необходимо растворить в растворе массой 1000 г с массовой долей 2 %, чтобы получить раствор с массовой долей 3 %?

Решение. Находим массу хлорида алюминия в исходном растворе:

$$m \text{ (AlCl}_3) = 1000.2/100 = 20 \text{ }\Gamma.$$

Обозначим массу кристаллогидрата за x. Тогда масса хлорида алюминия, содержащаяся в x г кристаллогидрата, будет равна:

$$m ext{ (AlCl}_{3 \text{ в кристаллогидрате})} = x \cdot \text{M(AlCl}_{3})/\text{M(AlCl}_{3} \cdot 6\text{H}_{2}\text{O});$$
 $\text{M(AlCl}_{3}) = 133.5 \text{ г/моль}, \quad \text{M(AlCl}_{3} \cdot 6\text{H}_{2}\text{O}) = 241.5 \text{ г/моль};$
 $m ext{ (AlCl}_{3 \text{ в кристаллогидрате})} = x \cdot 133.5/241.5 = 0.553x.$

Масса полученного раствора m (p-pa) = 1000 + x. Масса хлорида алюминия в полученном растворе m (AlCl_{3 в полученном растворе}) = 20 + 0.553x. Согласно условию задачи, массовая доля составляет 3/100. Запишем это условие в виде уравнения (20 + 0.553x) / (1000 + x) = 0.03. Решая это уравнение, находим x = 19.1 г.

П р и м е р 69. Колба заполнена сухим хлороводородом при н.у. Затем колбу заполнили водой, в которой полностью растворился хлороводород. Определите массовую долю (ω, %) хлороводорода в растворе.

Решение. Обозначим объем колбы через V. Тогда количество вещества (HCl) равно n (HCl) = V/22,4 моль, а масса – m (HCl) = 36,5V/22,4 = 1,63V г.

После заполнения колбы водой масса раствора (с учетом того, что плотность воды 1 г/см 3 или 1000 г/дм 3) стала равна

$$m = 1000V + 36.5V / 22.4 = 1001.6V$$
 r.

Определим массовую долю хлороводорода:

$$\omega = 1.63 \cdot V \cdot 100 / 1001.6V = 0.163 \%.$$

Пример 70. Какой объем (н.у.) NH₃ необходимо растворить в воде массой 700 г, чтобы получить раствор аммиака с массовой долей 15 %?

Решение. Искомые объем аммиака обозначим через x дм³. Тогда масса аммиака составит

$$17x / 22,4 = 0,76x$$
 (г) [М(NH₃) = 17 г/моль].

$$(700 + 0.76x)$$
 г или $\omega = 0.76x / (700 + 0.76x) = 0.15$,

откуда $x = 163 \text{ см}^3$.

Задачи

- 376. Из раствора соли (ω = 16 %) массой 640 г выпарили воду массой 160 г и при этом из раствора выпал осадок массой 8 г. Вычислите содержание соли в растворе в массовых долях.
- 377. Какую массу раствора серной кислоты с массовой долей 50 % следует добавить к 150 см³ воды для получения раствора серной кислоты с массовой долей 20 %?
- 378. Рассчитайте объемы раствора серной кислоты с массовой долей 93,5 % (ρ = 1,83 г/см³) и воды, необходимые для приготовления 100 см³ раствора серной кислоты с массовой долей 15 % (ρ = 1,10 г/см³).
- 379. Какие объемы воды и раствора серной кислоты с массовой долей 80 % ($\rho = 1.74 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 500 см³ раствора серной кислоты с массовой долей 10 % ($\rho = 1.07 \text{ г/см}^3$).
- 380. Определите молярную концентрацию раствора КОН, в котором массовая доля КОН составляет 8 % (ρ = 1,064 г/см³).
 - 381. Определите массовую долю (ω , %) серной кислоты в 2 н. растворе ($\rho = 1,065 \text{ г/см}^3$).
 - 382. Определите массовую долю (ω , %) растворенного вещества в растворах:
 - a) 6M HCl ($\rho = 1{,}100 \text{ г/cm}^3$); 6) 10 H H₂SO₄ ($\rho = 1{,}289 \text{ г/cm}^3$);
 - B) 15 H H₃PO₄ ($\rho = 1.289 \text{ r/cm}^3$).
- 383. Определите массы растворов соляной кислоты с массовыми долями 10 и 30 %, при смешении которых образуется раствор соляной кислоты массой 600 г с массовой долей 15 %.
- 384. Смешали растворы хлорида натрия массами 300 г и 500 г с массовыми долями 20 % и 40 %, соответственно. Найдите массовую долю (ω , %) полученного раствора хлорида натрия.
- 385. Определите массовую долю (ω , %) раствора серной кислоты, полученного смешением растворов серной кислоты массами 247 г и 147 г с массовыми долями 62 % и 18 %, соответственно.
- 386. Рассчитайте массу раствора соли с массовой долей 7 %, необходимую для растворения еще 20 г этой соли, чтобы получить раствор с массовой долей 12 %.
- 387. Определите массы растворов NaOH с массовыми долями 12 и 40 %, необходимые для получения 100 см³ раствора NaOH с массовой долей 25 % (ρ = 1,275 г/см³).
- 388. В 1 дм 3 спирта ($\rho = 0.8$ г/см 3) растворили сероводород объемом 10 дм 3 (н.у.). Определите массовую долю (ω , %) сероводорода в полученном растворе.
- 389. К раствору хлорида кальция объемом 100 см 3 (ω = 10,6 %, ρ = 1,05 г/см 3) добавили раствор карбоната натрия объемом 30 см 3 (ω = 38,55 %, ρ = 1,10 г/см 3). Определите массовые доли (ω , %) соединений, содержащихся в растворе после отделения осадка.
- 390. Определите массу глауберовой соли $(Na_2SO_4\cdot 10H_2O)$, необходимую для ее растворения в воде массой 500 г для получения раствора с массовой долей 5 %, считая на безводную соль.
- 391. Определите массовую долю (%) $FeSO_4$ в растворе, полученном при растворении $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ массой 208,5 г в воде массой 129,5 г.
- 392. Какую массу $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ нужно растворить в воде массой 350 г, чтобы получить раствор с массовой долей карбоната натрия 0,1?
- 393. Какая масса кристаллогидрата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ потребуется для приготовления раствора массой 1750 г, если его моляльность равна 0.2 моль/кг H_2O ?
- 394. В производстве аммиачной селитры применяется раствор с массовой долей азотной кислоты 60 %. Выразите концентрацию этого раствора в моль/дм 3 ($\rho = 1,373 \text{ г/см}^3$).
- 395. При растворении серной кислоты массой 66.8 г в воде массой 133.2 г получили раствор ($\rho = 1.25$ г/см³). Определите:
 - а) молярную концентрацию; б) нормальную концентрацию;
 - в) массовую долю (ю, %) серной кислоты в полученном растворе.
 - 396. Титр раствора H_2SO_4 равен 0,0049 г/см³. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора H_2SO_4 .
- 397. На нейтрализацию 60 см³ 0,24 н раствора серной кислоты израсходовано 180 см³ раствора КОН. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора КОН.
- 398. Чему равна нормальная концентрация раствора NaOH с массовой долей 30 % ($\rho = 1,328 \text{ г/см}^3$)? К 1 дм³ этого раствора прибавили 5 дм³ воды. Вычислите массовую долю (ω , %) NaOH в полученном растворе.
- 399. К 3 дм³ раствора азотной кислоты с массовой долей 10 % ($\rho = 1,054 \text{ г/см}^3$) прибавили 5 дм³ раствора той же кислоты с массовой долей 2 % ($\rho = 1,009 \text{ г/см}^3$). Вычислите массовую долю (ω , %), молярную, нормальную концентрации и титр полученного раствора.
- 400. Вычислите нормальную и моляльную концентрации раствора азотной кислоты с массовой долей 20,8 % ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$). Сколько граммов азотной кислоты содержится в 4 дм³ этого раствора?

- 401. Для получения суперфосфата применяется раствор, в котором массовая доля серной кислоты составляет 65 %. Сколько воды и раствора серной кислоты с массовой долей 92 % потребуется для приготовления одной тонны такого раствора?
- 402. Какую массу $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ следует взять для приготовления 1,2 дм 3 0,2 н. раствора карбоната натрия?
 - 403. Рассчитайте массу медного купороса, необходимую для приготовления 2 дм³ 0,25 M раствора CuSO₄.
 - 404. Определите массу карбоната натрия, содержащуюся в 250 см³ 0,2 н. раствора.
- 405. Определите нормальную концентрацию раствора, полученного при смешении 2,0 дм³ 0,5 н. и 0,5 дм³ 2,0 н. растворов.
 - 406. Какой объем 2,0 н раствора следует взять для получения 500 см³ 0,5 н. раствора?
 - 407. Как из 2,00 М раствора соды приготовить 0,25 н. раствор?
- 408. Какой объем раствора КОН с массовой долей 12 % ($\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$) надо взять для приготовления 250 см³ 2M раствора?
- 409. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 90 % ($\rho = 1.81 \text{ г/см}^3$) надо взять, чтобы получить 250 см³ 2M раствора?
- 410. Сколько (г) кристаллогидрата $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ потребуется для приготовления раствора нитрата меди массой 470 г с массовой долей 20 %?
- 411. В избытке хлора сожгли 0,1 моль железа, и продукт растворили в воде объемом 83,75 см³. Определите массовую долю (ω, %) образовавшегося раствора.
- 412. Какова масса (г) хлорида натрия, которую надо добавить к раствору NaCl массой 200 г (ω = 8 %), чтобы приготовить раствор с массовой долей 18 %?
- 413. Из горячего раствора хлорида меди(II) массой 319 г (ω = 37,3 %) при охлаждении выделился осадок массой 33,4 г. Рассчитайте массовую долю (ω , %) соли в охлажденном растворе.
- 414. Какой объем (см³) раствора едкого натра (ω = 15 %, ρ = 1,16 г/см³) потребуется для нейтрализации 0,87 моль HCl?
- 415. Какой объем (см³) раствора HCl (ω = 30 %, ρ = 1,15 г/см³) необходим для приготовления 1M раствора HCl объемом 500 см³?
- 416. Смешали растворы ацетата серебра объемом 30 см 3 (ω = 8 %, ρ = 1,04 г/см 3) и сероводорода массой 24 г (ω = 10 %). Определите массу (г) осадка.
- 417. К раствору хлорида натрия массой 189 г (ω = 8 %) добавили соль массой 20 г. Определите массовую долю (ω , %) NaCl в образовавшемся растворе.
- 418. Определите массу (г) воды, в которой надо растворить $ZnSO_4$ - $7H_2O$ массой 57,4 г для приготовления раствора $ZnSO_4$ с массовой долей 8 %.
- 419. Какой объем (дм³, н.у.) азота получится при прокаливании смеси нитрита калия и сульфата аммония массами 13.2 г каждого?
- 420. Фосфор массой 24,8 г был сожжен в кислороде объемом 30 дм 3 (н.у.). Полученное вещество растворили в горячей воде массой 200 г. Определите массовую долю (ω , %) образовавшегося при растворении вещества в полученном растворе.
- 421. Определите состав кристаллогидрата сульфата натрия, если известно, что при нагревании до 300 °C кристаллогидрата массой 80,5 г масса испарившейся воды составила 45 г. Какова массовая доля (ω , %) раствора, полученного при растворении данного кристаллогидрата массой 80,5 г в воде объемом 2 дм³?
- 422. Какие объемы растворов едкого натра с $\omega = 10$ %, $\rho = 1,11$ г/см³ и $\omega = 20$ %, $\rho = 1,22$ г/см³ необходимо взять для приготовления раствора с $\omega = 18$ % и массой 10 кг?
- 423. Какой объем (н.у.) аммиака необходимо растворить в растворе аммиака ($\omega = 10$ %, $\rho = 0.958$ г/см³) объемом 1500 см³ для получения раствора с массовой долей 20 %?
- 424. Определите массовую долю H_2SO_4 в растворе, полученном при смешении раствора серной кислоты с $\omega = 25$ %, $\rho = 1,178$ г/см³ объемом 200 см³ и воды объемом 500 см³.
- 425. Сероводород объемом 10,08 дм 3 (н.у.) пропустили через раствор едкого натра ($\omega = 10$ %, $\rho = 1,11$ г/см 3) объемом 280 см 3 . Определите массовую долю (ω , %) веществ в полученном растворе (гидролиз солей не учитывать).
- 426. Какой объем растворов едкого натра с $\omega = 8$ %, $\rho = 1,087$ г/см³ и $\omega = 20$ %, $\rho = 1,219$ г/см³ необходимо взять для приготовления раствора объемом 3 дм³ с $\omega = 10$ %, $\rho = 1,109$ г/см³?
- 427. Натрий массой 4,6 г растворили в растворе едкого натра (ω = 20 %, ρ = 1,22 г/см³) объемом 200 см³. Определите массовую долю (ω , %) полученного раствора.
- 428. Газ, полученный при разложении $CaCO_3$, массой 40 г пропустили через раствор едкого натра ($\omega = 7$ %, $\rho = 1,076 \text{ г/см}^3$) объемом 350 см³. Определите массовую долю (ω , %) веществ в полученном растворе (гидролиз солей не учитывать).
- 429. Продукты полного сгорания сероводорода объемом 11,2 дм 3 (н.у.) в избытке кислорода поглощены раствором едкого натра (ω = 16 %, ρ = 1,175 г/см 3) объемом 200 см 3 . Определите массовую долю (ω , %) веществ в полученном растворе (гидролиз солей не учитывать).

5.2. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ. НАСЫЩЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Растворимость (S) вещества определяется концентрацией его насыщенного раствора. Обычно растворимость твердых веществ и жидкостей выражают значением коэффициента растворимости, т.е. массой вещества, растворяющегося при данных условиях в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора.

Растворимость газов характеризуют коэффициентом абсорбции, который выражает объем газа, растворяющегося в одном объеме растворителя с образованием насыщенного раствора. Согласно закону Генри: масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа. Из закона Генри следует, что объем растворяющегося газа (а значит, и коэффициент абсорбции) не зависит при данной температуре от парциального давления газа.

П р и м е р 71. При 60 °C насыщенный раствор KNO $_3$ содержит 52,4 % соли. Рассчитайте коэффициент растворимости соли при этой температуре.

Решение. Коэффициент растворимости находим из пропорции:

```
в 47,6 г H_2O растворяется 52,4 г KNO_3; в 100 г H_2O растворяется x г KNO_3;
```

$$x = 100.52,4 / 47,6 = 110 \text{ }\Gamma.$$

Таким образом, растворимость KNO₃ при 60 °C составляет 110 г в 100 г H₂O.

П р и м е р 72. Коэффициенты абсорбции кислорода и азота при 0 °C равны соответственно 0,049 и 0,023. Газовую смесь, содержащую 20 % (об.) O_2 и 80 % (об.) N_2 , взболтали с водой при 0 °C до получения насыщенного раствора. Определите f% (об.) растворенных в воде газов.

Решение. По условию задачи в 1 дм 3 воды растворяется 49 см 3 O_2 и 23 см 3 N_2 . Однако непосредственно сравнивать эти объемы нельзя, так как парциальные давления растворенных газов различны и составляют соответственно 0,2 и 0,8 от общего давления газовой смеси. Если принять последнее за единицу, то объемы растворенных азота и кислорода, приведенные к этому давлению, будут равны $49 \cdot 0,2 = 9,8 \text{ см}^3$ O_2 и $23 \cdot 0,8 = 18,4 \text{ см}^3$ N_2 ; общий объем растворенных газов составит, $9,8 + 18,4 = 28,2 \text{ см}^3$

Находим f% (об.) каждого газа:

```
9.8 \cdot 100/28.2 = 34.75 \% (об.) O_2 и 18.4 \cdot 100/28.2 = 65.25 \% (об.) N_2.
```

П р и м е р 73. При охлаждении насыщенного при $100~^{\circ}$ С раствора до $14~^{\circ}$ С выкристаллизовалась соль массой $112~^{\circ}$ С Колько было взято воды и соли для перекристаллизации, если растворимость соли при $100~^{\circ}$ С равна $52,7~^{\circ}$ С, а при $14~^{\circ}$ С $-7,9~^{\circ}$ С?

Решение. С учетом растворимости соли при 100 °C и 14 °C при охлаждении насыщенного раствора выкристаллизовывается (52,7-7,9)=44,8 г соли /100 г воды. Следовательно, для получения соли массой 112 г потребуется $112\cdot100/44,8=250$ г воды. При растворении 52,7 г при 100 °C и последующем охлаждении до 14 °C выкристаллизовывалось 44,8 г соли. Следовательно, для получения соли массой 112 г после перекристаллизации следует взять $52,7\cdot112/44,8=131,75$ г соли.

П р и м е р 74. Растворимость NH_4Br при 30 °C равна 81,8 г. При охлаждении насыщенного при 30 °C раствора массой 300 г до 0 °C выпадает осадок массой 36,8 г. Определите растворимость соли при 0 °C.

Решение. С учетом растворимости бромида аммония при 30 °С масса раствора составит 100 + 81,8 = 181,8 г. Тогда масса соли в растворе массой 300 г будет равна $81,8 \cdot 300 / 181,8 = 134,98$ г, а масса воды (300 - 134,98) = 165,02 г.

Так как при охлаждении 300 г раствора до 0 °C выпадает соль массой 36,8 г, то в растворе останется бромид аммония массой 134,98 - 36,8 = 98,18 г и растворимость соли составит $98,18 \cdot 100/165,02 = 59,5$ г/100 г воды.

П р и м е р 75. Сколько граммов KNO₃ выпадет в осадок при охлаждении насыщенного при 60 °C раствора массой 200 г до 0 °C, если растворимость соли при этих температурах составляет 110 г и 15 г, соответственно.

Решение. С учетом растворимости при 60 °C масса раствора составит 210 г, тогда в насыщенном растворе массой 200 г будет содержаться нитрат калия массой $110\cdot200/210=104,76$ г и вода массой (200-104,76)=95,24 г. При охлаждении этого раствора до 0 °C с учетом растворимости при этих условиях в растворе останется соль массой $15\cdot95,24/100=14,29$ г.

Тогда при охлаждении раствора массой 200 г от 60 °C до 0 °C выпадает в осадок нитрат калия массой (104,76-14,29)=90,47 г.

П р и м е р 76. Определите объем (н.у.) аммиака, выделившегося при нагревании насыщенного при $10\,^{\circ}$ С раствора аммиака массой $503,7\,^{\circ}$ г до $50\,^{\circ}$ С. Растворимость аммиака при данных температурах равна $67,9\,^{\circ}$ г и $22,9\,^{\circ}$ г, соответственно.

Решение. Масса аммиака в насыщенном растворе при 10 °C массой 503.7 г с учетом растворимости составит: $63.9 \cdot 503.7/163.9 = 208.67$, а масса воды будет равна 503.7 - 208.67 = 295.03 г.

В воде массой 295,03 г при 50 °C за счет растворимости останется аммиака $22,9\cdot295,03/100 = 67,56$ г. При нагревании выделится 208,67-67,56 = 141,11 г аммиака. Объем аммиака (н.у.) составит $141,11\cdot22,4/17 = 185,93$ дм³.

Задачи

- 430. Водный раствор сульфата цинка служит электролитом при получении этого металла. Растворимость в воде сульфата цинка при 30 °C составляет 61,3 г. Сколько воды потребуется для растворения при этой температуре сульфата цинка массой 1000 кг?
- 431. Растворимость NH_4Cl при 50 °C равна 50 г. Определите концентрацию раствора NH_4Cl в массовых долях (ω , %).
- 432. Определите растворимость KCl при 25 °C, если при этой температуре для насыщения воды массой 25,00 г требуется соль массой 8,75 г.
- 433. Для очистки методом перекристаллизации калийная селитра массой 500 г растворена при нагревании в воде массой 600 г. Полученный раствор охлажден до 0 °C. Растворимость KNO_3 при 0 °C составляет 17 г. Какую массовую долю (ω , %) составляют при этом потери за счет растворимости соли? Определите выход чистой соли.
- 434. Растворимость KNO $_3$ при 35 °C составляет 55 г. Какую массу соли следует взять для приготовления насыщенного при этой температуре раствора массой 60 г?
- 435. В насыщенном при 90 °C растворе $K_2Cr_2O_7$ массовая доля соли составляет 45,2 %. Какова растворимость дихромата калия при данной температуре?
- 436. Сколько КСl выпадет в осадок при охлаждении насыщенного при 80 °C раствора массой 604,4 г до 20 °C, если растворимость при этих температурах составляет 51,1 г и 34,0 г, соответственно.
- 437. Сколько AgNO₃ выпадет в осадок при охлаждении насыщенного при 60 °C раствора массой 2,5 кг до 10 °C, если растворимость при этих температурах составляет 525 г и 170 г, соответственно.
- 438. Растворимость бромида марганца при 0 °C составляет 127 г. Массовая доля (ω , %) этой соли в насыщенном растворе при 40 °C равна 62,8 %. Насыщенный при 0 °C раствор массой 250 г нагрели до 40 °C. Какую массу соли можно дополнительно растворить в этом растворе?
- 439. При некоторой температуре растворимость H_2S в спирте ($\rho = 0.8 \text{ г/см}^3$) выражается объемным соотношением 10 : 1. Найдите массовую долю (%) H_2S в таком растворе.
- 440. Растворимость в воде O_2 и N_2 выражается соответственно объемным соотношением 1:0,048 и 1:0,024. Вычислите объемные доли (ϕ , %) кислорода и азота, содержащихся в воздухе, растворенном в воде.
- 441. При охлаждении насыщенного при $100~^{\circ}$ С раствора $NaNO_3$ до $20~^{\circ}$ С выделилась соль массой $120~^{\circ}$ С Сколько соли и воды было взято для перекристаллизации, если растворимость $NaNO_3$ при указанных температурах составляет $176~^{\circ}$ и $88~^{\circ}$ г, соответственно?
- 442. При некоторой температуре был растворен NH_4Cl массой $300~ \Gamma$ в воде массой $500~ \Gamma$. Вычислите массу хлорида аммония, которая выделится из раствора при охлаждении его до $50~ ^{\circ}C$. Растворимость NH_4Cl при $50~ ^{\circ}C$ составляет $50~ \Gamma$.
- 443. Массовая доля сульфата калия в насыщенном при 10 °C водном растворе равна 8,44 %. Вычислите растворимость сульфата калия при этой температуре.
- 444. Растворимость KMnO₄ при 20 °C составляет 6,3 г на 100 г воды. Определите концентрацию KMnO₄ (ω , % и c_m).

5.3. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

П р и м е р 77. При 25 °C давление насыщенного пара воды составляет 3,166 кПа (23,75 мм рт. ст.). Определите при той же температуре давление насыщенного пара над 5%-ным водным раствором карбамида $CO(NH_2)_2$.

Решение. Для расчета по формуле

$$P_1 = N_1 P_0 (5.3.1)$$

нужно вычислить мольную долю растворителя N_1 . В 100 г раствора содержится 5 г карбамида (мольная масса 60 г/моль) и 95 г воды (мольная масса 18 г/моль). Количество карбамида и воды соответственно равно:

$$v_2 = 5/60 = 0.083$$
 моль; $v_1 = 95/18 = 5.278$ моль.

Находим мольную долю воды:

$$N_1 = v_1/(v_1 + v_2) = 5.278/(5.278 + 0.083) = 5.278/5.361 = 0.985.$$

Следовательно,

$$P_1 = 0.985 \cdot 3.166 = 3.119 \text{ к}$$
Па (или 23.31 мм рт. ст.).

П р и м е р 78. Рассчитайте, при какой температуре должен кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

Решение. $M(C_6H_{12}O_6) = 180$ г/моль. По формуле (5.1.2) определим моляльность раствора:

$$c_m = 54.1000/180.250 = 1,2$$
 моль /1000 г воды.

По формуле

$$\Delta t_{\text{крист}} = K_{\text{кр}} c_m \tag{5.3.2}$$

находим

$$\Delta t_{\text{KDMCT}} = 1,86.1,20 = 2,23^{\circ}.$$

Следовательно, раствор будет кристаллизоваться при – 2,23 °C.

 Π р и м е р 79. Раствор, содержащий 8 г некоторого вещества в 100 г диэтилового эфира, кипит при 36,86 °C, тогда как чистый эфир кипит при 35,60 °C. Определите молекулярную массу растворенного вещества.

Решение. Из условия задачи находим

$$\Delta t_{\text{KMII}} = 36.86 - 35.60 = 1.26^{\circ}$$
.

По уравнению $\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} c_m$ определяем моляльность раствора:

$$1,26 = 2,02 \cdot c_m$$
; $c_m = 1,26/2,02 = 0,624$ моля на 1000 г эфира.

Мольную массу вещества найдем из соотношения (5.1.2):

$$M = \frac{8 \cdot 1000}{0,624 \cdot 100} = \frac{80}{0,624} = 128,2$$
 г/моль.

Молекулярная масса растворенного вещества равна 128,2 а.е.м.

П р и м е р 80. Определите молекулярную массу неэлектролита, если его навеска массой 17,64 г была растворена в воде и объем раствора доведен до 1000 см^3 . Измеренное осмотическое давление раствора оказалось равным $2,38\cdot10^5$ Па при 20 °C.

Решение. Подставляя экспериментальные данные в уравнение Вант-Гоффа

$$M = mRT/PV, (5.3.3)$$

получим

$$M = 17,64.8,31.293 / 2,38.10^5.10^{-3} = 180,3.10^{-3}$$
 кг/моль,

или

$$M = 180,3$$
 г/моль.

Молекулярная масса равна 180,3 а.е.м.

Пример 81. Навеска вещества массой 12,42 г растворена в 500 см³ воды. Давление пара полученного раствора при 20 °C равно 3732,7 Па. Давление пара воды при той же температуре равно 3742 Па. Рассчитайте мольную массу растворенного вещества.

Решение. Пользуясь законом Рауля

$$\Delta P / P_0 = v_1 / v_2 \tag{5.3.4}$$

и учитывая условия задачи, получим

$$\Delta P = 3742 - 3732,7 = 9,3 \text{ Ta}; \quad v_2 = 500/18 = 27,78 \text{ моль};$$

тогда число молей (v_1) растворенного вещества будет равно

$$\Delta P v_2 / P_0 = 9,3.27,78/3742 = 0,069$$
 моль.

Поскольку $v_1 = m / M$, то $M = m / v_1 = 12,42/0,069 = 180$ г/моль.

П р и м е р 82. Чему равно при 0 °C осмотическое давление растворов неэлектролитов молярных концентраций: 0,100; 0,800; 0,025 моль/дм³?

Решение. Так как все растворы неэлектролитов молярной концентрации 1 моль/дм³ имеют одинаковое осмотическое давление, равное $22,7\cdot10^5$ Па при 0 °C, то осмотическое давление растворов неэлектролитов заданных концентраций будет равно $2,27\cdot10^5$; $1,82\cdot10^6$; $2,67\cdot10^4$ Па, соответственно.

Пример 83. Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка в 125 г воды, кристаллизуется при –0,23 °C. Определите кажущуюся степень диссоциации ZnCl₂.

Решение. Найдем моляльную концентрацию (c_m) соли в растворе. Поскольку мольная масса ZnCl₂ равна 136,3 г/моль, то

$$c_m = 0.85 \cdot 1000/136, 3 \cdot 125 = 0.050$$
 моль на 1000 г H_2O .

Теперь определим понижение температуры кристаллизации без учета диссоциации электролита (криоскопическая постоянная воды равна 1,86):

$$\Delta t_{\text{крист.выч}} = K_{\text{кр}} c_m = 1,86.0,050 = 0,093^{\circ}.$$

Сравнивая найденное значение с экспериментально определенным понижением температуры кристаллизации, вычисляем изотонический коэффициент *i*:

$$i = \Delta t_{\text{крист}} / \Delta t_{\text{крист.выч}} = 0,23/0,093 = 2,47.$$

Кажущуюся степень диссоциации соли найдем из соотношения

$$\alpha = (i-1)/(n-1)$$

$$\alpha = (2,47-1)/(3-1) = 0,735.$$
 (5.3.5)

Пример 84. При растворении гидроксида натрия массой 12 г в воде массой 100 г температура кипения повысилась на 2,65°. Определите степень диссоциации (%) гидроксида натрия.

Решение. Для сильных электролитов имеем:

$$\Delta t_{\text{KMII}} = i K_{26} c_m, \qquad (5.3.6)$$

ипи

$$i = \Delta t_{\text{KMII}} / K_{26} c_m = 2,65.40.100 / 0,52.12.1000 = 1,70.$$

Тогда
$$\alpha = (i-1)/(n-1) = (1,70-1)/(2-1) = 0,70$$
 или 70 %.

Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы зависят только от природы растворителя. Значения этих констант для некоторых растворителей представлены в табл. 7.

| 7 | Эбуллиоскопическая | ш | ипилемопинеская | COUCTOUTLE |
|-----|--------------------|---|-----------------|------------|
| / • | ЭОУЛЛИОСКОПИЧЕСКАЯ | и | криоскопическая | константы |

| Растворитель | $K_{ m kp}$, град | $K_{ m s6}$, град |
|------------------|--------------------|--------------------|
| Вода | 1,86 | 0,52 |
| Бензол | 5,10 | 2,57 |
| Этиловый эфир | 2,12 | _ |
| Фенол | 7,3 | 3,60 |
| Ацетон | _ | 1,80 |
| Уксусная кислота | 3,9 | 3,1 |
| CCl ₄ | 2,98 | 5,3 |

Для определения силы кислоты ее необходимо записать в виде $\Theta_m(OH)_n$. Если $m=2\dots 3$, то кислота сильная, а если $m=0\dots 1$ – слабая. Например: $H_2SO_4-\Theta_2(OH)_2$ – сильная; $H_2CO_3-CO(OH)_2$ – слабая; $HCIO_4$ – CI(OH) – слабая; $HCIO_4$ – CIO(OH) – слабая; $HCIO_3$ – $CIO_2(OH)$ – сильная: H_3PO_4 – $PO(OH)_3$ – слабая; $HMnO_4$ – $MnO_3(OH)$ – сильная; H_2CrO_4 – $CrO_2(OH)_2$ – сильная и т.д.

Для решения задач данного раздела использовать значения величин из табл. 7.

- 445. Чему равно осмотическое давление раствора неэлектролита при 27 °C, если в 500 см³ раствора содержится 0,6 моль вещества?
- 446. Осмотическое давление раствора мочевины ($(NH_2)_2CO$) при 0 °C равно 6,8·10⁵ Па. Найдите ее массу в 1 дм³ раствора.
- 447. Неэлектролит массой 11,5 г содержится в 250 см 3 раствора. Осмотическое давление этого раствора при 17 °C равно 12,04·10 5 Па. Определите мольную массу неэлектролита.
 - 448. Чему равно давление пара раствора содержащего:
 - а) мочевину массой 2,4 г в воде массой 90,0 г;
 - б) глюкозу массой 27 г в 360 см³ воды?

Давление пара воды при той же температуре равно 157,3 кПа.

449. Каким будет давление пара раствора при 65 °C, если он содержит сахарозу массой 13,68 г в воде массой 90,00 г, а давление водяного пара при той же температуре равно 25,0 кПа?

- 450. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 2,34 кПа. Определите массу глицерина ($C_3H_8O_3$), которую надо растворить в воде массой 180 г, чтобы получить давление пара на 133,3 Па меньше.
- 451. К 0,5 M раствору сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) объемом 100 см³ добавили воду объемом 300 см³. Определите осмотическое давление полученного раствора при 25 °C.
- 452. Анилин ($C_6H_5NH_2$) массой 3,1 г растворен в эфире массой 40,2 г. Давление пара полученного раствора равно 813,9 кПа, а давление пара чистого эфира при той же температуре составляет 863,8 кПа. Рассчитайте молекулярную массу эфира.
- 453. Раствор, содержащий неэлектролит массой $0{,}512$ г в бензоле массой $100{,}000$ г, кристаллизуется при $5{,}296$ °C. Температура кристаллизации бензола равна $5{,}500$ °C. Вычислите молярную массу растворенного вещества.
- 454. Вычислите массовую долю (ω , %) водного раствора сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$), зная, что температура кристаллизации раствора равна -0.93 °C.
- 455. Вычислите температуру кристаллизации водного раствора мочевины ($(NH_2)_2CO$), содержащего мочевину массой 5 г в воде массой 150 г.
- 456. Раствор, содержащий камфору ($C_{10}H_{16}O$) массой 3,04 г в бензоле массой 100,00 г, кипит при 80,714 °C. Температура кипения бензола, равна 80,200 °C. Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола.
- 457. Вычислите массовую долю (ω , %) глицерина ($C_3H_8O_3$) в водном растворе, зная, что этот раствор кипит при 100.39 °C.
- 458. Вычислите мольную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий этот неэлектролит массой 2,25 г в воде массой 250,00 г, кристаллизуется при температуре –0,279 °C.
- 459. Сколько мочевины ((NH₂)₂CO) следует растворить в воде массой 250 г, чтобы температура кипения повысилась на 0.26° ?
- 460. При растворении некоторого неэлектролита массой 2,3 г в воде массой 125,0 г температура кристаллизации понижается на 0,372°. Вычислите молярную массу неэлектролита.
- 461. Какую массу мочевины ($(NH_2)_2CO$) следует растворить в воде массой 75 г, чтобы температура кристаллизации понизилась на $0,465^{\circ}$?
- 462. Вычислите массовую долю (ω , %) глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в водном растворе, зная, что этот раствор кипит при 100,26 °C.
- 463. Какую массу фенола (C_6H_5OH) следует растворить в бензоле массой 125 г, чтобы температура кристаллизации раствора была ниже температуры кристаллизации бензола на 1,7°?
- 464. Вычислите температуру кипения раствора нафталина ($C_{10}H_8$) в бензоле с массовой долей 5 %. Температура кипения бензола 80,2 °C.
- 465. Раствор, содержащий некоторый неэлектролит массой 25,65 г в воде массой 300,00 г, кристаллизуется при температуре –0,465 °C. Вычислите молярную массу неэлектролита.
- 466. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий антрацен ($C_{14}H_{10}$) массой 4,25 г в уксусной кислоте массой 100,00 г, кристаллизуется при 15,718 °C. Температура кристаллизации уксусной кислоты 16,650 °C.
- 467. При растворении серы массой 4,86 г в бензоле массой 60,00 г температура его кипения повысилась на 0,81°. Из скольких атомов состоит молекула серы в этом растворе?
- 468. Температура кристаллизации раствора, содержащего некоторый неэлектролит массой $66,3\,$ г в воде массой $500,0\,$ г, равна $0,558\,$ °C. Вычислите мольную массу неэлектролита.
- 469. Какую массу анилина ($C_6H_5NH_2$) следует растворить в этиловом эфире массой 50 г, чтобы температура кипения этилового эфира была ниже температуры кипения раствора на $0,53^{\circ}$?
 - 470. Вычислите температуру кристаллизации раствора этилового спирта (С₂Н₅ОН) с массовой долей 2 %.
- 471. Определите формулу вещества, в котором массовая доля углерода составляет 40,00 %, водорода -6,66 %, серы -53,34 %. Раствор, содержащий это вещество массой 0,3 г в бензоле массой 27,0 г, имеет температуру замерзания на $0,308^{\circ}$ ниже температуры замерзания бензола.
- 472. Раствор, содержащий пероксид водорода массой 1,477 г в воде массой 100,00 г, замерзает при температуре –0,805 °C. Вычислите молекулярную массу пероксида водорода.
- 473. Температура кипения раствора, содержащего салициловую кислоту ($C_7H_6O_3$) массой 5,7 г в спирте массой 125,0 г, равна 78,4 °C. Температура кипения чистого спирта равна 78,0 °C. Вычислите эбуллиоскопическую константу спирта.
- 474. В каких объемных отношениях надо взять воду и этиленгликоль ($\rho = 1,116 \text{ г/м}^3$), чтобы приготовленный из них антифриз замерзал при -20 °C?
- 475. Определите изотонический коэффициент раствора, содержащего КОН массой 2,1 г в воде массой 250,0 г и замерзающего при температуре -0,519 °C.
- 476. Раствор, содержащий карбонат натрия массой 0,53 г в воде массой 200,00 г, кристаллизуется при 0,13 °C. Вычислите кажущуюся степень диссоциации этой соли.
- 477. Определите степень диссоциации (%) раствора, содержащего хлорид аммония массой 1,07 г в 200 см³ воды, если температура кипения этого раствора равна 100,09 °C.
- 478. Какое значение имеет степень диссоциации (%) раствора хлорида кобальта, моляльность которого равна 0.12 моль/кг, если он замерзает при -0.62 °C?

- 479. Определите моляльность раствора бинарного электролита, если его водный раствор замерзает при 0.31 °C, а степень диссоциации равна 66.5 %.
- 480. Кажущиеся степени диссоциации 0.1 М растворов CaCl₂ и AlCl₃ приблизительно одинаковые. Какой раствор будет замерзать при более низкой и кипеть при более высокой температуре?
- 481. Раствор KCl, моляльность которого равна 1 моль/кг, замерзает при -3.36 °C. Определите изотонический коэффициент и степень диссоциации (%).
- 482. Чему равен изотонический коэффициент для растворов бинарных электролитов при следующих значениях степени диссоциации: 1,0 %; 75,0 %?
- 483. Чему равен изотонический коэффициент 0,1 н раствора сульфата цинка, если экспериментально найденная степень диссоциации равна 40 %.
- 484. Определите концентрацию (моль-ионов) Na^+ и SO_4^{2-} в 250 см 3 раствора, содержащего сульфат натрия массой 3,55 г, считая диссоциацию соли полной.
- 485. Чему равна концентрация (моль-ионов) Fe^{3+} и SO_4^{2-} в 400 см 3 раствора, содержащего сульфат железа(III) массой 1,6 г, если считать диссоциацию соли полной?
 - 486. Какой из растворов является слабым электролитом: BaCl₂, H₂CO₃, NH₄Cl, H₂SO₄?
 - 487. Какой из растворов является сильным электролитом: H₂O, Ca(OH)₂, Cr(OH)₃, Cu(OH)₂?
 - 488. Какой из растворов НЈ, НВг, НСІ, НГ наиболее слабый электролит?
- 489. В воде объемом 1 дм³ растворили 1 моль кислоты. Какой из растворов имеет наибольшую концентрацию ионов водорода: муравьиной, уксусной, ортофосфорной или азотной кислот?
 - 490. Как изменится степень диссоциации раствора уксусной кислоты при разбавлении водой?
 - 491. Определите сумму коэффициентов в уравнении электролитической диссоциации:
 - а) двойной соли сульфат аммония-хрома(III);

 - б) (NH₄)₃(HSO₄)SO₄; в) Na₃(HCO₃)CO₃; г) KMg(SO₄)Cl; д) K₃[Al(OH)₂](SO₄)₂; е) K₃Na(SO₄)₂; ж) Ca₂(HPO₄)SO₄ ж) Ca₂(HPO₄)SO₄;
 - 3) Cu₂(H₂PO₄)₂Cl₂.

5.4. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Пример 85. Концентрация ионов водорода в растворе равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Определите рН раствора. Решение.

$$pH = - \lg [H^{+}];$$

$$pH = - \lg(4 \cdot 10^{-3}) = -\lg 4 - \lg 10^{-3} = 3 - \lg 4 = 3 - 0.6 = 2.40.$$

П р и м е р 86. Определите концентрацию ионов водорода в растворе, рН которого равен 4,60. Решение. Согласно условию задачи $-\lg[H^+] = 4,60$. Следовательно,

$$\lg[H^+] = -4.60 = \overline{5}.40$$
.

Отсюда по таблице логарифмов находим: $[H^+] = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Пример 87. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, рН которого равен 10,80? *Решение*. Из соотношения pH + pOH = 14 находим

$$pOH = 14 - pH = 14 - 10,80 = 3,20.$$

Отсюда – $lg[OH^-] = 3,20$ или $lg[OH^-] = -3,20 = \overline{4},80$.

Этому значению логарифма соответствует значение $6{,}31\cdot10^{-4}$. Следовательно, $[OH^-] = 6{,}31\cdot10^{-4}$ моль/дм³.

Пример 88. Определите водородный показатель раствора, в 1 дм³ которого содержится гидроксид натрия массой 0,1 г. Диссоциацию щелочи считать полной.

Решение. Количество NaOH в 1 дм³ раствора составит

$$0.1/40 = 2.5 \cdot 10^{-3}$$
 моль/дм³.

Следовательно, учитывая полную диссоциацию:

$$[OH^{-}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^{3};$$

$$pOH = -\lg(2.5 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 2.5 = 3 - 0.4 = 2.6.$$

Так как pH + pOH = 14, то pH = 14 - 2.6 = 11.4.

П р и м е р 89. Вычислите водородный показатель раствора уксусной кислоты концентрации 0,01 моль/дм³, степень диссоциации которой равна 4,2 %.

Решение. Для слабых электролитов имеем:

$$[H^{+}] = \sqrt{K_k c_k} ;$$

$$[H^{+}] = \alpha c = 0.042 \cdot 0.01 = 4.2 \cdot 10^{-4};$$

$$pH = -\lg(4.2 \cdot 10^{-4}) = 4 - \lg 4.2 = 4 - 0.6 = 3.4.$$
(5.4.1)

П р и м е р 90. Определите степень диссоциации (%) и $[H^+]$ по первой ступени диссоциации 0,1 M раствора H_2S , если константа диссоциации H_2S по первой ступени равна $6 \cdot 10^{-8}$.

Решение.

1)
$$H_2S = H^+ + HS^-$$
; 2) $HS^- = H^+ + S^{2-}$;
$$\alpha = \sqrt{\overline{K}/c}$$
; (5.4.2)

$$\alpha = \sqrt{K/c} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8}/0.1} = \sqrt{60 \cdot 10^{-8}} = 7.8 \cdot 10^{-4}$$
или 7,8·10⁻²%;

$$\left[\mathrm{H}^{+}\right] = \sqrt{\overline{K}c} \; ; \tag{5.4.3}$$

$$[H^+] = \sqrt{Kc} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0.1} = 7.8 \cdot 10^{-5}$$
 моль/дм³.

Пример 91. Вычислите рН 0,05 М раствора КОН.

Решение. КОН – сильный электролит. Для сильных электролитов:

$$[OH^-] = c (KOH) = 0.05 \text{ моль/дм}^3;$$

 $pOH = -lg [OH^-] = -lg(5 \cdot 10^{-2}) = 2 - lg5 = 1.3;$
 $pOH + pH = 14; \quad pH = 14 - pOH = 14 - 1.3 = 12.7.$

П р и м е р 92. Вычислите концентрацию ионов $[H^+]$ и pH 0,5 M раствора пропионовой кислоты C_2H_5COOH . $K_{\pi}(C_2H_5COOH) = 1,4\cdot10^{-5}$.

Решение. C_2H_5COOH – слабая кислота. Для слабых кислот [H^+] вычисляют по формуле (5.4.3). Тогда

$$[H^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = \sqrt{0,7 \cdot 10^{-5}} = 2,6 \cdot 10^{-3}$$
 моль/дм³;
 $pH = -lg [H^+] = -lg (2,6 \cdot 10^{-3}) = 3 - lg2,6 = 2,58.$

П р и м е р 93. К 80 см³ 0,1 н раствора CH_3COOH прибавили 20 см³ 0,2 н раствора CH_3COONa . Рассчитайте pH полученного раствора, если $K_{\pi}(CH_3COOH) = 1,78 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Объем раствора, полученного после сливания исходных растворов, равен $V = 80 + 20 = 100 \text{ cm}^3$;

$$c_{\rm K}$$
 = H (CH₃COOH) V (CH₃COOH)/ $V_{\rm pactBopa}$ = 0,1·80/100 = 0,08 моль/дм³; $c_{\rm c}$ = H (CH₃COONa) V (CH₃COONa)/ $V_{\rm pactBopa}$ = 0,2·20/100 = 0,04 моль/дм³.

Для буферных растворов, образованных слабой кислотой и солью этой кислоты, $[H^+]$ находят по формуле

$$[H^+] = K_{\kappa} c_{\kappa} / c_{c}; \qquad (5.4.4)$$

$$[H^+] = 1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08 / 0,04 = 3,56 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pH = -lg [H^+]; \quad pH = -lg (3,56 \cdot 10^{-5}) = 5 - lg3,56 = 4,45.$$

П р и м е р 94. Формиатный буферный раствор имеет рH = 2,75. Рассчитайте соотношение концентраций муравьиной кислоты и формиата натрия в этом растворе. $K_{\pi}(HCOOH) = 1,77 \cdot 10^{-4}$.

Решение.

$$pH = 2,75;$$
 $[H^+] = 10^{-2,75} = 10^{-3} \cdot 10^{0,25} = 1,77 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Из формулы (5.4.4) следует, что

$$c_{\kappa}/c_{c} = [H^{+}]/K_{\kappa} = 1,77 \cdot 10^{-3}/1,77 \cdot 10^{-4} = 10:1.$$

Задачи

- 492. Сколько граммов гидроксида калия содержится в 10 дм³ раствора, водородный показатель которого равен 11?
- 493. Водородный показатель (pH) одного раствора равен 2, а другого 6. В 1 дм³ какого раствора концентрация ионов водорода больше и во сколько раз?
- 494. Укажите реакцию среды и найдите концентрацию $[H^+]$ и $[OH^-]$ -ионов в растворах, для которых pH равен:
 - a) 1,6; 6) 10,5
 - 495. Вычислите pH растворов, в которых концентрация [H⁺]-ионов равна (моль/дм³):
 - a) $2.0 \cdot 10^{-7}$; 6) $8.1 \cdot 10^{-3}$; B) $2.7 \cdot 10^{-10}$.
 - 496. Вычислите рН растворов, в которых концентрация ионов [ОН⁻] равна (моль/дм³):
 - a) $4,6\cdot10^{-4}$; 6) $8,1\cdot10^{-6}$; B) $9,3\cdot10^{-9}$.
 - 497. Вычислите молярную концентрацию одноосновной кислоты (НАп) в растворе, если
 - a) pH = 4, $\alpha = 0.01$; 6) pH = 3, $\alpha = 1$ %; B) pH = 6, $\alpha = 0.001$.
- 498. Вычислите pH 0,01 н. раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0.042.
 - 499. Вычислите рН следующих растворов слабых электролитов:
 - a) 0,02 M NH₄OH;
- б) 0,1 M HCN;
- в) 0,05 н. НСООН;
- г) 0,01 M CH₃COOH.
- 500. Чему равна молярная концентрация раствора уксусной кислоты, рН которой равен 5,2?
- 501. Определите молярную концентрацию раствора муравьиной кислоты (HCOOH), если α = 6 %, K_{HCOOH} = $1.86 \cdot 10^{-4}$.
- 502. Найдите степень диссоциации (%) и $[H^+]$ 0,1 M раствора CH_3COOH , если константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8\cdot10^{-5}$.
 - 503. Вычислите [H $^{+}$] и pH 0,01 М и 0,05 н. растворов H_2SO_4 .
 - 504. Вычислите [H^+] и pH раствора H_2SO_4 с массовой долей кислоты 0,5 % ($\rho = 1,00 \text{ г/см}^3$).
 - 505. Вычислите pH раствора гидроксида калия, если в 2 дм³ раствора содержится 1,12 г КОН.
 - 506. Вычислите [H⁺] и рН 0,5 M раствора гидроксида аммония. $K_{\pi}(NH_4OH) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
- 507. Вычислите pH раствора, полученного при смешивании $500 \text{ cm}^3 0,02 \text{ M CH}_3\text{COOH c равным объемом } 0,2 \text{ M CH}_3\text{COOK}.$
- 508. Определите pH буферной смеси, содержащей равные объемы растворов NH₄OH и NH₄Cl с массовыми долями 5,0 %.
- 509. Вычислите в каком соотношении надо смешать ацетат натрия и уксусную кислоту, чтобы получить буферный раствор с pH = 5.
 - 510. В каком водном растворе степень диссоциации наибольшая:
 - a) 0,1 M CH₃COOH; б) 0,1 M HCOOH; в) 0,1 M HCN?
 - 511. Выведите формулу для расчета рН:
 - а) ацетатной буферной смеси;
 - б) аммиачной буферной смеси.
 - 512. Вычислите молярную концентрацию раствора НСООН, имеющего рН = 3.

5.5. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Пример 95. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) КСN, б) Na₂CO₃, в) ZnSO₄. Определите реакцию среды растворов этих солей.

Решение.

а) Цианид калия KCN — соль слабой одноосновной кислоты HCN и сильного гидроксида KOH. При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциируют на катионы K^+ и анионы CN^- . Катионы K^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как KOH — сильный электролит. Анионы же CN^- связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN. Соль гидролизуется по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза

$$CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH^-$$

или в молекулярной форме

$$KCN + H_2O \leftrightarrow HCN + KOH$$
.

В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH^- , поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию (pH > 7).

б) Карбонат натрия Na_2CO_3 – соль слабой многоосновной кислоты и сильного гидроксида. В этом случае анионы соли CO_3^{2-} , связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислой соли HCO_3^{-} , а не молекулы

 ${
m H}_2{
m CO}_3$, так как ионы ${
m HCO}_3^-$ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы ${
m H}_2{
m CO}_3$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$$

или в молекулярной форме

$$Na_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow NaHCO_3 + NaOH/$$

В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию (рН > 7).

в) Сульфат цинка $ZnSO_4$ – соль слабого многокислотного гидроксида $Zn(OH)_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Zn^{2+} связывают гидроксильные ионы воды, образуя катионы основной соли $ZnOH^+$. Образование молекул $Zn(OH)_2$ не происходит, так как ионы $ZnOH^+$ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $Zn(OH)_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по катиону. Ионномолекулярное уравнение гидролиза

$$Zn^{2+} + H_2O \leftrightarrow ZnOH^+ + H^+$$

или в молекулярной форме

$$2ZnSO_4 + 2H_2O \leftrightarrow (ZnOH)_2SO_4 + H_2SO_4$$
.

В растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому раствор $ZnSO_4$ имеет кислую реакцию (pH < 7). **Пример 96.** Какие продукты образуются при смешивании растворов $Al(NO_3)_3$ и K_2CO_3 ? Составьте

П р и м е р 96. Какие продукты образуются при смешивании растворов $Al(NO_3)_3$ и K_2CO_3 ? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнение реакции.

Решение. Соль $Al(NO_3)_3$ гидролизуется по катиону, а K_2CO_3 – по аниону:

$$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+;$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-.$$

Если растворы этих солей находятся в одном сосуде, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, так как ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O . При этом гидролитическое равновесие сдвигается вправо и гидролиз каждой из взятых солей идет до конца с образованием $Al(OH)_3$ и $CO_2(H_2CO_3)$. Ионно-молекулярное уравнение

$$2A1^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2;$$

молекулярное уравнение

$$2Al(NO_3)_3 + 3K_2CO_3 + 3H_2O = 42Al(OH)_3 + 3CO_2 \uparrow + 6KNO_3$$

П р и м е р 97. Составьте уравнение реакций гидролиза Na_2SO_3 . Определите, в какую сторону сместится равновесие, если к раствору этой соли добавить: а) NaOH; б) HCl; в) K_2CO_3 ; г) $Al_2(SO_4)_3$.

Решение. Составим уравнение диссоциации Na₂SO₃:

$$Na_2SO_3 \leftrightarrow 2Na^+ + SO_3^{2-}$$
.

Кислотным остатком слабой кислоты здесь является ион SO_3^{2-} , следовательно, ионное уравнение гидролиза будет иметь вид

$$SO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow HSO_3^- + OH^-, pH > 7;$$

молекулярное уравнение гидролиза

$$Na_2SO_3 + HOH \leftrightarrow NaHSO_3 + NaOH$$
.

- а) Так как в результате гидролиза сульфита натрия создается щелочная среда, согласно принципу Ле-Шателье, при добавлении NaOH равновесие сместится в сторону исходных веществ.
- б) При добавлении кислоты ионы H^+ и OH^- образуют воду, следовательно, концентрация OH^- понижается, и равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции.
- в) Чтобы определить, в какую сторону сместится равновесие при добавлении K₂CO₃, составим уравнение гидролиза этой соли и определим кислотность среды:

$$K_2CO_3 \leftrightarrow 2K^+ + CO_3^{2-}$$
.

Кислотным остатком слабой кислоты является ион CO_3^{2-} , следовательно, процесс гидролиза можно представить в виде

$$CO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-, pH > 7;$$

 $K_2CO_3 + HOH \leftrightarrow KHCO_3 + KOH.$

В результате процесса гидролиза K_2CO_3 , так же как и в случае гидролиза Na_2SO_3 , образуются свободные ионы OH^- , следовательно, согласно принципу Ле-Шателье, добавление K_2CO_3 к раствору Na_2SO_3 вызывает смещение равновесия в сторону исходных веществ.

 Γ) Чтобы определить направление смещения равновесной системы при добавлении в нее сульфата алюминия, составим уравнение гидролиза $Al_2(SO_4)_3$:

$$Al^{3+} + HOH \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+, pH < 7;$$

 $Al_2(SO_4)_3 + 2HOH \leftrightarrow 2AlOHSO_4 + H_2SO_4.$

В результате гидролиза $Al_2(SO_4)_3$ образуются свободные ионы водорода, которые с ионами гидроксила OH^- образуют воду:

$$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$$
.

При этом содержание OH⁻ в системе понизится, следовательно, согласно принципу Ле-Шателье, произойдет смещение равновесия в сторону продуктов реакции.

Задачи

- 513. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей:
 - a) Ni(NO₃)₂ и Na₂SO₃;
- б) FeCl₃, Na₂CO₃ и KCl;
- в) AlCl₃, K₂CO₃ и NaNO₃;
- г) K₂S, ZnSO₄ и NaCl;
- д) NaClO, ZnCl₂ и K₂SO₄;
- e) Pb(NO₃)₂, KCN и NaNO₃;
- ж) Na₃PO₄, CuSO₄ и CH₃COOK; 3) BaS, FeSO₄ и NaCN;
- и) K₂SO₃, NH₄NO₃ и KCl.

Какое значение рН имеют растворы этих солей (больше или меньше 7)?

- 514. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов:
 - a) Na₂S и AlCl₃;
- б) K₂SO₃ и Al(NO₃)₃;
- в) $Cr(NO_3)_3$ и K_2CO_3 ; г) $FeCl_3$ и Na_2S .
- 515. Какая из двух солей при равных условиях подвергается в большей степени гидролизу:
 - a) К₂CO₃ или К₂S;
- б) FeCl₃ или FeCl₂;
- в) Na₃BO₃ или Na₃PO₄;
- г) MgCl₂ или ZnCl₂;
- д) КСМ или СН₃СООК;
- e) K₃PO₄ или K₃BO₃?

Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей (табл. 8).

8. Константы диссоциации (К_п) некоторых кислот и гидроксидов

| Соединение | Ступень диссоциации | $K_{\scriptscriptstyle\mathcal{I}}$ | Соединение | Ступень диссоциации | $K_{\scriptscriptstyle\mathcal{A}}$ |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------------------|----------------------|------------------------|-------------------------------------|
| H ₂ CO ₃ | I | $4,30\cdot10^{-7}$ | H_2S | I | $8,00 \cdot 10^{-8}$ |
| Π_2CO_3 | II | $4,70 \cdot 10^{-11}$ | П25 | II | $2,00 \cdot 10^{-15}$ |
| | I | $6,30\cdot10^{-3}$ | Fe(OH) ₂ | II | 5,50.10-8 |
| $Fe(OH)_3$ | II | $1,82 \cdot 10^{-11}$ | | I | $7,60\cdot10^{-3}$ |
| | III | $1,36 \cdot 10^{-12}$ | H_3PO_4 | II | $5,90 \cdot 10^{-8}$ |
| H_3BO_3 | I | $6,00 \cdot 10^{-10}$ | | III | $3,50\cdot10^{-13}$ |
| $Mg(OH)_2$ | II | $2,50\cdot10^{-3}$ | Zn(OH) ₂ | II | $4,90 \cdot 10^{-7}$ |
| HCN | I | $7,00 \cdot 10^{-10}$ | CH ₃ COOH | I | 1,80·10 ⁻⁵ |
| НСООН | I | $1,80\cdot10^{-4}$ | н со | I | $1,70 \cdot 10^{-2}$ |
| HNO ₂ | I | $5,10\cdot10^{-4}$ | H_2SO_3 | II | $6,20\cdot10^{-8}$ |
| NH ₄ OH | | $1,80\cdot10^{-5}$ | | | |

516. К раствору Al₂(SO₄)₃ добавили следующие вещества:

a) H₂SO₄; σ) Na₂CO₃.

В каких случаях гидролиз Al₂(SO₄)₃ усилится? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные урав-

нения гидролиза соответствующих солей.

517. К раствору ZnCl₂ добавили следующие вещества:

a) HCl; б) KOH; в) K₂CO₃.

В каких случаях гидролиз ZnCl₂ усилится? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

518. К раствору FeCl₃ добавили следующие вещества:

a) HCl; б) NaOH; в) Na₂CO₃.

В каких случаях гидролиз FeCl₃ усилится? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

519. К раствору Zn(NO₃)₂ добавили следующие вещества:

a) HNO₃; б) Na₂SO₃; в) Cu(NO₃)₂.

В каких случаях гидролиз $Zn(NO_3)_2$ усилится? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

520. В каком ряду увеличивается кислотность растворов солей:

- 1) KCl, Na₂CO₃;
- 2) CaCl₂, FeCl₃;
- 3) CuSO₄, Na₂SO₄;
- 4) NaCl, KBr?
- 521. В каком ряду увеличивается щелочность растворов солей:
 - 1) K₃PO₄, KCl;
- 2) $Sr(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$;
- 3) RbCl, CuCl₂;
- 4) K₂HPO₄, K₃PO₄?

5.6. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ

В насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается равновесие между осадком (твердой фазой) электролита и ионами электролита в растворе, например:

$$\mathrm{BaSO_4} \leftrightarrow \mathrm{Ba^{2^+}} + \mathrm{SO_4}^{2^-}.$$

Поскольку в растворах электролитов состояние ионов определяется их активностями (а), то константа равновесия последнего процесса выразится уравнением

$$K = a(Ba^{2+}) a(SO_4^{2-}) / a(BaSO_4).$$

Знаменатель этой дроби, т.е. активность твердого сульфата бария, есть величина постоянная; тогда произведение $Ka(BaSO_4)$, тоже является при данной температуре константой. Отсюда следует, что произведение активностей ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} тоже представляет собой постоянную величину, называемую *произведением растворимости* и обозначаемую ΠP :

$$a(Ba^{2+}) a(SO_4^{2-}) = \Pi P(BaSO_4).$$

Произведение растворимости – это произведение активностей ионов малорастворимого электролита в его насышенном растворе. При данной температуре эта величина постоянная.

Если электролит очень мало растворим, то ионная сила его насыщенного раствора близка к нулю, а коэффициенты активности ионов мало отличаются от единицы. В подобных случаях произведение активностей ионов в выражении для ΠP можно заменить произведением их концентраций. Так, ионная сила насыщенного раствора $BaSO_4$ имеет порядок 10^{-5} и произведение растворимости $BaSO_4$ может быть записано в следующей форме:

$$\Pi P(BaSO_4) = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}].$$

В общем виде для электролита типа $A_m B_n$

$$\Pi P = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n, \qquad (5.6.1)$$

Значения произведений растворимости некоторых веществ представлены в табл. 9.

9. Произведение растворимости малорастворимых веществ при 25 °C

| Соединение | ПР |
|----------------------------------|-----------------------|
| Ag ₂ CO ₃ | $6,2\cdot10^{-12}$ |
| Ag ₂ CrO ₄ | 1,1·10 ⁻¹² |
| AgCl | $1,8\cdot10^{-10}$ |

| BaCO ₃ | 4,9·10 ⁻⁹ |
|---|----------------------|
| BaSO ₄ | $1,8\cdot10^{-10}$ |
| BaCrO ₄ | $2,0\cdot10^{-10}$ |
| CaCO ₃ | 4,8·10 ⁻⁹ |
| CaCrO ₄ | $7,0\cdot 10^{-9}$ |
| CaC ₂ O ₄ | $2,6\cdot10^{-9}$ |
| CaSO ₄ | 9,1·10 ⁻⁶ |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | $2,0\cdot 10^{-29}$ |
| Mg(OH) ₂ | $5,0\cdot10^{-12}$ |
| PbI_2 | 1,1.10-9 |
| PbCl ₂ | 1,7·10 ⁻⁵ |
| PbCrO ₄ | $1,8 \cdot 10^{-14}$ |
| PbSO ₄ | 2,2·10 ⁻⁸ |
| Pb ₃ (PO ₄) ₂ | $7,9 \cdot 10^{-43}$ |
| SrSO ₄ | 3,2·10 ⁻⁷ |
| | |

П р и м е р 98. Растворимость гидроксида магния $Mg(OH)_2$ при 18 °C равна $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Найдите произведение растворимости $Mg(OH)_2$ при этой температуре.

Решение. При растворении каждого моля $Mg(OH)_2$ в раствор переходит 1 моль ионов Mg^{2+} и вдвое больше ионов OH^- . Следовательно, в насыщенном растворе $Mg(OH)_2$

$$[Mg^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; \quad [OH^-] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Откуда

$$\Pi P(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}][OH^{-}]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4}(3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}.$$

П р и м е р 99. Произведение растворимости йодида свинца при 20 °C равно $8 \cdot 10^{-9}$. Вычислите растворимость соли (моль/дм³ и г/дм³) при указанной температуре.

Решение. Обозначим искомую растворимость через x (моль/дм³). Тогда в насыщенном растворе PbI_2 содержится x моль/дм³ ионов Pb^{2+} и 2x моль/дм³ ионов I^- . Откуда

$$\Pi P(PbI_2) = [Pb^{2+}] [I^-]^2 = x (2x)^2 = 4x^3,$$

$$x = \sqrt[3]{\Pi P(PbI_2)/4} = \sqrt[3]{8 \cdot 10^{-9} / 4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Поскольку мольная масса PbI $_2$ равна 461 г/моль, то растворимость PbI $_2$, выраженная в г/дм 3 , составит $1.3 \cdot 10^{-3} \cdot 461 = 0.6$ г/дм 3 .

 Π р и м е р 100. Вычислите растворимость $Pb_3(PO_4)_2$ и выразите ее в моль/дм³ и г/дм³, если $\Pi P[Pb_3(PO_4)_2] = 1,50\cdot10^{-32}$.

Решение.

$$Pb_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-};$$

 $\Pi P[Pb_3(PO_4)_2] = [Pb^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2.$

Растворимость малорастворимого вещества состава $A_a B_b$ равна

$$\sqrt[a+s]{\Pi P(A_a B_e)/a^a e^b},$$
(5.6.2)

тогда растворимость $Pb_3(PO_4)_2$ составит

$$^{3+2}\sqrt{\Pi P[Pb_3(PO_4)_2]/3^3 \cdot 2^2} = \sqrt[5]{1,50 \cdot 10^{-32}/108} = \sqrt[5]{1,38 \cdot 10^{-34}} = 1,68 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Чтобы выразить растворимость в г/дм³, следует полученную величину (моль/дм³) умножить на мольную массу $Pb_3(PO_4)_2$, т.е. на 811 г/моль. Тогда растворимость $Pb_3(PO_4)_2$ составит: $1,68 \cdot 10^{-7} \cdot 811 = 1,37 \cdot 10^{-4}$ г/дм³.

 Π р и м е р 101. Может ли образоваться осадок $Mg(OH)_2$, если смешать равные объемы 0,5 M раствора $MgCl_2$ и 0,1 M раствора NaOH?

Решение. При сливании двух равных объемов суммарный объем раствора увеличится вдвое, а концентрация уменьшится вдвое, т.е. концентрация раствора $MgCl_2$ будет равной 0.5/2 = 0.25 моль/дм³, а концентрация NaOH – равной 0.1/2 = 0.05 моль/дм³:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Mg(OH)_2$$
; $\PiP[Mg(OH)_2] = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 5,00\cdot 10^{-12}$.

Находим произведение концентраций ионов $[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 0.25 \cdot 0.05^2 = 6.25 \cdot 10^{-4}$. Сопоставляя полученную величину $6.25 \cdot 10^{-4}$ с табличным значением $\Pi P = 5.00 \cdot 10^{-12}$, находим, что рассчитанное произведение концентраций ионов превышает $\Pi P[Mg(OH)_2]$, т.е. раствор пересыщен и осадок должен образоваться.

 Π р и м е р 102. Вычислите растворимость PbSO₄ и выразите ее в моль/дм³ и г/дм³, если Π P(PbSO₄) = $2,20\cdot10^{-8}$.

Решение.

$$PbSO_4 \leftrightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$
; $\Pi P(PbSO_4) = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-8}$.

Растворимость $PbSO_4 = [Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{\Pi P(PbSO_4)} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. $M(PbSO_4) = 303$ г/моль.

Растворимость PbSO₄ составит $1,48\cdot10^{-4}\cdot303 = 4,48\cdot10^{-2}$ г/дм³.

Задачи

Для решения задач данного раздела использовать значения величин ПР из табл. 9.

- 522. Какая из двух солей больше растворима и во сколько раз: $CaSO_4$ или $BaSO_4$; $BaCO_3$ или $SrCO_3$; PbJ_2 или $PbCl_2$?
- 523. Почему в фильтрате после промывания осадка $CaCO_3$ появляется муть при добавлении раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и не происходит этого при добавлении раствора $(NH_4)_2SO_4$?
- 524. В какой последовательности будут выпадать осадки, если к растворам, содержащим одинаковые концентрации ионов Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} постепенно прибавлять раствор Na_2SO_4 ?
 - 525. Останется ли прозрачным фильтрат из-под осадка PbCl₂, если к нему добавить раствор KI?
- 526. При какой концентрации (моль/дм 3) CrO_4^{2-} -ионов начнется образование осадка PbCrO $_4$ из 0,1 M раствора Pb(NO $_3$) $_2$.
- 527. Смешали 100 см³ 0,5 M раствора NaCl и 50 см³ 0,5 M раствора AgNO₃. Найдите массу образующегося осадка
- 528. Какой объем 0,1 н раствора $Ca(OH)_2$ потребуется для осаждения Ca^{2+} -ионов из раствора $Ca(HCO_3)_2$ массой 489 г с массовой долей растворенного вещества равной 5 %?
- 529. Выпадет ли осадок $BaSO_4$, если к $100 \text{ cm}^3 0,2 \text{ M}$ раствора H_2SO_4 добавить такой же объем 0,2 H раствора $BaCl_2$?
- 530. В насыщенном растворе PbI_2 концентрация Γ -ионов равна $1,3\cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Определите концентрацию (моль/дм³) Pb^{2+} -ионов в этом растворе.
 - 531. Определите концентрацию (моль/дм³) каждого иона в насыщенном растворе Ag₂CO₃.
- 532. В 10 дм^3 насыщенного раствора $Mg_3(PO_4)_2$ содержится $3{,}00 \text{ г соли. Вычислите растворимость этой соли (моль/<math>\text{дм}^3$)
- 533. При комнатной температуре растворимость PbI_2 и $Ca_3(PO_4)_2$ соответственно равна $6.5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и $1.7 \cdot 10^{-3}$ г/дм³. Определите произведение растворимости этих солей.
- 534. В насыщенном растворе $CaSO_4$ объемом $1~cm^3$ содержится соль массой 0,408~mг. Найдите произведение растворимости этой соли.
- 535. Во сколько раз уменьшится растворимость AgCl в 0,01 M растворе NaCl по сравнению с его растворимостью в воде?
- 536. Во сколько раз уменьшится растворимость $BaSO_4$ в 0,1 M раствора H_2SO_4 по сравнению с его растворимостью в чистой воде?
- 537. Осадок BaSO₄ массой 0,5 г промыли 100 см³ воды. Вычислите потери BaSO₄ (г), если считать промывные воды над осадком насыщенным раствором.
- 538. Определите потери в массовых долях (ω , %) за счет растворимости осадка Mg(OH) $_2$ массой 0,2 г при промывании его водой объемом 250 см 3 .
- 539. Определите массу $CaCO_3$, которая перейдет в раствор при промывании осадка массой 0.3 г водой объемом 250 см³. Вычислите потери в массовых долях (ω , %) за счет растворимости.

5.7. РАСТВОРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕЛИНЕНИЙ

 Π р и м е р 103. Составьте координационные формулы комплексных соединений кобальта(III) 3NaNO₂·Co(NO₂)₃; CoCl₃·3NH₃·2H₂O; 2KNO₂·NH₃·Co(NO₂)₃. Координационное число кобальта(III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах и выражение для константы нестойкости (K_H) комплексных ионов.

Peшение. Ионом-комплексообразователем будет являться Co^{3+} (кобальт d-элемент). Лигандами будут ионы NO_2^- , так как ионы Na^+ не могут быть лигандами и входить во внутреннюю сферу комплексного иона.

Так как координационное число Co^{3+} равно 6, то структура комплексного иона будет $[Co(NO_2)_6]^{3-}$. Заряд комплексного иона (+3) + (-6) = -3. Следовательно, заряд комплексного иона (3-) должен компенсироваться положительным зарядом трех ионов натрия, находящихся во внешней сфере комплексного соединения. Таким образом, формула комплексного соединения будет Na_3 $[Co(NO_2)_6]$.

Уравнение электролитической диссоциации соли

$$Na_3[Co(NO_2)_6] \leftrightarrow 3Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-}$$

Уравнение диссоциации комплексного иона

$$[\operatorname{Co}(\operatorname{NO}_2)_6]^{3-} \leftrightarrow \operatorname{Co}^{3+} + 6 \operatorname{NO}_2^{-}.$$

Выражение для константы нестойкости

$$K_{H} = [Co^{3+}][NO_{2}^{-}]^{6}/[[Co(NO_{2})_{6}]^{3-}].$$

П р и м е р 104. Вычислите концентрацию ионов серебра в растворе комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$ концентрации 0,1 моль/дм³, содержащем кроме того 0,5 моль/дм³ аммиака. Константа нестойкости иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ равна 5,9·10⁻⁸.

Решение. Уравнение диссоциации комплексного иона:

$$\begin{split} \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ &\longleftrightarrow Ag^+ + 2NH_3\,; \\ K_{_{H}}(\left[Ag(NH_3)_2\right]^+) &= \left[Ag^+\right]\left[NH_3\right]^2/\left[\left[Ag(NH_3)_2\right]^+\right] = 5.9 \cdot 10^{-8}. \end{split}$$

Избыточное количество аммиака сильно смещает равновесие диссоциации влево, поэтому концентрацией аммиака, получающейся в результате диссоциации комплексного иона, можно пренебречь и считать [NH $_3$] = 0,5 моль/дм 3 . Концентрация комплексного иона по условию задачи составляет $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм 3 . Из выражения $K_{_{\rm H}}$ находим

$$[Ag^{+}] = 5.9 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2} / 0.5^{2} = 5.9 \cdot 10^{-10} / 0.25 = 2.36 \cdot 10^{-9} \text{моль/дм}^{3}.$$

Пример 105. Рассмотрите комплексные ионы $[FeF_6]^{4-}$ и $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ с точки зрения метода валентных связей (MBC).

Решение. В обоих случаях комплексообразователем является ион Fe^{2^+} . Нейтральный атом железа имеет электронную структуру: $4s^23d^64p^04d^0$; а ион Fe^{2^+} имеет следующую электронную конфигурацию: $4s^03d^64p^04d^0$, или в виде квантовых ячеек:

| 3d | | | 4s | 4p | _ | _ | 4d | _ | | | |
|-----------------------|------------|----------|------------|----------|---|---|----|---|--|--|--|
| $\uparrow \downarrow$ | \uparrow | ↑ | \uparrow | ↑ | | | | | | | |

Лиганды F⁻, входящие в состав комплексного иона, не вызывают перераспределения электронов комплексообразователя и образуют донорно-акцепторные связи с ним, используя свободные (вакантные) орбитали:

| | 3d | | | 4s | | 4p | - | | - | 4d | _ | - | |
|----------------------|----|----------|----------|----------|---|----|---|---|---|----|---|---|--|
| $\uparrow\downarrow$ | 1 | ↑ | ↑ | ↑ | × | × | × | × | × | | | | |

Здесь крестиками обозначены электронные пары лигандов F-, играющих роль доноров.

Таким образом, в комплексном ионе $[FeF_6]^{4-}$ с точки зрения метода валентных связей в образовании донорно-акцепторных связей с лигандами участвуют следующие орбитали комплексообразователя: одна орбиталь 4s, три орбитали 4p и две орбитали 4d.

Во втором комплексном ионе $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ тот же самый комплексообразователь Fe^{2+} связан с лигандами NH_3 . Их особенность заключается в том, что они, связываясь с комплексообразователем, вызывают перераспределение электронов на его орбиталях:

| 3d | | | | | 4s | | 4p | - | | 4d | |
|----------------------|----------------------|-----------------------|---|---|----|---|----|---|--|----|--|
| $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow \downarrow$ | × | × | × | × | × | × | | | |

Поэтому в данном случае в образовании связей с лигандами участвуют следующие орбитали комплексообразователя: две орбитали 3d, одна орбиталь 4s, три орбитали 4p. В рамках MBC комплексный ион $[\text{FeF}_6]^4$ называют внешнеорбитальным, а комплекс $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – внутриорбитальным, что связано с особенностями распределения электронов комплексообразователя по его орбиталям.

Комплекс $[FeF_6]^{4-}$ парамагнитен, так как он имеет свободные электроны, а комплекс $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ диамагнитен, поскольку неспаренные электроны в нем отсутствуют.

П р и м е р 106. На раствор, содержащий комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, подействовали раствором NaOH. Произойдет ли замещение лиганда? Ответ мотивируйте.

Решение. Запишем уравнение реакции замещения лиганда:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4NaOH = [Cu(OH)_4]^{2-} + 4Na^+ + 4NH_3.$$

Константы нестойкости ионов:

$$K_{H}([Cu(NH_{3})_{4}]^{2+}) = 2,1\cdot10^{-13};$$

 $K_{H}([Cu(OH)_{4}]^{2-}) = 7,6\cdot10^{-17}.$

Реакция практически протекает слева направо, так как $[Cu(OH)_4]^{2-}$ более устойчивый комплекс. Значения констант нестойкости комплексных ионов представлены в табл. 10.

| нов |
|-----|
| |

| Ион | K _H |
|---|----------------------|
| $[Ag(NH_3)_2]^{1+}$ | 5,9·10 ⁻⁸ |
| $[Ag(CN)_2]^{1-}$ | $1,0\cdot 10^{-21}$ |
| $[\mathrm{Ag}(\mathrm{NO_2})_2]^{1-}$ | $1,3\cdot 10^{-3}$ |
| $\left[\mathrm{Ag}(\mathrm{S}_2\mathrm{O}_3)_2\right]^{3-}$ | $1,0\cdot 10^{-18}$ |
| $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ | $2,1\cdot 10^{-13}$ |
| $[CuCl_4]^{2-}$ | $8,5 \cdot 10^{-2}$ |
| $[Cu(OH)_4]^{2-}$ | $7,6 \cdot 10^{-17}$ |
| $[Cu(CN)_4]^{2-}$ | $2,6 \cdot 10^{-29}$ |
| $[\mathrm{Co}(\mathrm{CN})_4]^{2^-}$ | $1,0\cdot 10^{-16}$ |
| $[\mathrm{Cd}(\mathrm{CN})_4]^{2^-}$ | $7,7 \cdot 10^{-18}$ |
| [Fe(CN) ₆] ³⁻ | $1,0 \cdot 10^{-42}$ |
| $[Fe(CN)_6]^{4-}$ | $1,0\cdot 10^{-35}$ |
| $[\mathrm{Hg}(\mathrm{CN})_4]^{2^-}$ | $3,0\cdot10^{-42}$ |
| $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ | $9.8 \cdot 10^{-9}$ |
| $[Ni(CN)_4]^{2-}$ | $1,8 \cdot 10^{-14}$ |
| $[\mathrm{Zn}(\mathrm{OH})_4]^{2-}$ | $7,1\cdot 10^{-16}$ |
| $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ | $2,0\cdot10^{-9}$ |
| $\left[\operatorname{Zn}(\operatorname{CN})_4\right]^{2-}$ | $1,0\cdot 10^{-16}$ |

Задачи

Для решения задач данного раздела использовать значения величин $K_{\rm H}$ из табл. 10.

- 540. Напишите уравнения диссоциации солей $K_4[Fe(CN)_6]$ и $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ в водном растворе. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа(II), если к каждой из них прилить раствор щелочи? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.
- 541. Хлорид серебра и гидроксид меди(II) растворяются в растворах аммиака. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.
 - 542. Осуществите ряд превращений:

$$AgNO_3 \rightarrow AgCl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow AgCl \rightarrow K[Ag(CN)_2].$$

- 543. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: [Cu(NH₃)₄]SO₄; K₂[PtCl₆]; K[Ag(CN)₂]. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.
- 544. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $[Ni(NH_3)_4]SO_4$; $K_3[Fe(CN)_6]$; $K_4[Fe(CN)_6]$. Напишите уравнения диссоциации этих солей в водных растворах.
- 545. Составьте координационные формулы комплексных соединений платины(II), координационное число которой равно четырем $PtCl_2 \cdot 3NH_3$; $PtCl_2 \cdot NH_3 \cdot KCl$; $PtCl_2 \cdot 2NH_3$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из этих соединений является комплексным неэлектролитом?
- 546. Даны цианидные комплексы Co(II), Hg(II) и Cd(II). Используя величины констант нестойкости, докажите в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов CN^- больше? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.
- 547. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[Ag(CN)_2]^-$; $[Ag(NH_3)_2]^+$; $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Используя величины констант нестойкости этих ионов, определите в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов Ag^+ больше?
- 548. Вычислите массу осадка, образующегося при взаимодействии трех молей $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ с избытком раствора $AgNO_3$.
- 549. При прибавлении раствора КСN к раствору $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ образуется растворимое комплексное соединение $K_2[Zn(CN)_4]$. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции. Константа нестой-кости какого иона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Zn(CN)_4]^{2-}$ больше?
- 550. Какой объем (н.у.) газообразного аммиака потребуется для растворения гидроксида меди(II) массой 8.0 г?
- 551. При реакции окисления раствора H_2O_2 с массовой долей 3 % в щелочной среде раствором красной кровяной соли ($K_3[Fe(CN)_6]$) был получен кислород объемом 560 см³ (н.у.). Определите массу израсходованных веществ:
 - a) H_2O_2 ; 6) $K_3[Fe(CN)_6]$.
 - 552. Сколько граммов AgNO₃ потребуется для осаждения ионов хлора из 0,01 моль [Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂?
- 553. Имеется комплексная соль эмпирической формулы $CrCl_3 \cdot 5H_2O$. Составьте координационную формулу комплексного соединения. Вычислите, какой объем 0,1 н. раствора нитрата серебра потребуется для осаждения связанного ионогенно хлора, содержащегося в 100 см 3 0,1 н. раствора комплексной соли (вся вода связана внутрисферно).
- 554. Исходя из величин констант нестойкости комплексных ионов $[Ag(NO_2)_2]^-$ и $[Ag(CN)_2]^-$, определите возможны ли в растворах реакции:
 - a) $[Ag(CN)_2]^- + 2NO_2^- = [Ag(NO_2)_2]^- + 2CN^-;$
 - 6) $[Ag(NO_2)_2]^- + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^- + 2NO_2^-$.
- 555. Подкисленный раствор $KMnO_4$ обесцвечивается при реакции с $K_4[Fe(CN)_6]$. Напишите уравнение реакции и докажите присутствие в растворе нового комплексного иона взаимодействием его с KI в присутствии H_2SO_4 .

6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

6.1. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ (ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ЧИСЛО). ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Степень окисления (о.ч.) элемента в соединении – это электрический заряд данного атома, вызванный смещением валентных электронов к более электроотрицательному атому.

Для вычисления степени окисления элемента в соединении следует исходить из следующих положений: 1) степень окисления элемента в простых веществах принимается равной нулю; 2) алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю; 3) постоянную степень окисления в соединениях проявляют щелочные металлы (+1), металлы главной подгруппы II группы, цинк и кадмий (+2); 4) водород проявляет степень окисления +1 во всех соединениях, кроме гидридов металлов (NaH, CaH₂ и т.п.), где его степень окисления равна -1; 5) степень окисления кислорода в соединениях равна -2, за исключением пероксидов (-1) и фторида кислорода $OF_2(+2)$.

Исходя из сказанного легко, например, установить, что в соединениях NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , N_2O , NO, HNO_2 , NO_2 и HNO_3 степень окисления азота соответственно равна -3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5.

Окислительно-восстановительные реакции (OBP) – это реакции связанные с передачей электронов, в результате этого изменяется степень окисления одного или нескольких участвующих в реакции элементов. Отдача атомом электронов, сопровождающаяся повышением его степени окисления, называется окислением; присоединение атомом электронов, приводящее к понижению его степени окисления, называется восстановлением.

Вещество, в состав которого, входит окисляющийся элемент, называется *восстановителем*; вещество, содержащее восстанавливающий элемент, называется *окислителем*:

$$2A1 + 3CuSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3Cu$$
.

В рассмотренной реакции взаимодействуют два вещества, одно из которых служит окислителем (CuSO₄), а другое – восстановителем (алюминий). Такие реакции относятся к реакциям *межмолекулярного окисления-восстановления*. Реакция

$$3S + 6KOH = K_2SO_3 + 2K_2S + 3H_2O$$

служит примером реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования), в которых функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же элемент. В последней реакции свободная сера (степень окисления 0) выступает одновременно в роли окислителя, восстанавливаясь до степени окисления -2 (K_2S), и в роли восстановителя, окисляясь до степени окисления +4 (K_2SO_3). Подобные реакции возможны, если соответствующий элемент находится в исходном соединении в промежуточной степени окисления. Так, в рассмотренном примере степень окисления свободной серы (0) имеет промежуточное значение между возможными максимальной (+6) и минимальной (-2) степенями окисления этого элемента.

В реакции

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

восстанавливается хром, понижающий степень окисления от +6 до +3, а окисляется азот, повышающий степень окисления от -3 до 0. Оба эти элемента входят в состав одного и того же исходного вещества. Реакции такого типа называются реакциями *внутримолекулярного окисления-восстановления*. К ним относятся, в частности, многие реакции термического разложения сложных веществ.

Пример 107. Определите степень окисления хлора в КСlO₃.

Решение. Неизвестная степень окисления атома хлора в $KClO_3$ может быть определена путем следующего рассуждения: в молекулу входит один атом калия со степенью окисления +1 и три атома кислорода, каждый из которых имеет степень окисления -2, а общий заряд всех атомов кислорода -6. Для сохранения электронейтральности молекулы атом хлора должен иметь степень окисления +5.

Пример 108. Определите степень окисления хрома в $K_2Cr_2O_7$.

Решение. Используя вышеприведенные рассуждения, находим, что на два атома хрома в молекуле $K_2Cr_2O_7$ приходится 12 положительных зарядов, а на один +6. Следовательно, окислительное число хрома +6.

 Π р и м е р 109. Какие окислительно-восстановительные свойства могут проявлять следующие соединения: Na₂S, S, SO₂, H₂SO₄?

Pешение. В Na_2S окислительное число серы -2, т.е. сера имеет законченную электронную конфигурацию и не способна к присоединению, а способна только к потере электронов. Следовательно, Na_2S в окислительновосстановительных реакциях проявляет только восстановительные свойства.

В S и SO_2 сера имеет незаконченную конфигурацию внешнего энергетического уровня ($6\overline{e}$ у S^o и $2\overline{e}$ у S^{+4}). Она способна к присоединению и к потере электронов, т.е. эти соединения могут проявлять окислительные и восстановительные свойства, а также участвовать в реакции диспропорционирования. В H_2SO_4 сера имеет высшую положительную степень окисления (+6) и не способна отдавать электроны. Следовательно, H_2SO_4 может проявлять только окислительные свойства.

6.2. МЕТОДИКА СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Используют два метода: электронного баланса и полуреакций (электронно-ионный).

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций с использованием метода электронного баланса следует:

1. В левой части записать формулы исходных веществ, а в правой – продуктов реакции.

Для удобства и единообразия принято сначала в исходных веществах записать восстановитель, затем окислитель и среду (если это необходимо); в продуктах реакции – сначала продукт окисления восстановителя, продукт восстановления окислителя, а затем другие вещества:

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

2. Определить окислительные числа элементов до и после реакции:

$$\begin{split} Na_2^+S^{+4}O_3^{-2} + K^{+1}Mn^{+7}O_4^{-2} + H_2^+S^{+6}O_4^{-2} \to \\ \to Na_2^+S^{+6}O_4^{-2} + Mn^{+2}S^{+6}O_4^{-2} + K_2^+S^{+6}O_4^{-2} + H_2^+O^{-2} \,. \end{split}$$

3. Определить окислитель и восстановитель. Сера в Na₂SO₃ повышает свою степень окисления, т.е. теряет электроны, в процессе реакции окисляется, значит Na₂SO₃ – восстановитель.

Марганец в $KMnO_4$ понижает свою степень окисления, т.е. присоединяет электроны, в процессе реакции восстанавливается, значит $KMnO_4$ — окислитель.

4. Составить электронный баланс, для этого записать в левой части начальное состояние серы и марганца, а в правой – конечное и определить число потерянных S^{+4} и принятых Mn^{+7} электронов:

$$S^{+4} - 2 \overline{e} = S^{+6};$$

 $Mn^{+7} + 5 \overline{e} = Mn^{+2}.$

Общее число электронов, отданных всеми атомами восстановителя, должно быть равно общему числу электронов, принятых всеми атомами окислителя (общее наименьшее кратное). В данном примере 10 электронов теряют 5 атомов серы и присоединяют 2 атома марганца:

$$S^{+4} - 2\bar{e} = S^{+6}$$
 10 5
 $Mn^{+7} + 5\bar{e} = Mn^{+2}$ 2

5. Перенести эти коэффициенты в уравнение реакции к окисленным и восстановленным формам восстановителя и окислителя:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

6. Подобрать и расставить коэффициенты для молекул других соединений, участвующих в реакции.

Определив количество кислотных остатков SO_4^{2-} , пошедших на солеобразование $MnSO_4$ и K_2SO_4 (оно равно 3), поставить коэффициент к H_2SO_4 :

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O_5$$

и по количеству моль-атомов водорода в H₂SO₄ определить количество моль H₂O:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$
.

Правильность расстановки коэффициентов проверить по равенству числа атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

При составлении уравнений ОВР с применением метода полуреакций следует:

- 1. Составить схему реакции с указанием исходных веществ и продуктов реакции, найти окислитель и восстановитель.
- 2. Составить схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся реально существующих в условиях реакции ионов или молекул.
- 3. Уравнять число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; при этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы H_2O , ионы H^+ или OH^- .
- 4. Уравнять суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавить к левой или правой части полуреакции необходимое число электронов.
- 5. Подобрать множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.
 - 6. Сложить уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов.
 - 7. Расставить коэффициенты в уравнении реакции.

Метод полуреакций (электронно-ионный)

Следует иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходят по-разному в кислой, нейтральной и щелочной средах. В кислых растворах избыток кислорода связывается ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральных и щелочных – молекулами воды с образованием гидроксид-ионов, например:

$${
m MnO_4^-} + 8{
m H^+} + 5\,{
m \overline{e}} = {
m Mn^{2+}} + 4{
m H_2O}$$
 (кислая среда);
 ${
m NO_3^-} + 6{
m H_2O} + 8\,{
m \overline{e}} = {
m NH_3} + 9{
m OH^-}$ (нейтральная или щелочная среда).

Присоединение кислорода восстановителем осуществляется в кислой и нейтральной средах за счет молекул воды с образованием ионов водорода, а в щелочной среде — за счет гидроксид-ионов с образованием молекул воды, например:

$$I_2+6H_2O-10\,\overline{\mathrm{e}}\ =2\,IO_3^-+12H^+\, (кислая или нейтральная среда);$$

$$CrO_2^-+4OH^--3\,\overline{\mathrm{e}}\ =CrO_4^{2-}+2H_2O\, (щелочная среда).$$

П р и м е р 110. Закончите уравнение реакций окисления сероводорода хлорной водой, протекающей по схеме

$$H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HC1$$
.

Решение. В ходе реакции степень окисления хлора понижается от 0 до -1 (Cl_2 восстанавливается), а серы – повышается от -2 до +6 (S^{-2} окисляется).

Уравнение полуреакции восстановления хлора

$$Cl_2 + 2 \overline{e} = 2 Cl^-$$
.

При составлении уравнения полуреакции окисления S^{-2} исходим из схемы $H_2S \to SO_4^{2-}$. В ходе этого процесса атом серы связывается с четырьмя атомами кислорода, источником которых служат четыре молекулы воды. При этом образуется восемь ионов H^+ ; кроме того, два иона H^+ высвобождаются из молекулы H_2S . Следовательно, всего образуется десять ионов водорода:

$$H_2S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 10H^+$$
.

Левая часть схемы содержит только незаряженные частицы, а суммарный заряд ионов в правой части схемы равен +8. Следовательно, имеет место равенство

$$H_2S + 4H_2O - 8\overline{e} = SO_4^{2-} + 10H^+$$
.

Так как общее число принятых электронов окислителем должно быть равно общему числу отданных электронов восстановителем, надо первое уравнение умножить на 4, а второе – на 1:

$$Cl_2 + 2 \overline{e} = 2 Cl^-$$
 4
 $H_2S + 4H_2O - 8 \overline{e} = SO_4^{2-} + 10H^+$ 1
 $4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8 Cl^- + SO_4^{2-} + 10H^+$

В молекулярной форме полученное уравнение имеет следующий вид:

$$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8HCl + H_2SO_4.$$

Пример 111. Используя метод полуреакций, составьте полные уравнения следующих окислительновосстановительных реакций:

- a) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
- 6) KClO₃ + HCl \rightarrow
- B) Si + NaOH + $H_2O \rightarrow$

Решение.

а) MnO_4^- – окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+} ; Fe^{2+} – восстановитель, окисляется до Fe^{3+} .

$$FeSO_{4} + KMnO_{4} + H_{2}SO_{4} \rightarrow Fe_{2}(SO_{4})_{3} + K_{2}SO_{4} + MnSO_{4} + H_{2}O$$

$$MnO_{4}^{-} + 8H^{+} + 5\overline{e} = Mn^{2+} + 4H_{2}O$$

$$2Fe^{2+} - 2\overline{e} = Fe^{3+}$$

$$5$$

$$2 \text{ MnO}_{4}^{-} + 16 \text{H}^{+} + 10 \text{Fe}^{2+} = 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_{2} \text{O} + 10 \text{Fe}^{3+}$$

 $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$

б) ClO_3^- – окислитель, восстанавливается до Cl^- ; Cl^- – восстановитель, окисляется до Cl_2 :

KClO₃ + HCl → KCl + Cl₂ + H₂O
ClO₃ + 6H⁺ + 6
$$\overline{e}$$
 = Cl⁻ + 3H₂O 1
2 Cl⁻ - 2 \overline{e} = Cl₂ 3
ClO₃ + 6H⁺ + 6 Cl⁻ → Cl⁻ + 3H₂O+3Cl₂
KClO₃ + 6HCl = KCl + 3Cl₂↑ + 3H₂O.

в) H_2O — окислитель, восстанавливается до H_2 ; Si — восстановитель, окисляется в щелочной среде до SiO_3^{2-} :

$$Si + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2$$

 $2H_2O + 2\overline{e} = H_2 + 2OH^-$ 2
 $Si + 6OH^- - 4\overline{e} = SiO_3^{2-} + 3H_2O$ 1
 $4H_2O+Si+6OH^- = 2H_2+4OH^- + SiO_3^{2-} + 3H_2O$
 $Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2 \uparrow$.

П р и м е р 112. Рассчитайте содержание $KMnO_4$ (ω , %) в техническом продукте, если при действии на него раствором соляной кислоты массой 25 г образуется такое количество хлора, которое способно вытеснить весь иод из раствора, содержащего KI массой 83 г.

Решение.

1)
$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$$
;

2) $2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$;

$$M(KMnO_4) = 158 \ \Gamma/моль; \ M(KI) = 166 \ \Gamma/моль.$$

Из уравнений реакций (1), (2) следует, что

2 моль $KMnO_4 \rightarrow 5$ моль $Cl_2 \rightarrow 10$ моль KI, т.е. 1 моль $KMnO_4 \rightarrow 5$ моль KI.

$$v(KI) = 83/166 = 0.5$$
 моль.

С данным количеством KI вступит в реакцию 0,1 моль KMnO₄ или 0,1·158 = 15,8 г. Откуда ω = 15,8·100/25 = 63,2 %.

Пример 113. При нагревании смеси нитратов натрия и свинца образовался PbO массой 22,3 г и выделился газ объемом 6,72 дм³ (н.у.). Рассчитайте массу смеси исходных веществ.

Решение.

Количество оксида свинца(II) равно v = 22,3/223 = 0,1 моль. Из уравнения реакции (2) следует, что 2 моль $Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2$ моль PbO, поэтому $v(Pb(NO_3)_2) = 0,1$ моль или $0,1\cdot331 = 33,1$ г.

Объем газов NO_2 и O_2 , выделяющихся по реакции (2) составит 0,25 моль или 0,25·22,4 = 5,6 дм³. Следовательно, по реакции (1) выделится кислород объемом 6,72 – 5,60 = 1,12 дм³, что составляет 1,12/22,4 = 0,05 моль. В состав смеси входит $NaNO_3$ в количестве 0,05·2 = 0,10 моль или 0,1·85 = 8,5 г. Тогда масса смеси исходных веществ составит 33,1 + 8,5 = 41,6 г.

Пример 114. К раствору йодида калия в кислой среде добавлено 200 см³ 0,6 н. раствора дихромата калия. Какая масса йода выделилась?

Решение.

$$6KI + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3I_2 + 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O;$$

 $M(K_2Cr_2O_7) = 294$ г/моль; $M_3(K_2Cr_2O_7) = 294/6 = 49$ г/моль.

Масса $K_2Cr_2O_7$ в 200 см 3 0,6 н. раствора равна 0,649·200/1000 = 5,88 г или 5,88/294 = 0,02 моль. Из уравнения реакции следует, что 1 моль $K_2Cr_2O_7 \rightarrow$ 3 моль I_2 , тогда из 0,02 моль $K_2Cr_2O_7$ выделится 0,06 моль I_2 или 0,06·254 = 15,24 г.

Эквивалентная масса окислителя равна мольной массе окислителя, деленной на число электронов, принимаемых одним молем окислителя.

Эквивалентная масса восстановителя равна мольной массе восстановителя, деленной на число электронов, потерянных одним молем восстановителя.

 Π р и м е р 115. Сколько граммов FeSO₄ можно окислить в присутствии H_2SO_4 с помощью 0,25 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ объемом 100 см³?

Решение.

$$6$$
FeSO₄ + K₂Cr₂O₇ + 7H₂SO₄ = 3Fe₂(SO₄)₃ + Cr₂(SO₄)₃ + K₂SO₄ + 7H₂O;
$$M_3(FeSO_4) = M/1 = 152 \text{ г/моль}.$$

Пусть объем раствора $FeSO_4$ равен 100 см^3 , тогда $H(FeSO_4) = 100 \cdot 0.25/100 = 0.25 \text{ моль/дм}^3$.

Содержание $FeSO_4$ в этом растворе составит $0.25 \cdot 152 \cdot 100/1000 = 3.8$ г.

 Π р и м е р 116. Навеску руды массой 0,2133 г растворили в серной кислоте без доступа воздуха. Образующийся сульфат железа(Π) оттитровали 0,1117 н. раствором $KMnO_4$ объемом 17,20 см³. Определите содержание железа в руде (ω , %).

Решение.

- 1) Fe + $H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 \uparrow$;
- 2) $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}_7$

$$M_{2}(Fe) = 55,85/1 = 55,85 \ \Gamma/\text{моль}.$$

Массу железа определим по формуле

$$m$$
 (Fe) = H (KMnO₄) · M₃(Fe) · V (KMnO₄)/1000 = = 0,1117·55,85·17,20/1000 = 107,30 мг,

или

$$\omega = (0.10730/0.2133) \cdot 100 \% = 50.31 \%.$$

П р и м е р 117. К 500 г раствора хлороводородной кислоты с массовой долей 35 % добавили КМпО₄ массой 15,8 г. Какой объем (н.у.) займет газ, образовавшийся в реакции, сколько молей и каких веществ находится в окончательном растворе?

Решение. Уравнение протекающей реакции

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O.$$

Находим число молей KMnO₄ и HCl:

$$n(\text{KMnO}_4) = m(\text{KMnO}_4)/\text{M}(\text{KMnO}_4) = 15,8/158 = 0,1$$
 моль; $n(\text{HCl}) = m(\text{HCl})/\text{M}(\text{HCl}) = 500 \cdot 0,35/36,5 = 4,8$ моль.

Из соотношения числа молей $KMnO_4$ и HCl следует, что $KMnO_4$ в недостатке. Тогда согласно уравнению реакции 0,1 моль $KMnO_4$ позволит выделить 0,25 моль Cl_2 . При н.у. 0,25 моль Cl_2 займет объем $V(Cl_2) = 0,25\cdot22,4 = 5,6$ дм 3 . В окончательном растворе будет находиться ,1 моль KCl, 0,1 моль $MnCl_2$ и 4,8-0,8=4 моль HCl.

Задачи

- 556. Какие вещества могут проявлять только окислительные свойства, только восстановительные свойства, проявляют окислительно-восстановительную двойственность:
 - a) MnO₂, KMnO₄, P₂O₅, Na₂S;
 - б) K₂SO₃, HNO₃, H₂S, NO₂;
 - в) Cr, Na₂CrO₄, KCrO₂, K₂Cr₂O₇;
 - Γ) NH₃, KClO₂, N₂, KNO₃, K₂MnO₄?
- 557. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс окисления или восстановления происходит при следующих превращениях:
 - a) $NH_3 \rightarrow N^0$, $NO_3^- \rightarrow NH_3$, $S^{2-} \rightarrow S^0$, $SO_4^{2-} \rightarrow S^0$;
 - 6) $Mn^{+2} \rightarrow MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^{-} \rightarrow Mn^0 \rightarrow MnO_2$;
 - B) $\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_7^{2-} \to \operatorname{Cr}^{+3} \to \operatorname{Cr}^0$; $\operatorname{ClO}_4^- \to \operatorname{ClO}^- \to \operatorname{Cl}^- \to \operatorname{Cl}^0$.
 - 558. Реакции выражаются схемами:
 - a) $Na_2SO_3 + KIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O_5$
 - 6) $CrCl_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaCl + H_2O$;
 - B) $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + PbSO_4 + Pb(NO_3)_2 + H_2O_3$;
 - Γ) $K_2Cr_2O_7 + K_2S + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + S + H_2O$.

Расставьте коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях. Укажите окислитель и восстановитель. Какое вещество окисляется, какое восстанавливается?

- 559. Напишите уравнения реакций, в результате которых можно осуществить превращения:
- а) углерод \to карбид кальция \to гидроксид кальция \to хлорная известь \to хлор \to хлорат калия \to кислород;
 - б) сероводород \rightarrow сера \rightarrow диоксид серы \rightarrow сернистая кислота \rightarrow сульфит натрия \rightarrow сульфат натрия.
 - 560. Какие сложные вещества можно получить, имея в распоряжении:
 - а) кремний, водород, кислород, натрий;
- б) азот, кислород, серебро и водород? Напишите уравнения реакций и назовите полученные продукты.
- 561. Напишите химические реакции, которые могут происходить между веществами: алюминием, диоксидом серы, дихроматом калия, щелочью и серной кислотой.
- 562. Какие химические соединения можно получить, осуществляя реакции между железом, серой и кислородом, а также с продуктами этих реакций? Напишите уравнения и условия протекания реакций.
- 563. Какую массу твердого дихромата калия надо взять, чтобы приготовить 600 см³ 0,4 н. раствора для реакций:
 - а) обмена; б) окисления-восстановления?
- 564. Какую массу кристаллического перманганата калия надо взять для приготовления 500 см³ 0,04 н. раствора, предназначенного для окислительно-восстановительного титрования в кислой среде?

- 565. При растворении в горячей концентрационной серной кислоте металла, предварительно полученного восстановлением оксида металла(II) массой 48 г водородом, образовался сульфат металла и выделился газ объемом 13,44 дм³ (н.у.). Назовите металл.
- 566. Определите массу дихромата калия и объем раствора HCl с массовой долей 37 % (ρ = 1,19 г/см³), необходимые для получения хлора, способного вытеснить весь бром из 266,4 см³ раствора бромида калия с массовой долей 40 % (ρ = 1,34 г/см³).
- 567. К 400 см³ 0,8 н. раствора сульфата железа(II), приготовленного из расчета его обменного эквивалента, добавлено 1600 см³ воды. Определите эквивалентную концентрацию сульфата железа(II), как восстановителя, в полученном растворе.
- 568. На титрование 40 см³ раствора нитрита калия в кислой среде израсходовано 32 см³ 0,5 н. раствора перманганата калия. Вычислите эквивалентную концентрацию и титр раствора нитрита калия.
- 569. Какая масса сульфата железа(II) содержится в растворе, если при его окислении перманганатом калия в кислой среде получено 100 см³ 0,5 н. раствора сульфата железа(III)?
- 570. При окислении в кислой среде 20 см³ раствора сульфита натрия потребовалось 16,8 см³ 0,5 н. раствора перманганата калия. Определите массу сульфита натрия в исходном растворе.
- 571. Смесь оксидов железа(II и III) массой 8,0 г растворили в избытке серной кислоты. Для реакции с полученным раствором затратили КМпО₄ (ω = 5 %) массой 31,6 г. Определите состав смеси (ω , %).
- 572. При нагревании $KClO_3$ часть ее разлагается с выделением кислорода, а часть с образованием перхлората и хлорида калия. Определите массу и состав остатка, если при нагревании $KClO_3$ массой 44,1 г выделился кислород массой 9.6 г.
- 573. Колба с хлорной водой массой 250 г выставлена на солнечный свет. Выделившийся газ собран, его объем оказался равным 0.112 дм^3 (н.у.). Определите массовую долю (ω , %) исходного раствора хлора.
- 574. Определите массу бромной воды, которая необходима для окисления сульфата железа(II) массой 15,2 г в сернокислом растворе, если при 20 °C в воде массой 100,0 г растворяется бром массой 3,6 г?
- 575. При растворении стали, массой 3 г содержащей серу в виде сульфида, образовавшейся сероводород отогнали и поглотили раствором иода. Определите содержание серы в стали (ω , %), если с H_2S прореагировало 15 см³ 0.01 M раствора J_2 .
- 576. Газ, полученный при сжигании сероводорода в избытке кислорода, прореагировал с 250 см 3 раствора гидроксида натрия с массовой долей 25 % ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$) с образованием кислой соли. Рассчитайте объем израсходованного сероводорода.
- 577. Пропускают хлор через горячий раствор КОН, по окончании реакции выпаривают воду, твердый осадок смешивают с MnO_2 и прокаливают. Наблюдают выделение газа. Определите плотность этого газа по метану.
- 578. Для реакции между FeCl₃ и K₂S взято соли железа в количестве 0,4 моль. Определите массу (г) выпавшей в осадок смеси FeS и простого вещества.
- 579. Определите количество (моль) $KClO_3$, необходимого для получения кислорода в объеме, достаточном для окисления аммиака объемом 26,88 дм 3 (н.у.) в присутствии катализатора.
- 580. Растворяют железо массой 44,8 г в разбавленной серной кислоте, добавляют избыток H_2O_2 и в конечном растворе получается соль. Определите ее массу (г).
- 581. При взаимодействии KBr массой 83,3 г с концентрированной серной кислотой образуется SO_2 и Br_2 . Определите объем брома (см³), если плотность его равна 3,12 г/см³.
 - 582. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций:
 - a) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O_5$;
 - 6) $H_2S + K_2CrO_4 + H_2O \rightarrow \downarrow S + \downarrow Cr(OH)_3 + KOH$;
 - B) $FeSO_4 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO_2 + H_2SO_4 + H_2O_5$
 - Γ) $K_2S + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow \downarrow S + K_2SO_4 + H_2O$;
 - $д) Mn(NO₃)₂ + PbO₂ + HNO₃ <math>\rightarrow$ HMnO₄ + Pb(NO₃)₂ + H₂O;
 - e) $Cr(OH)_3 + KOH + KClO \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + H_2O$;
 - ж) $MnSO_4 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + K_2SO_4 + H_2SO_4$.
- 583. Дайте определение понятиям «окислитель», «восстановитель». Напишите правые части уравнений реакций, если известны их левые части (коэффициенты расставьте методом электронного баланса):
 - a) KJ + FeCl₃ \rightarrow
 - δ) KMnO₄ + HCl →
 - B) $J_2 + HNO_3 \rightarrow HJO_3 + ...$
- 584. К нижеприведенным реакциям составьте электронный баланс, используя который расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, укажите окислитель и восстановитель:
 - a) $HClO_3 + P \rightarrow H_3PO_4 + HCl$;
 - 6) $HNO_3 + HJ \rightarrow NO_2 + HJO_3 + H_2O_3$;
 - B) $N_2O + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow NO + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$.

6.3. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникнет направленное перемещение электронов - электрический ток. При этом энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию. Устройства, в которых происходит такое превращение, называются химическими источниками электрической энергии или гальваническими элементами.

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов - металлов, погруженных в растворы электролитов; последние сообщаются друг с другом, обычно, через пористую перегородку. Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления, называется анодом; электрод, на котором осуществляется восстановление, называется катодом.

При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Например, схема гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция

$$Zn + 2AgNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2Ag$$

изображается следующим образом:

$$Zn \left| Zn(NO_3)_2 \right| \left| AgNO_3 \right| Ag.$$

Эта же схема может быть изображена в ионной форме:

$$Zn \mid Zn^{2+} \mid Ag^{+} \mid Ag$$
.

В данном случае металлические электроды непосредственно участвуют в происходящей реакции. На аноде цинк окисляется

$$Zn - 2\overline{e} = Zn^{2+}$$

и в форме ионов переходит в раствор, а на катоде серебро восстанавливается

$$Ag^+ + 1\overline{e} = Ag$$

и в виде металла осаждается на электроде. Складывая уравнения электродных процессов (с учетом числа принимаемых и отдаваемых электронов), получаем суммарное уравнение реакции:

$$Zn + 2Ag^+ = Zn^{2+} + 2Ag.$$

В других случаях металл электрода не претерпевает изменений в ходе электронного процесса, а участвует лишь в передаче электронов от восстановленной формы вещества к его окисленной форме. Так, в гальваническом элементе

Pt |
$$Fe^{2+}$$
, Fe^{3+} | | MnO_4^- , Mn^{2+} , H^+ | Pt

роль инертных электронов играет платина. На платиновом аноде окисляется железо(II): $Fe^{2^{+}}-1\ \overline{e}\ =Fe^{3^{+}},$

$$Fe^{2+} - 1\overline{e} = Fe^{3+}$$

а на платиновом катоде восстанавливается марганец(VII):

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\overline{e} = Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Умножив первое из этих уравнений на пять и сложив со вторым, получаем суммарное уравнение протекающей реакции:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию происходящей в нем реакции, называется электродвижущей силой E (э.д.с.) элемента. Если реакция осуществляется в стандартных условиях (c = 1 моль/дм³, t = 25 °C, P = 1 атм = 10^5 Па = 760 мм рт. ст.), то наблюдаемая при этом э.д.с. называется *стандартной электродвижущей силой* E^0 данного элемента. Э.д.с. гальванического элемента может быть представлена как разность двух электродных потенциалов ф, каждый из которых отвечает полуреакции, протекающей на одном из электродов:

э.д.с. =
$$\varphi_{\text{ок-ля}} - \varphi_{\text{вос-ля}}$$
 (6.3.1)

Так, для рассмотренного выше серебряно-цинкового элемента э.д.с. выражается разностью

э.д.с. =
$$\phi_{Ag^{+}/Ag} - \phi_{Zn^{2+}/Zn}$$
,

где $\phi_{Ag^+/Ag}$ и $\phi_{Zn^{2+}/Zn}$ – потенциалы, отвечающие электродным процессам, происходящим соответственно на серебряном и цинковом электродах. При вычислении электродвижущей силы меньший (в алгебраическом смысле) электродный потенциал вычитается из большего.

Значения стандартных электродных потенциалов представлены в табл. 11.

11. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °C

| Реакция | φ°, B | Реакция | φ°, B |
|---------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|
| $K^+ + \overline{e} = K$ | -2,92 | $Fe^{2+} + 2\overline{e} = Fe$ | -0,44 |
| $Ba^{2+} + 2\overline{e} = Ba$ | -2,91 | $Cd^{2+} + 2\overline{e} = Cd$ | -0,40 |
| $Na^+ + \overline{e} = Na$ | -2,71 | $Ni^{2+} + 2\overline{e} = Ni$ | -0,25 |
| $Mg^{2+} + 2\overline{e} = Mg$ | -2,36 | $Pb^{2+} + 2\overline{e} = Pb$ | -0,13 |
| $A1^{3+} + 3 \overline{e} = A1$ | -1,66 | $H^+ + \overline{e} = \frac{1}{2}H_2$ | 0,00 |
| $Mn^{2+} + 2 \overline{e} = Mn$ | -1,18 | $Cu^{2+} + 2 \overline{e} = Cu$ | 0,34 |
| $Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$ | -0,76 | $Ag^+ + \overline{e} = Ag$ | 0,80 |
| $Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$ | -0,74 | $Hg^{2+} + 2\overline{e} = Hg$ | 0,85 |

П р и м е р 118. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите э.д.с. магниево-цинкового гальванического элемента, в котором $[Mg^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1$ моль/дм³. Какой металл является анодом, какой катодом?

Решение. Схема данного гальванического элемента

(-)
$$Mg | Mg^{2+} | | Zn^{2+} | Zn (+)$$
.

Магний имеет меньший потенциал (-2,37~B) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс $Mg^\circ-2\overline{e}\to Mg^{2+}$. Цинк, потенциал которого -0,76~B – катод, т.е. электрод на котором протекает восстановительный процесс $Zn^{2+}+2\overline{e}\to Zn^\circ$. Уравнение окислительно-восстановительной реакции, которая лежит в основе работы данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного и катодного процессов $Mg+Zn^{2+}=Mg^{2+}+Zn$. Для определения э.д.с. гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1~r-ион/дм 3 , то э.д.с. элемента равна разности стандартных электродных потенциалов двух его электродов.

Поэтому э.д.с. =
$$\phi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} - \phi_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ} = -0.76 - (-2.37) = 1.61 \text{ B}.$$

Пример 119. Гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 М раствор нитрата цинка, и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца. Вычислите э.д.с. элемента, напишите уравнения электродных процессов, составьте схему элемента.

Решение. Чтобы определить э.д.с. элемента, необходимо вычислить электродные потенциалы. Для этого находим значения стандартных электродных потенциалов систем Zn^{2+}/Zn (-0.76~B) и Pb^{2+}/Pb (-0.13~B), а затем рассчитываем значения ϕ по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + (0.059/n) \lg c \,, \tag{6.3.2}$$

где φ^{o} – стандартный электродный потенциал; n – число электронов, принимающих участие в процессе; c – концентрация (при точных вычислениях – активность) гидратированных ионов металла в растворе, моль/дм³, т.е.:

$$\phi_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = -0.76 + 0.030(-1) = -0.79 \text{ B};$$

$$\phi_{Pb^{2^+}/Pb} = -0.13 + \frac{0.059}{2} \lg 0.02 = -0.13 + 0.030 (-1.7) = -0.18 \text{ B}.$$

Находим э.д.с. (Е) элемента:

$$E = \varphi_{Pb^{2+}/Pb} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0.18 - (0.79) = 0.61 \text{ B}.$$

Поскольку $\phi_{pb^{2+}/Pb} > \phi_{Zn^{2+}/Zn}$, то на свинцовом электроде будет происходить восстановление, т.е. он будет служить катодом:

$$Pb^{2+} + 2\overline{e} = Pb$$

На цинковом электроде будет протекать процесс окисления

$$Zn - 2\overline{e} = Zn^{2+}$$

т.е. этот электрод будет анодом. Схема гальванического элемента имеет следующий вид:

(-)
$$Zn |Zn^{2+}| |Pb^{2+}|Pb$$
 (+) (0,1 M) (0,02 M).

Пример 120. Определите э.д.с. гальванического элемента $Ag |AgNO_3(0,001M)| AgNO_3(0,1M)|Ag$. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе этого элемента?

Решение. Стандартный электродный потенциал системы Ag^+/Ag равен 0,80 В. Обозначив потенциал левого электрода через ϕ_1 , а правого через ϕ_2 , находим:

$$\phi_1 = 0.80 + 0.059 \lg 0.001 = 0.80 + 0.059 (-3) = 0.62 \text{ B};$$

 $\phi_2 = 0.80 + 0.059 \lg 0.1 = 0.80 - 0.059 (-1) = 0.74 \text{ B}.$

Вычисляем э.д.с. элемента:

э.д.с. =
$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0.74 - 0.62 = 0.12$$
 В.

Поскольку $\phi_1 < \phi_2$, то левый электрод будет служить отрицательным полюсом элемента и электроны перемещаются во внешней цепи от левого электрода к правому.

П р и м е р 121. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта. Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/дм³, а потенциалы кобальта — в растворе с концентрацией 0,1 моль/дм³?

Решение. Стандартные электродные потенциалы для никеля и кобальта соответственно равны −0,25 и − 0,27 В. Определим электродные потенциалы этих металлов при данных в условии концентрациях по уравнению Нернста:

$$\begin{split} \phi_{Ni^{2+}/Ni} &= -0,25 + \left(0,059/2\right) lg 10^{-3} = -0,339 \ B; \\ \phi_{Co^{2+}/Co} &= -0,277 + \left(0,059/2\right) lg 10^{-1} = -0,307 \ B. \end{split}$$

Таким образом, при изменившейся концентрации потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

П р и м е р 122. Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равным -2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния (моль/дм³).

Решение. Подобные задачи также решаются на основании уравнения Нернста (см. пример 6.3.2):

$$-2,41 = -2,37 + (0,059/2) \cdot \lg c;$$

 $-0,04 = 0,0295 \cdot \lg c;$
 $\lg c = -0,04/0,0295 = -1,3559 = 2,6441;$
 $c(\mathrm{Mg}^{2+}) = 4,4\cdot 10^{-2} \ \mathrm{моль/дм}^{3}.$

П р и м е р 123. После погружения железной пластинки массой 8 г в раствор нитрата свинца(II) объемом 50 см³ (ρ = 1,23 г/см³) с массовой долей 15 % масса соли уменьшилась втрое. Какой стала масса пластинки? *Решение*.

$$Fe + Pb(NO_3)_2 = Pb + Fe(NO_3)_2;$$
 $M(Pb(NO_3)_2) = 331$ г/моль; $M(Pb) = 207$ г/моль; $M(Fe) = 56$ г/моль.

Количество нитрата свинца(II) составит $0.15 \cdot 50 \cdot 1.23/331 = 0.0278$ моль. По условию задачи масса железной пластинки уменьшилась втрое, т.е. концентрация Pb^{2+} составит 0.0278/3 = 0.0092 моль-ионов, а перешло на пластинку 0.0278 - 0.0092 = 0.0186 моль-ионов или $0.0186 \cdot 207 = 3.85$ г.

Перешло в раствор Fe^{2+} -ионов соответственно $0.0186\cdot 56=1.04$ г. Следовательно, масса пластинки будет равна 8.00-1.04+3.85=10.81 г.

П р и м е р 124. Медный стержень массой 422,4 г выдержали в растворе нитрата серебра, после чего его масса составила 513,6 г. Рассчитайте объем израсходованного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,20 \text{ г/см}^3$) с массовой долей 32 %, необходимый для растворения медного стержня после выдерживания его в растворе нитрата серебра.

Решение.

1)
$$Cu + 2AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + \sqrt{2}Ag$$
;

2)
$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO^{\uparrow} + 4H_2O;$$

3) $3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO^{\uparrow} + 2H_2O.$
 $M(Cu) = 64$ г/моль; $M(Ag) = 108$ г/моль; $M(HNO_3) = 63$ г/моль.

Масса выделенного по реакции (1) серебра составит 513.6 - 422.4 = 91.2 г или 91.2/108 = 0.85 моль. Следовательно, в раствор перейдет согласно реакции (1) 0.85/2 = 0.425 моль Cu^{2+} или 0.425.64 = 27.2 г.

В растворе останется меди 422,4-27,2=395,2 г или 395,2/64=6,18 моль. На растворение данного количества меди по реакции (2) потребуется 8.6,18/3=16,475 моль HNO_3 . По реакции (3) на растворение 0,85 моль серебра потребуется 4.0,85/3=1,13 моль HNO_3 .

Всего на растворение меди и серебра потребуется 16, 475 + 1,130 = 17,605 моль или 17,605.63 = 1109,12 г HNO₃. В расчете на раствор данной концентрации масса раствора кислоты составит 1109,12.100/32 = 3466,00 г. Объем кислоты равен 3466,00/1,20 = 2888,3 см³.

П р и м е р 125. Железную пластинку массой 15 г опустили в раствор сульфата меди ($\omega = 8$ %) массой 100 г. Через некоторое время пластинку вынули, промыли и высушили. Масса пластинки оказалась равной 15,3 г. Определите концентрацию (ω , %) веществ в образовавшемся после реакции растворе.

Решение. Железо более активный металл и поэтому вытесняет медь из сульфата меди:

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$
.

Образующаяся медь оседает на железной пластинке, которая становится тяжелее, поскольку атомная масса меди больше, чем атомная масса железа. При растворении 1 моль железа (56 г) масса пластинки увеличилась бы на 64-56=8 г.

По условию задачи масса пластинки увеличилась на 0,3 г. Можно составить пропорцию:

$$56 \Gamma \text{ Fe} - \Delta m = 8 \Gamma$$

 $x \Gamma \text{ Fe} - \Delta m = 0.3 \Gamma$.

Масса железа, вступившего в реакцию, равна 0.3.56/8 = 2.1 г, а число молей железа 2.1/56 = 0.0375 моль. Поскольку все вещества в данной реакции реагируют и получаются в равных количествах (по числу молей), то

$$n(\text{CuSO}_{4(\text{pearup})}) = n(\text{FeSO}_{4(\text{образ})}) = 0.0375 \text{ моль.}$$

Найдем массу CuSO₄ в исходном и в конечном растворах:

$$m(\text{CuSO}_{4(\text{HCX})}) = 100.0,08 = 8 \text{ }\Gamma; \quad m(\text{CuSO}_{4(\text{KOH})}) = 8 - 0,0375.160 = 2 \text{ }\Gamma.$$

Найдем массу FeSO₄ в конечном растворе:

$$m(\text{FeSO}_{4(\text{KOH})}) = 0.0375 \cdot 152 = 5.7 \text{ }\Gamma.$$

Масса конечного раствора меньше массы исходного раствора на величину изменения массы пластинки (закон сохранения массы веществ) и равна 99,7 г. Далее определяем концентрации солей в образовавшем растворе:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = 2.100/99, 7 = 2.01 \%; \quad \omega(\text{FeSO}_4) = 5.7.100/99, 7 = 5.72 \%.$$

Задачи

Для решения задач данного раздела использовать значения величин ϕ_0 из табл. 11.

- 585. Какие внешние изменения будут наблюдаться, если в три пробирки с раствором медного купороса внести соответственно небольшие кусочки металлического алюминия, свинца, серебра?
- 586. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами:
 - a) CuSO₄; б) MgSO₄; в) Pb(NO₃)₂; г) AgNO₃; д) NiSO₄; е) BaCl₂?

Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

- 587. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (моль/дм³) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала?
- 588. При какой концентрации ионов Cr^{3+} (моль/дм 3) значение потенциала хромового электрода становиться равным стандартному потенциалу цинкового электрода?
- 589. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,23 В. Вычислите концентрацию (моль/дм 3) ионов Mn^{2+} .
- 590. Рассчитайте электродные потенциалы магния в растворе хлорида магния при концентрациях (моль/дм³):
 - а) 0,1; б) 0,01; в) 0,001.
- 591. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/дм³) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода?

- 592. Цинковая пластинка массой 10,0 г опущена в раствор сульфата меди(II). После окончания реакции пластинка имела массу 9,9 г. Объясните изменение массы пластинки и определите массу сульфата меди(II), вступившей в реакцию.
- 593. После того как железную пластинку выдержали в растворе сульфата меди(II), ее масса изменилась на 1,54 г. Определите объем раствора азотной кислоты ($\rho = 1,50$ г/см³) с массовой долей 96 %, необходимый для снятия меди с пластинки.
- 594. Масса железного стержня после выдерживания в растворе нитрата меди(II) увеличилась на 1,6 г и составила 23,2 г. Рассчитайте массу растворившегося железа, а также массу меди, выделившаяся после реакции.
- 595. Какая масса технического железа, содержащего 18 % примесей, потребуется для вытеснения из раствора сульфата никеля(II) никеля массой 7,42 г.
- 596. В раствор нитрата серебра опущена медная пластинка массой 28,00 г. По окончании реакции масса пластинки оказалась равной 32,52 г. Определите массу нитрата серебра в растворе.
- 597. Из каких полуэлементов следует составить гальванический элемент с целью получения максимальной э.д.с.:
 - a) Cu²⁺/Cu и Pb²⁺/Pb; б) Cr³⁺/Cr и Fe²⁺/Fe; в) Ni²⁺/Ni и Pb²⁺/Pb?
- 598. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите э.д.с. медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором $[Cd^{2+}] = 0,80$ моль/дм³, а $[Cu^{2+}] = 0,01$ моль/дм³.
- 599. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите э.д.с. гальванического элемента, в котором серебряные электроды опущены в 0,01 н и 0,1 н растворы нитрата серебра.
- 600. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите э.д.с. гальванического элемента, в котором никелевые электроды опущены в 0,002 н и 0,02 н растворы сульфата никеля.
- 601. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите э.д.с. гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы солей с концентрацией $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0,01$ моль/дм³. Изменится ли э.д.с. этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз?
- 602. Составьте схему, напишите электронные уравнения электронных процессов и вычислите э.д.с. гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Cd^{2+}] = [Mg^{2+}] = 1$ моль/дм³. Изменится ли значение э.д.с., если концентрацию каждого из ионов понизить до 0.01 моль/дм³?
- 603. Составьте схему работы гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в 0,005 М растворы их солей. Рассчитайте э.д.с. этого элемента.
- 604. Вычислите э.д.с. гальванического элемента, образованного магнием и цинком, погруженными в растворы их солей концентраций $1,8\cdot10^{-5}$ и $2,5\cdot10^{-2}$ моль/дм³ соответственно и сравните с э.д.с. гальванического элемента, состоящего из магниевой и цинковых пластин, опущенных в растворы солей с концентрацией $[Mg^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1$ моль/дм³.
- 605. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке железо-никелевого аккумулятора?
- 606. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора?
- 607. Гальванический элемент состоит из серебряного электрода, погруженного в 1 М раствор нитрата серебра и стандартного водородного электрода. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции, происходящей при работе гальванического элемента.
- 608. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом анодом.
- 609. Чтобы посеребрить медную пластину массой 10 г, ее опустили в раствор нитрата серебра ($\omega = 20$ %) массой 250 г. Когда пластину вынули, оказалось, что масса нитрата серебра в растворе уменьшилась на 20 %. Какой стала масса посеребряной пластинки, и какова концентрация оставшегося раствора нитрата серебра.
- 610. Железную пластинку массой 10 г опустили в раствор ($\omega = 4$ %) нитрата серебра. Через некоторое время пластинку вынули, промыли и высушили. Масса пластинки оказалась равной 12,4 г, а концентрация нитрата серебра в растворе уменьшилась в 4 раза. Определите массу (г) исходного раствора.
- 611. К раствору (ω = 5 %) хлорида меди(II) массой 200 г добавили цинковую пластинку. Пластинка растворилась полностью. Концентрация раствора хлорида меди уменьшилась в 5 раз. Определите массу (г) растворенной цинковой пластинки.
- 612. К раствору ($\omega = 7$ %) сульфата меди(II) массой 300 г добавили тонко измельченного цинка массой 4 г. Определите концентрацию (ω , %) веществ в полученном растворе.
- 613. Как изменится масса (г) медной пластинки после ее внесения в раствор ($\omega = 4$ %, $\rho = 1,063$ г/см³) нитрата серебра объемом 200 см³?

6.4. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

Электрод, на котором при электролизе происходит восстановление, называется катодом, а электрод, на котором осуществляется процесс окисления, – анодом.

Если система, в которой проводят электролиз, содержит различные окислители, то на катоде будет восстанавливаться наиболее активный из них, т.е. окисленная форма той электрохимической системы, которой отвечает наибольшее значение электродного потенциала. Так, при электролизе кислого водного раствора соли никеля при стандартных концентрациях ионов $[H^+] = [Ni^{2+}] = 1$ моль/дм³ возможно восстановление как иона никеля:

$$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni; \quad \phi_1 = -0.25 \text{ B};$$

так и иона водорода:

$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2; \quad \varphi_2 = 0 B.$$

Но поскольку $\phi_1 < \phi_2$, то в этих условиях на катоде будет выделяться водород.

Иным будет катодный процесс при электролизе нейтрального водного раствора соли никеля при $[H^+] = 10^{-7}$ моль/дм³. Здесь потенциал водородного электрода $\phi_3 = -0.41$ В. В этом случае при концентрации иона никеля $(1 \text{ моль/дм}^3) \phi_1 > \phi_3$ на катоде будет выделяться и никель.

Как показывает рассмотренный пример, при электролизе водных растворов солей, реакция которых близка к нейтральной, на катоде восстанавливаются те металлы, электродные потенциалы которых значительно положительнее, чем $-0.41~\mathrm{B}$. Если потенциал металла значительно отрицательнее, чем $-0.41~\mathrm{B}$, то на катоде будет выделяться водород по схеме

$$2H_2O + 2\overline{e} = H_2 + 2OH^-$$
.

При значениях электродного потенциала металла, близких κ –0,41 B, возможно, в зависимости от концентрации соли металла и условий электролиза, как восстановление металла, так и выделение водорода (или совместное протекание обоих процессов).

Аналогично при наличии в системе, подвергающейся электролизу, нескольких восстановителей, на аноде будет окисляться наиболее активный из них, т.е. восстановленная форма той электрохимической системы, которая характеризуется наименьшим значением электродного потенциала. Так, при электролизе водного раствора сульфата меди с инертными электродами на аноде может окисляться как сульфат-ион:

$$2SO_4^{2-} - 2\overline{e} = S_2O_8^{2-}; \quad \varphi_1^0 = 2.01 \text{ B}$$

так и вода:

$$2H_2O - 4\overline{e} = O_2 + 4H^+; \quad \phi_2^0 = 1,23 \text{ B}.$$

Поскольку $\phi_2^0 << \phi_1^0$, то в данном случае будет осуществляться второй из возможных процессов, и на аноде будет выделяться кислород.

Однако при замене инертного электрода медным становится возможным протекание еще одного окислительного процесса – анодного растворения меди:

$$Cu - 2\overline{e} = Cu^{2+}, \quad \phi_3^0 = 0.34 \text{ B}.$$

Этот процесс характеризуется более низким значением электродного потенциала, чем остальные возможные анодные процессы ($\phi_3^0 << \phi_1^0$ и $\phi_3^0 << \phi_2^0$). Поэтому при указанных условиях на аноде будет происходить окисление мели.

При электролизе водных растворов нитратов, перхлоратов и фосфатов, как и в случае сульфатов, на инертном аноде обычно происходит окисление воды с образованием свободного кислорода.

Пример 126. Напишите уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата натрия с инертным анодом.

Решение. Стандартный электродный потенциал системы $Na^+ + \bar{e} = Na$ (-2,71 B) значительно отрицательнее потенциала водородного электрода в нейтральной водной среде (-0,41 B). Поэтому на катоде будет происходить электрохимическое восстановление воды, сопровождающееся выделением водорода:

$$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 \uparrow + 2OH^-$$

а ионы Na+, приходящие к катоду, будут накапливаться в прилегающей к нему части раствора (катодное пространство).

На аноде будет происходить электрохимическое окисление воды, приводящее к выделению кислорода:

$$2H_2O - 4\bar{e} = O_2 \uparrow + 4H^+$$

поскольку отвечающий этой системе стандартный электродный потенциал (1,23 В) значительно ниже, чем стандартный электродный потенциал (2,01 B), характеризующий систему $2SO_4^{2-} - 2\bar{e} = S_2O_8^{2-}$. Ионы SO_4^{2-} , движущиеся при электролизе к аноду, будут накапливаться в анодном пространстве.

Умножая уравнение катодного процесса на два и складывая его с уравнением анодного процесса, получаем суммарное уравнение процесса электролиза:

$$6{
m H}_2{
m O}=2{
m H}_2\uparrow +4{
m O}{
m H}^-+{
m O}_2\uparrow +4{
m H}^+$$
 . (у катода)

Приняв во внимание, что одновременно происходит накопление ионов Na⁺ в катодном пространстве и ионов SO_4^{2-} в анодном пространстве, суммарное уравнение процесса можно записать в следующей форме:

$$6H_2O + 2Na_2SO_4 = 2H_2 \uparrow +4Na^+ + 4OH^- + O_2 \uparrow +4H^+ + 2SO_4^{2-}$$
. (у катода)

Таким образом, одновременно с выделением водорода и кислорода образуется гидроксид натрия (в катодном пространстве) и серная кислота (в анодном пространстве).

Количественная характеристика процессов электролиза определяется законами, установленными Фарадеем. Им можно дать следующую общую формулировку: масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также масса образующихся на электродах веществ прямопропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.

Закон Фарадея выражается следующей формулой:

$$m = M_2 It / F, \tag{6.4.1}$$

где m — масса образовавшегося на электродах или подвергшегося превращению вещества, г; M_3 — его эквивалентная масса, г/ моль; I – сила тока, A (ампер); t – время, с; F – число Фарадея (96 500 Кл/моль), т.е. количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного эквивалента вещества.

Пример 127. Напишите электронные уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора сульфата меди(II). Какая масса меди выделится на катоде и какой объем кислорода выделится на аноде в течение 1 часа и силе тока равной 4 А?

Решение. Электролиз раствора сульфата меди(II):

з раствора сульфата меди(II):
(–) К:
$$Cu^{2+}$$
, H_2O ;
(+) A: SO_4^{2-} , H_2O .

Катионы металлов (Cu^{2^+} – Au^{3^+}), имеющие большое значение $φ^0$, при электролизе полностью восстанавливаются. Следовательно, на катоде: Cu^{2^+} + 2 \overline{e} = Cu^0 ; на аноде окисляются молекулы воды $2H_2O - 4\overline{e}$ = O_2 ↑ + $4H^+$, так как кислородсодержащие анионы окисляются труднее. Общее уравнение

$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 \uparrow$$
.

Эквивалентная масса меди(II) равна 63,54/2 = 31,77 г/моль. Согласно формуле (6.4.1) и условию задачи, получим

$$m \text{ (Cu)} = 31,77.4.3600 / 96500 = 4,74 \text{ r.}$$

Для вычисления объема кислорода, который выделяется на аноде, отношение *m* / M₃ заменяем отношением $V_{{\rm O}_2}/V_{{\rm o}({\rm O}_2)}$, где $V_{{\rm O}_2}$ – объем кислорода, дм³; $V_{{\rm o}({\rm O}_2)}$ – эквивалентный объем кислорода, 5,6 дм³. Тогда

$$V_{\mathrm{O}_2} = V_{\mathrm{9(O}_2)} It / 96\,500 = 5,6 \cdot 4 \cdot 3600 / 96500 = 0,84 \,$$
дм³.

Пример 128. При пропускании тока через последовательно включенные электролизеры с растворами AgNO₃, CuSO₄, ZnCl₂ в первом электролизере на катоде выделилось 1,118 г металлического серебра. Определите массу меди и цинка, выделившихся во втором и третьем электролизерах.

Решение. Если через последовательно соединенные электролизеры пропустить одно и то же количество электричества, то на электродах выделяются эквивалентные количества веществ:

$$\nu(Cu) = \nu(Zn) = \nu(Ag) = m(Ag) / M_2(Ag) = 1,118/108 = 0,0103$$
 моль;

$$m(Cu) = v(Cu) \cdot M_3(Cu) = 0.0103 \cdot 32 = 0.331 \text{ r};$$

 $m(Zn) = v(Zn) \cdot M_3(Zn) = 0.0103 \cdot 32.5 = 0.339 \text{ r}.$

П р и м е р 129. При электролизе раствора $ZnSO_4$ на катоде выделилось 0,1200 г цинка за 768 с. Какую силу тока необходимо было поддерживать при электролизе, если выход по току составил 90 %?

Решение. Выход по току

$$\eta = (m_{\rm np} / m_{\rm reop}) \cdot 100 \%;$$
(6.4.2)

$$m_{\text{Teop}} = (m_{\text{IID}}/\eta) \ 100 = 0.1200/0.9 = 0.1333 \ \Gamma.$$

Из уравнения (6.4.1.) находим силу тока:

$$I = m (Zn).96500 / 32,5.768 = 0,523 A.$$

П р и м е р 130. При электролизе водного раствора хлорида натрия ($\omega = 20$ %) массой 500 г выделился водород объемом 1,12 дм³ (н.у.). Найдите массы электролитов в растворе после электролиза.

Решение. Уравнение электролиза водного раствора хлорида натрия

Масса хлорида натрия равна $m = 500 \cdot 0.2 = 100$ г. Согласно формуле (6.4.1), имеем

$$V(H_2) = QV_2(H_2) / 96500$$
,

отсюда

$$Q = V(H_2) \cdot 96500 / V_3(H_2) = 1,12 \cdot 96500 / 11,2 = 9650$$
 Кл.
 $m(NaCl) = 9650 \cdot 58.5 / 96500 = 5.85$ г; $m(NaOH) = 40 \cdot 9650 / 96500 = 4.0$ г.

Оставшаяся масса хлорида натрия равна

$$100.0 - 5.85 = 94.15 \,\Gamma$$
; $m(H_2O) = 9.9650 / 96500 = 0.9 \,\Gamma$.

П р и м е р 131. При электролизе водного раствора нитрата никеля(II) (ω = 50 %) массой 91,50 г на катоде выделился никель массой 14,75 г. Определите содержание азотной кислоты в растворе (ω , %) после электролиза и объем газа, выделившегося на аноле.

Решение. Уравнение электролиза водного раствора нитрата никеля(II)

$$Ni(NO_3)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Ni + 2HNO_3 + O_2 \uparrow + H_2 \uparrow$$
;

$$M(Ni) = 59 \ \Gamma/\text{моль}; \ M(HNO_3) = 63 \ \Gamma/\text{моль}.$$

Количество никеля, выделенного на катоде, равно 14,75/59 = 0,25 моль. Следовательно, по реакции образуется 0,5 моль HNO_3 или $0,5\cdot 63 = 31,5$ г. Количество кислорода составит 0,25 моль $0,25\cdot 22,4 = 5,6$ дм 3 или 8,0 г. Такой же объем водорода выделяется на катоде, т.е. 5,6 дм 3 или 0,5 г. Масса раствора составит 91,50 - 14,75 - 8,50 = 68,25 г.

Откуда $\omega(HNO_3) = 31,50.100/68,25 = 46,5 \%$.

Задачи

- 614. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы при электролизе водного раствора, содержащего ионы Cr^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , если молярная концентрация соответствующих им солей одинакова, а напряжение на катодах достаточно для восстановления каждого из них?
- 615. Напишите уравнения реакций катодного и анодного процессов, протекающих на графитовых электродах при электролизе водных растворов:
 - а) нитрата свинца(II); б) серной кислоты.
 - 616. В каких случаях при электролизе водных растворов солей:
 - а) на катоде выделяется водород;
 - б) на аноде выделяется кислород;
 - в) состав электролита не изменяется?
 - 617. При электролизе водных растворов каких солей на катоде происходит:
 - а) восстановление только катионов металлов;
 - б) одновременное восстановление катионов металла и воды;
 - в) восстановление только воды?
- 618. Вычислите массу водорода и кислорода, образующихся при прохождении тока силой 3 А в течение 1 ч через раствор NaNO₃.
- 619. Определите массу выделившегося железа при прохождении тока силой 1,5 А в течение 1 ч через растворы сульфата железа(II) и хлорида железа(III) (электроды инертные).

- 620. При прохождении через раствор электролита тока силой 0,5 А за 1 ч выделяется 0,55 г металла. Определите эквивалентную массу металла.
 - 621. Напишите электронные уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе растворов:
 - а) CuSO₄ с медным анодом; б) NiSO₄ с никелиевым анодом;
 - в) AgNO₃ с серебряным анодом.
- 622. В течение какого времени необходимо пропускать ток силой 1 А при электролизе водного раствора сульфата хрома(III), чтобы масса катода возросла на 10 г? Какой объем (н.у.) кислорода выделился на аноде?
- 623. Электролиз водного раствора хлорида никеля(II), содержащего соль массой 129,7 г, проводили при токе силой 5 А в течение 5,36 ч. Сколько хлорида никеля(II) осталось в растворе и какой объем хлора (н.у.) выделился на аноде?
- 624. При электролизе водного раствора нитрата серебра в течение 50 мин при токе силой 3A на катоде выделилось серебро массой 9,6 г. Определите выход по току (η, %).
- 625. При электролизе водного раствора нитрата никеля(II) (ω = 50 %) массой 113,30 г на катоде выделился металл массой 14,75 г. Определите объем газа (н.у.), выделившегося на аноде и массу оставшегося нитрата никеля(II) после электролиза.
- 626. После электролиза водного раствора хлорида натрия получили раствор, в котором содержится NaOH массой 20 г. Газ, выделившийся на аноде, полностью прореагировал с раствором иодида калия массой 332 г. Определите содержание иодида калия (ω , %) в растворе.
- 627. При электролизе водного раствора хлорида калия на катоде выделился водород объемом 13,44 дм³ (н.у.). Газ, выделившийся на аноде, полностью окислил раскаленную медную проволоку массой 38,4 г. Определите мольную массу меди.
- 628. Электролиз водного раствора сульфата калия проводили при токе силой 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде?
- 629. При электролизе водных растворов сульфата магния и хлорида меди(II), соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделился водород массой 0,25 г. Вычислите массу веществ, выделившихся на других электродах.
- 630. Какая масса серной кислоты, образуется в анодном пространстве при электролизе водного раствора сульфата натрия, если на аноде выделился кислород объемом 1,12 дм³ (н.у.)? Вычислите массу вещества, выделившегося на катоде.
- 631. Электролиз водного раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, при этом на аноде выделился кислород объемом 6 дм³ (н.у.). Вычислите силу тока (электроды инертные).
- 632. Электролиз водного раствора нитрата серебра проводили при токе силой 2A в течение 4 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на инертных электродах. Какая масса металла выделилась на катоде и каков объем газа (н.у.), выделившегося на аноде?
- 633. Электролиз водного раствора сульфата некоторого металла проводили при токе силой 6 А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделился металл массой 5,49 г. Вычислите эквивалентную массу металла.
- 634. Как изменится масса серебряного анода, если электролиз водного раствора нитрата серебра проводили при токе силой 2 А в течение 33 мин 20 с? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора нитрата серебра.
- 635. Электролиз водного раствора иодида натрия проводили при токе силой 6 А в течение 2,5 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах, вычислите массу веществ, выделяющихся на электродах.
- 636. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора нитрата серебра с серебряным анодом. Масса анода уменьшается на 5,4 г. Определите расход электричества при этом.
- 637. При электролизе водного раствора сульфата меди(II) при токе силой 2,5 A в течение 15 мин выделилась медь массой 0,72 г. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах с медным и угольным анодами. Вычислите выход по току (η , %).
- 638. При электролизе расплава неизвестного вещества массой 8 г на аноде выделился водород объемом 11,2 дм³ (н.у.). Что это за вещество? Можно ли провести электролиз его водного раствора?
- 639. При электролизе с инертными электродами 150 см³ раствора хлорида калия с массовой долей 5 % (ρ = 1,05 г/см³) током силой 5 A в течение 32 мин 10 сек у анода выделился газ объемом 1,12 дм³ (н.у.). Определите концентрацию щелочи в образовавшемся растворе (ω , %).
- 640. Через раствор сульфата цинка(II) в течение 45,03 мин пропускали постоянный ток. Определите силу тока, если известно, что на катоде и аноде выделились одинаковые объемы газов, а масса одного электрода увеличилась на 1,1 г. Электроды инертные.
- 641. Электролиз 200 см^3 раствора сульфата меди(II) с массовой долей 6 % ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 5 г. Какая масса сульфата меди(II) осталась в растворе после электролиза?
- 642. Через электролизер, заполненный водным раствором хлорида калия, пропустили постоянный ток (электроды инертные), в результате чего масса раствора уменьшилась на 1,58 г. Для нейтрализации оставшегося раствора был

израсходован раствор серной кислоты (ω = 8 %) массой 20,0 г. Какова масса газообразных продуктов, образовавшихся при электролизе?

- 643. После электролиза водного раствора хлорида калия масса его уменьшилась на 2,16 г. Оставшаяся смесь прореагировала полностью с раствором соляной кислоты ($\omega = 10$ %) массой 12,6 г. Составьте уравнения электродных процессов и найдите массу каждого продукта, образовавшегося при электролизе.
- 644. При электролизе водного раствора хлорида натрия на катоде выделился водород объемом 13,44 дм³ (н.у.). Газ, выделившийся на аноде, пропущен через горячий раствор едкого калия, при этом образовались хлорид и хлорат калия. Рассчитайте массу образовавшихся солей.
- 645. Смешали раствор хлорида меди(II) с массовой долей 20 % массой 135 г с раствором нитрата серебра с массовой долей 10 % массой 680 г. При этом образовался осадок массой 57,4 г. Оставшийся раствор слили и подвергли электролизу. Определите количественный состав веществ, выделившихся на электродах.
- 646. Через два последовательно соединенных электролизера пропустили ток (электроды инертные). Первый электролизер заполнен раствором нитрата серебра и масса катода данного электролизера увеличилась на 4,32 г. Как изменится масса раствора во втором электролизере, если он был заполнен раствором NaOH?
- 647. При электролизе с инертными электродами раствора КОН (ω = 20 %, ρ = 1,22 г/см³) объемом 200 см³ на аноде собрали газ объемом 11,2 дм³ (н.у.). Определите массовую долю (ω , %) раствора КОН, оставшегося после электролиза.
- 648. При электролизе с инертными электродами раствора нитрата меди(II) (ω = 50 %) массой 188 г на катоде выделился металл массой 19,2 г. Определите объем газа (н.у.), выделившегося на аноде.
- 649. Анодный продукт электролиза расплава 6 моль КСІ полностью реагирует с необходимым количеством железа при 300 °C. Определите массу (г) конечного продукта.
- 650. Электролиз раствора хлорида натрия ($\omega = 20$ %) массой 400 г был остановлен, когда на катоде выделился газ объемом 11,2 дм³ (н.у.). Определите степень разложения (%) исходной соли.
- 651. Провели электролиз раствора сульфата хрома(III) (ω = 10 %) массой 200 г до полного расходования соли (на катоде выделяется металл). Определите массу (г) израсходованной воды.

7. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

7.1. s-ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Жесткость воды выражается суммой миллиэквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 дм 3 воды (мэкв/дм 3). Один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/дм 3 Ca^{2+} или 12,16 мг/дм 3 Mg^{2+} .

 Π р и м е р 132. Вычислите жесткость воды, если в 1м³ ее содержится $Ca(HCO_3)_2$ массой 222 г и $Mg(HCO_3)_2$ массой 175 г.

Pешение. M_3 солей $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ равны M/2, т.е. для $Ca(HCO_3)_2$ $M_3 = 162/2 = 81$ г/моль, а для $Mg(HCO_3)_2$ $M_9 = 146/2 = 73$ г/моль.

Содержание солей в 1 дм³ воды:

222/1000 = 0,222
$$\Gamma$$
 Ca(HCO₃)₂;
175/1000 = 0,175 Γ Mg(HCO₃)₂.

Жесткость, обусловленная наличием данных солей:

$$\mathcal{K}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 0,222 \cdot 1000/81 = 2,7 \text{ мэкв/дм}^3;$$
 $\mathcal{K}(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = 0,175 \cdot 1000/73 = 2,4 \text{ мэкв/дм}^3;$ $\mathcal{K} = 2,7 + 2,4 = 5,1 \text{ мэкв/дм}^3.$

П р и м е р 133. Сколько MgSO₄ по массе содержится в 1 м 3 воды, если жесткость этой воды составляет 5 мэкв/дм 3 . Какую массу Na₂CO₃ следует добавить к воде, чтобы устранить данную жесткость.

Решение. $M_3(MgSO_4) = 120/2 = 60$ г/моль. Масса соли в 1 м³ воды составит $5 \cdot 1000 \cdot 60 = 300000$ мг = 300 г

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 = \downarrow MgCO_3 + Na_2SO_4$$
.

Сульфат магния и карбонат натрия (сода) реагируют в эквивалентных количествах

$$M_3$$
 (Na₂CO₃) = 53 г/моль.

Определим число эквивалентов сульфата магния в 1 м³ раствора:

$$5.1000 = 5000 \text{ мэкв} = 5 \text{ экв}.$$

Следовательно, для устранения жесткости воды требуется 5 экв Na_2CO_3 , или $5 \cdot M_3$ (Na_2CO_3) = $5 \cdot 53$ = 265 г. **Пример 134.** Вычислите жесткость воды, зная, что в 500 дм³ ее содержится 202,5 г Ca(HCO₃)₂.

Решение. В 1 дм³ воды содержится 202.5:500 = 0.405 г Ca(HCO₃)₂, что составляет 0.405:81 = 0.005 эквивалентных масс или 5 мэкв/дм³ (81 г/моль – эквивалентная масса Ca(HCO₃)₂). Следовательно, жесткость воды составит 5 мэкв/дм³.

Пример 135. Сколько граммов CaSO₄ содержится в 1 м³ воды, если жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 мэкв?

Решение. Мольная масса $CaSO_4$ 136,14 г/моль; эквивалентная масса равна 136,14:2 = 68,07 г/моль.

В 1 м^3 воды с жесткостью 4 мэкв содержится 4.1000 = 4000 мэкв, или 4000.68,07 = 272280 м $\Gamma = 272,28$ Γ CaSO₄.

 Π р и м е р 136. Какую массу соды надо добавить к 500 дм³ воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 5 мэкв/дм³?

Решение. В 500 дм³ воды содержится 500.5 = 2500 мэкв солей, обусловливающих жесткость воды. Для устранения жесткости следует прибавить 2500.53 = 132500 мг = 132.5 г соды (53 г/моль − эквивалентная масса Na_2CO_3).

П р и м е р 137. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 см^3 этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовался $0.08 \text{ н раствор HCl объемом } 6.25 \text{ см}^3$.

Решение. Вычисляем нормальность раствора гидрокарбоната кальция (H₁) по формуле

$$V_{1H_1} = V_{2H_2}, (7.1.1)$$

или

$$H_1 \cdot 100 = 6,25 \cdot 0,08$$
; $H_1 = 0,005 \text{ моль/дм}^3$.

Таким образом, в 1 дм^3 исследуемой воды содержится $0,005\cdot1000 = 5$ мэкв Ca^{2^+} -ионов. Карбонатная жесткость воды составит 5 мэкв/дм³.

Приведенные примеры решают, применяя формулу

$$\mathcal{K} = m / \mathcal{M}_2 V, \tag{7.1.2}$$

где Ж — жесткость воды, мэкв/дм 3 ; m — масса вещества, обусловливающего жесткость воды или применяемого для ее устранения, мг; M_3 — эквивалентная масса этого вещества, г/моль; V — объем воды, дм 3 .

Решение примера 137. По формуле (7.1.2) получим

$$\mathcal{K} = 202\ 500/81.500 = 5\ \text{мэкв/дм}^3$$

(81 – эквивалентная масса Са(НСО₃)₂, равная половине его мольной массы).

Решение примера 135. По формуле (7.1.2) получим

$$m = 4.68,07.1000 = 272 280 \text{ м}$$
г = 272,280 г CaSO₄.
Задачи

- 652. Напишите уравнения реакций, в результате которых можно осуществить следующие превращения:
 - a) NaCl \rightarrow NaOH \rightarrow Na₂CO₃ \rightarrow NaHCO₃ \rightarrow NaNO₃ \rightarrow NaNO₂;
 - б) NaCl → Na → NaH → NaOH → NaHCO₃;
 - B) $CaCl_2 \rightarrow Ca \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaCl_2$;
 - Γ) CaO \rightarrow Ca(OH)₂ \rightarrow Ca₃(PO₄)₂ \rightarrow H₃PO₄ \rightarrow Na₂HPO₄ \rightarrow Na₃PO₄;
- д) хлорид натрия \to натрий \to пероксид натрия \to оксид натрия \to гидроксид натрия \to тетрагидроксоалюминат натрия;
 - e) кальций \rightarrow нитрид кальция \rightarrow гидроксид кальция \rightarrow хлорид кальция \rightarrow нитрат кальция.
 - 653. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:
 - 1) $Na_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
 - 2) $Na_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
 - 3) $Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow$
 - 4) NaI + $H_2O_2 \rightarrow$
 - 5) $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
 - 6) $NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow$
 - 7) $K_4[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
 - 8) PbS + $H_2O_2 \rightarrow$
 - 9) $CaH_2 + H_2O \rightarrow$
 - 10) Be(OH)₂ + NaOH \rightarrow
 - 11) Mg + HNO_{3(pa36)} \rightarrow
 - 654. Какой объем займет водород (н.у.), полученный из пакета, содержащего гидрид лития массой 40 кг?
- 655. Сплав лития и магния растворили в разбавленной соляной кислоте. Определите состав сплава в массовых долях (ω, %), если масса выделившегося газа составила 10 % от массы сплава.

- 656. При взаимодействии гидрида металла(I) с водой массой 100 г получился раствор с массовой долей вещества в нем 2,38. Масса конечного раствора оказалась на 0,2 г меньше суммы масс воды и исходного гидрида. Определите какой гидрид был взят?
- 657. Взаимодействием кальцинированной соды массой 10,0 т с гашенной известью получена каустическая сода массой 6,7 т. Определите выход продукта (ω, %).
- 658. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 800 дм³ воды, чтобы устранить жесткость, равную 6 мэкв/дм³?
- 659. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная что для реакции с гидрокарбонатном магния, содержащимся в 500 см³ воды требуется 20 см³ 0,12 н. раствора HCl.
- $660. \ B\ 1\ дm^3$ воды содержатся ионы Mg^{2^+} и Ca^{2^+} массой $38\ mr$ и $108\ mr$, соответственно. Вычислите общую жесткость воды.
- 661. Определите жесткость воды, если для ее умягчения на $100~{\rm дm}^3$ потребовался гидроксид кальция массой $7~{\rm r}$.
- 662. Вычислите карбонатную жесткость воды, если для реакции с гидрокарбонатом кальция содержащимся в 200 см³ воды, требуется 15 см³ 0,08 н раствора соляной кислоты.
- 663. Жесткость воды, в которой растворен только гидрокарбонат кальция, равна 4 мэкв/дм³. Какой объем 0,1 н. раствора соляной кислоты потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 см³ этой воды?
 - 664. В 1 м³ воды содержится сульфат магния массой 140 г. Вычислите жесткость этой воды.
- 665. Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жесткость 3,5 мэкв/дм³. Какая масса гидрокарбоната магния содержится в 200 дм³ воды?
 - 666. К 1 м³ жесткой воды прибавили карбонат натрия массой 132,5 г. На сколько понизилась жесткость?
- 667. Чему равна жесткость воды, если для ее устранения к 50 дм³ воды потребовалось прибавить карбонат натрия массой 21,2 г?
 - 668. Рассчитайте жесткость воды, содержащей в 1 дм³:
 - а) хлорида кальция массой 1,0 г;
 - б) 0,01 моль гидрокарбоната кальция;
 - в) гидрокарбонат магния массой 102 мг.
- $669. \ B\ 50\ дм^3$ воды содержится гидрокарбонат магния массой $4,5\ г.$ Вычислите карбонатную жесткость воды.
- 670. Жесткость некоторого образца воды обусловлена только гидрокарбонатом кальция. При кипячении 10 дм³ такой воды в осадок выпал карбонат кальция массой 3 г. Чему равна жесткость воды?
- 671. Требуется уменьшить карбонатную жесткость воды с 14 до 6 мэкв/дм³. Какую массу гидроксида кальция необходимо затратить для умягчения 1000 м³ такой воды?
- 672. Растворимость сульфата кальция составляет $8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Рассчитайте жесткость воды, обусловленную растворимостью CaSO₄.
 - 673. Чему равна жесткость воды, если на титрование 100 см³ ее израсходовано:
 - a) 2 мэкв HCl;
 - б) 6 см³ 0,1 н. раствора HCl;
 - в) 12 см³ 0,04 н. раствора HCl?
- 674. Жесткость некоторого образца воды обусловливается только сульфатом магния. При обработке 100 см³ образца воды карбонатом натрия в осадок выпал карбонат магния массой 25,2 мг. Чему равна жесткость воды?
- 675. Временная жесткость воды равна 6,32 мэкв/дм³. При кипячении 24 дм³ этой воды выделилась смесь карбоната и гидрокарбоната кальция массой 8,56 г. Вычислите массу каждого компонента в смеси.
- 676. На титрование 50 см³ воды израсходовано 8 см³ 0,05 н раствора трилона Б. Определите жесткость воды и рассчитайте массу хлорида кальция, содержащегося в 5 дм³ такой воды.
- 677. Смесь, содержащую сульфат аммония массой 13,2 г и нитрат натрия массой 17,0 г, прокалили до постоянной массы. Определите состав и массу полученного соединения.
- 678. При обработке смеси гашеной извести, карбоната и сульфата кальция массой 31,0 г соляной кислотой выделился газ объемом 2,24 дм³ (н.у.) и остался твердый остаток массой 13,6 г. Определите массу каждого компонента в смеси.
- 679. При нагревании смеси кальция и его оксида с углеродом выделился газ объемом 4,48 дм³ (н.у.) и образовался твердый остаток массой 19,2 г. Определите массу кальция и оксида кальция в смеси.
- 680. При взаимодействии гидрида металла(II) массой 2,5 г с водой, образовался раствор гидроксида этого металла массой 145,3 г с массовой долей гидроксида равной 3,03 %. Определите металл.
- 681. При взаимодействии простого вещества массой 1,5 г с водой, выделился водород объемом $0,923~{\rm дm}^3$ при $27~{\rm ^{\circ}C}$ и давлении 10^5 Па. Определите это вещество.
- 682. При взаимодействии водородного соединения щелочноземельного металла с водой массой 150 г получился раствор с массовой долей вещества 4,8 % и выделился газ объемом 4,48 дм³ (н.у.). Определите, какое соединение было взято?
- 683. Определите массовую долю (%) разложившегося карбоната стронция, если при прокаливании 10,0 кг технического продукта его масса уменьшилась на 1,7 кг.

- 684. При прокаливании гипса массой 30,00 г теряется вода массой 6,28 г. Какова формула кристаллогидрата?
- 685. При растворении известняка массой 0,5 г в соляной кислоте был получен диоксид углерода объемом 75 см³ при 296 К и давлении 10⁵ Па. Вычислите массовую долю (%) карбоната кальция в известняке.
- 686. Карбид кальция получают по схеме: $CaO + 3C = CaC_2 + CO$. Вычислите массу оксида кальция, необходимую для получения карбида кальция массой 6.4 т. Какой объем (н.у.) CO при этом образуется?
- 687. При растворении сплава магния и алюминия массой 3,0 г в разбавленной серной кислоте получили сульфаты магния и алюминия массой 17,4 г. Определите массовые доли алюминия и магния в сплаве.
- 688. При взаимодействии сплава цинка и магния массой 20,0 г с избытком раствора серной кислоты образовалась смесь сульфатов массой 69,0 г. Определите состав сплава в массовых долях (ω , %).
- 689. Приведите реакции для следующих превращений веществ: хлорид калия \rightarrow гидроксид калия \rightarrow гидросульфид калия \rightarrow сульфид калия \rightarrow кислород \rightarrow озон. Какие химические свойства озона наиболее ярко выражены? Примеры. Какую роль играет озоновый пояс Земли?
- 690. При добавлении соды (карбонат натрия) к раствору хлорида алюминия выделяется газ и выпадает осадок. Напишите уравнение реакции и объясните, почему она происходит.
- 691. Смесь порций оксида и карбоната натрия массой по 15 г каждая обработали избытком соляной кислоты. Раствор выпарили досуха. Рассчитайте количество (моль) сухого остатка.

7.2. р-ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

П р и м е р 138. Навеску NH_4NO_2 нагрели в запаянной ампуле объемом V см³, из которой предварительно был удален воздух. После охлаждения ампулы до 0 °C давление в ампуле оказалось равным P атм. Определите массу нитрита аммония.

Решение. Реакция протекает по схеме

$$NH_4NO_2 = N_2 \uparrow +2H_2O$$
,
 $M(NH_4NO_2) = 64 \Gamma/MOJIL$

По уравнению находим массу нитрита аммония, вступившего в реакцию:

$$m_{{\rm NH_4NO}_2} = 2.0 \cdot 10^{-3} \ PV$$
, г.

Пример 139. В замкнутом сосуде имеется 100 моль смеси азота и водорода в соотношении 1 : 3. Давление смеси 300 атм. Вычислите состав и давление смеси после того, как 10 % азота вступит в реакцию и газы приведены к первоначальной температуре.

Решение.
$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$$
.

В исходной смеси было (100:4) 25 моль азота и 75 моль водорода. В реакцию вступило 10%, т.е. 2,5 моль азота и 7,5 моль водорода, что приводит к образованию по уравнению реакции 5 моль аммиака. Осталось после реакции 22,5 моль азота и 67,5 моль водорода. Всего: 22,5+67,5+5,0=95,0 моль. Давление смеси после реакции составит $95\cdot300/100=285$ атм.

Пример 140. На чашках весов уравновешены два сосуда с разбавленным раствором HCl. В один сосуд добавили CaCO₃ массой 1 г. Какую массу BaCO₃ следует добавить во второй сосуд, чтобы не нарушилось равновесие весов?

Решение.
1)
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$
;
2) $BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H^2O + CO_2 \uparrow$,
 $M(CaCO_3) = 100$ г/моль; $M(CO_2) = 44$ г/моль; $M(BaCO_3) = 197$ г/моль;
 $v(CaCO_3) = 1,0/100 = 0,01$ моль или $0,01\cdot44 = 0,44$ г.

Останется после реакции (1) масса раствора, равная 1,0-0,44=0,56 г. $m(BaCO_3)=x$ г; тогда из x г; $BaCO_3$ образуется 0,44x/1,97 г CO_2 : x=0,44x/1,97+0,56; откуда x=0,72 г.

 Π р и м е р 141. Вычислите давление газовой смеси, полученной в результате полного озонирования воздуха объемом 1,0 дм³ (н.у.).

Решение.

$$3O_2 \rightarrow 2O_3$$
.

В воздухе объемом 1 дм³ содержится кислород объемом 0,21 дм³. По уравнению реакции образуется озон объемом $2 \cdot 0,21/3 = 0,14$ дм³. Объем воздуха сократится на 0,21 - 0,14 = 0,07 дм³ и станет равным 1 - 0,07 = 0,93 дм³. Давление конечной смеси будет равно $0,93 \cdot 1/1 = 0,93$ атм.

Пример 142. При сжигании смеси сульфидов алюминия и железа(II) массой 4,00 г получили диоксид серы массой 3,65 г. Определите состав исходной смеси (ω , %).

Решение.

$$1)~4FeS+7O_2=2Fe_2O_3+4SO_2~;$$

$$2)~2Al_2S_3+9O_2=2Al_2O_3+6SO_2~,$$

$$M(FeS)=88~г/моль;~~M(Al_2S_3)=150~г/моль;~~M(SO_2)=64~г/моль.$$

Пусть масса FeS в смеси – x г, тогда $m(Al_2S_3)$ составит (4-x) г. Масса SO_2 по реакции (1) будет $a = 64 \cdot x / 88$ г, а масса SO_2 по реакции (2) будет $b = 3 \cdot 64 \cdot (4-x) / 150$ г.

Следовательно,

$$a + b = 64x / 88 + (4 - x) \cdot 3.64 / 150 = 3,65;$$
 $x = 2,66 \text{ r FeS},$
 $\omega(\text{FeS}) = 2,66.100 / 4 = 66.5\%;$ $\omega(\text{Al}_2\text{S}_3) = 33.5\%.$

П р и м е р 143. Газ, выделившийся при обработке сульфида цинка избытком раствора соляной кислоты, смешали с избытком газа, полученного термическим разложением бертолетовой соли. После сжигания образовавшейся газовой смеси объем ее уменьшился на 13,44 дм³. Рассчитайте массу израсходованного сульфида цинка.

Решение.

Из условия задачи и уравнения реакции (3) следует, что 13,44 дм 3 – это объем кислорода, вступившего в реакцию (3), что составляет 13,44/22,4 = 0,6 моль. Из уравнений реакций (1) – (3) следует, что 2 моль ZnS \rightarrow 2 моль $H_2S \rightarrow 3$ моль O_2 или 2 моль ZnS \rightarrow 3 моль O_2 , т.е. количество сульфида цинка равно $2 \cdot 0,6/3 = 0,4$ моль или $0,4 \cdot 97 = 38.8$ г.

П р и м е р 144. При нагревании бертолетовой соли в отсутствии катализатора получается хлорид калия и соль "X" — соль сильной кислоты A, в которой хлор проявляет высшую степень окисления. При действии на соль "X" концентрированной серной кислотой может быть получена свободная кислота A, при нагревании которой с P_2O_5 образуется ангидрид кислоты A. Напишите уравнения реакций. Рассчитайте объем (н.у.) хлора, который образуется при взаимодействии бертолетовой соли массой 12,25 г с избытком раствора соляной кислоты.

Решение.

Из уравнения реакции (4) следует 1 моль $KClO_3 \rightarrow 3$ моль Cl_2 , количество $KClO_3$ равно 12,25/122,5=0,1 моль. Следовательно, количество хлора равно 0,3 моль или $0,3\cdot 22,4=6,72$ дм³.

Пример 145. Определите формулу соли, имеющая состав в массовых долях процента: калия -31.8%; кислорода -39.2%; остальное – кислородообразующий элемент.

Решение. Запишем уравнение электронейтральности

$$(+1)\cdot31,8/39 + (-2)\cdot39,2/16 + n(100 - 31,8 - 39,2)/Ar = 0.$$

Ar = 7,1n

| N | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|-----|------|------|------|------|
| Ar | 7,1 | 14,2 | 21,3 | 28,4 | 35,5 |

Следовательно, это хлор. Формула соли КСlO₃.

Задачи

- 692. Напишите уравнения реакций, в результате которых можно осуществить следующие превращения:
- а) алюминий \to нитрат алюминия \to алюминат натрия \to гидроксид алюминия \to оксид алюминия \to метаалюминат магния;
 - б) силикат кальция \rightarrow оксид кремния(IV) \rightarrow силикат натрия \rightarrow \rightarrow кремний \rightarrow тетрафторид кремния;

- в) алюминий \to оксид алюминия \to сульфат алюминия \to хлорид алюминия \to гидроксид алюминия \to оксид алюминия \to тетрагидроксоалюминат натрия;
- г) пирит \rightarrow SO₂ \rightarrow гидросульфит натрия \rightarrow SO₂ \rightarrow сера \rightarrow серная кислота \rightarrow 1) водород, 2) сероводород, 3) SO₂.
- д) хлорат калия \rightarrow кислород \rightarrow озон \rightarrow оксид серебра \rightarrow серебро \rightarrow нитрат серебра \rightarrow оксид азота(IV) \rightarrow азотная кислота;
- e) хлорид натрия \rightarrow хлор \rightarrow хлорат калия кислород \rightarrow озон \rightarrow оксид серебра \rightarrow нитрат серебра \rightarrow оксид азота(IV) \rightarrow азотная кислота \rightarrow N₂O;
- ж) оксид кальция \rightarrow гидроксид кальция \rightarrow фосфат кальция \rightarrow оксид углерода(II) \rightarrow железо \rightarrow азот \rightarrow аммиак \rightarrow медь \rightarrow оксид азота(II);
- 3) кислород \rightarrow озон \rightarrow оксид серебра \rightarrow нитрат серебра \rightarrow серебро \rightarrow оксид азота(IV) \rightarrow азотная кислота \rightarrow нитрат аммония;
- и) азот \rightarrow аммиак \rightarrow сульфат аммония \rightarrow хлорид аммония \rightarrow аммиак \rightarrow медь \rightarrow нитрат меди(II) \rightarrow сульфат меди(II);
- κ) оксид кремния \to кремний \to силикат натрия \to кремневая кислота \to оксид кремния \to оксид углерода(IV) \to карбонат кальция \to гидрокарбонат кальция.
- 693. Приведите реакции для следующих превращений: углерод \rightarrow оксид азота(IV) \rightarrow азотная кислота \rightarrow серная кислота \rightarrow сероводород. Приведите уравнения реакций, в которых сероводород является восстановителем.
 - 694. Приведите реакции для следующих превращений:

$$S^{-2} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{+6} \rightarrow S^0$$

Какие из приведенных ионов серы выполняют в окислительно-восстановительных реакциях роль восстановителя? Ответ подтвердите реакциями.

695. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:

- 1) $Cl_2 + KOH \xrightarrow{t}$
- 2) Br₂ + Cl₂ + H₂O \rightarrow
- 3) Na[Cr(OH)₄] + Cl₂ + NaOH \rightarrow
- 4) $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + ...$
- 5) FeSO₄ + KClO₃ + H₂SO₄ \rightarrow
- 6) $Fe(OH)_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow K_2FeO_4 + ...$

696. Какие химические соединения можно получить, имея в распоряжении:

- a) CH₄, O₂, Ca(OH)₂; б) C₂H₂, Cl₂, Fe, H₂O;
- в) NaOH, HCl, SiO₂, 1-бутен; г) C₂H₄, H₂O, H₂SO₄;
- д) Zn, P, O₂; e) S, H₂, O₂, Na?

Напишите уравнения реакций и условия их протекания. Назовите полученные продукты.

- 697. Определите состав сплава (ω , %), если сплав меди с алюминием массой 1,0 г обработали избытком раствора NaOH. Остаток промыли и растворили в азотной кислоте. Раствор выпарили и прокалили. Масса остатка после прокаливания составила 0,4 г.
- 698. После того как железную пластину выдержали в растворе сульфата меди(II), ее масса изменилась на 1,54 г. Определите объем азотной кислоты (ω = 96 %; ρ = 1,50 г/см³), необходимый для снятия меди с железной пластины.
- 699. Какой объем (н.у.) аммиака необходимо растворить в воде объемом 700 см³, чтобы получить раствор аммиака с массовой долей 0,15?
- 700. К смеси алюминия и меди массой 3,0 г добавили избыток концентрированной азотной кислоты. Для полного поглощения выделившегося газа потребовался гидроксид натрия массой 10,0 г с массовой долей растворенного вещества 24 %. Вычислите массу алюминия и меди в исходной смеси.
- 701. При растворении смеси алюминия, меди и магния массой 11,5 г в соляной кислоте выделился газ объемом 7,00 дм 3 , измеренный при 273 К и давлении $0.8\cdot10^5$ Па. Нерастворившийся остаток растворили в концентрированной азотной кислоте. При этом выделился газ объемом 4,48 дм 3 (н.у.). Вычислите массу каждого металла в исходной смеси.
- 702. Дана смесь оксида углерода(IV) и кислорода объемом 11,2 дм 3 с относительной плотностью по водороду 16,5. Определите объемы компонентов в смеси.
- 703. Смесь порошков алюминия и Na_2CO_3 массой 35,0 г сплавили в открытом тигле в атмосфере кислорода. После сплавления масса смеси стала равной 37,9 г. Определите состав полученной смеси (ω , %).
- 704. К раствору фосфорной кислоты ($\omega = 10$ %; $\rho = 1.05$ г/см³) объемом 100 дм³ прибавили оксид фосфора(V) массой 30 г. Определите концентрацию фосфорной кислоты (ω , %) в полученном растворе.
- 705. Из чугунных стружек массой 2,8510 г после соответствующей обработки был получен оксид кремния(IV) массой 0,0824 г. Вычислите массовую долю (ω , %) кремния в этом образце чугуна.
- 706. Какая масса оксида кремния(IV) вступит в реакцию восстановления в доменной печи при выплавке чугуна массой 1400 т, содержащего 4 % кремния?

- 707. Имеется смесь кремния и карбоната кальция. Определите ее состав, если известно, что при обработке раствором гидроксида натрия этой смеси выделился газ объемом 22,4 дм 3 (н.у.), а при обработке такой же массы смеси соляной кислотой 0,1 моль газа.
- 708. В результате взаимодействия раствора $HClO_3$ массой 6 г с избытком раствора соляной кислоты образовался хлор объемом 4,48 дм³ (н.у.). Вычислите массовую долю (ω , %) $HClO_3$ в растворе.
- 709. Какое количество соды, известняка и кремнезема нужно взять для получения нормального стекла массой 1 кг, содержащего в массовых долях: $Na_2O 13,0 \%$; CaO 11,7 %; $SiO_2 75,3 \%$?
- 710. Один из сортов стекла для выработки столовой посуды имеет следующий состав в массовых долях: Na_2O-16 %; CaO-9 %; SiO_2-75 %. Сколько оксида натрия и диоксида кремния приходится в этом сорте стекла на 1 моль CaO?
 - 711. Какой объем раствора HNO₃ ($\omega = 10$ %, $\rho = 1.05$ г/см³) потребуется для растворения меди массой 2,5 г.
- 712. К раствору нитрата аммония объемом 90,1 см 3 (ω = 12,0 %; ρ = 1,11 г/см 3) добавили раствор КОН массой 75 г (ω = 25,0 %). Раствор выпарили, остаток прокалили. Рассчитайте массу веществ в твердом остатке после прокаливания.
 - 713. Какой объем (н.у.) воздуха необходим для полного сгорания:
 - а) фосфора массой 5 г; б) фосфина массой 5 г?
- 714. Какой объем (н.у.) займет аммиак, полученный из смеси хлорида аммония массой 50 г и гашеной извести массой 70 г?
- 715. Какая масса аммиака потребуется для получения азотной кислоты массой 1 т, если производственные потери составляют 40 %?
- 716. Техническая мочевина, применяемая в качестве удобрения содержит около 85 % $CO(NH_2)_2$. Какова массовая доля (%) азота в этой мочевине?
 - 717. Определите массовую долю (%) азота в азотных удобрениях:
 - а) чилийская селитра; б) аммиачная селитра;
 - в) сульфат аммония; г) цианамид кальция.
- 718. Вычислите объем раствора H_2SO_4 , ($\omega = 98$ %, $\rho = 1,84$ г/см³), который теоретически необходим для окисления меди массой 10 г.
- 719. Для полного хлорирования смеси порошков железа и меди массой 3,0 г. потребовалось 1,12 дм 3 хлора (н.у.). Рассчитайте массовые доли (ω , %) металлов в этой смеси.
- 720. В замкнутом сосуде при давлении 400 атм содержится 200 моль азота и водорода в соотношении 1:4. Вычислите давление газов после того, как 30 % азота вступит в реакцию, температура в сосуде постоянна.
- 721. Газообразное, непрочное, ядовитое соединение сгорело на воздухе. Продукт горения хорошо растворился в воде, при этом раствор имел кислую реакцию. Этот раствор нейтрализовали до образования средней соли и обработали избытком раствора нитрата серебра. Выпал желтый осадок массой 41,9 г, который растворился в кислоте. Какое вещество сгорело? Определите его массу.
- 722. При обработке фосфида металла(II) массой 9,1 г получен газ, который на воздухе самопроизвольно воспламеняется. Продукт сгорания растворили в воде. Раствор нейтрализовали и обработали избытком раствора нитрата серебра. При этом выпал осадок желтого цвета массой 42,0 г, хорошо растворимый в кислотах. Определите металл.
- 723. В газометре имеется кислород объемом 20 дм³. В струе кислорода, подаваемой из газометра, сгорел аммиак объемом 12 дм³ (н.у.). Какие газы образовались? Определите их объемы. Какой объем кислорода остался в газометре?
- 724. При окислении простого вещества A азотной кислотой выделился NO объемом 33,6 дм 3 (н.у.) и образовался раствор, при нейтрализации которого раствором NaOH с массовой долей 25 % ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$) получили фосфат натрия. Определите массу исходного вещества A. Рассчитайте объем израсходованного раствора NaOH и массу образовавшегося фосфата натрия.
- 725. Соль натрия желтого цвета массой 6,48 г растворили в воде, подкислили серной кислотой, получив оранжевый раствор. При добавлении избытка раствора K_2SO_3 образовался раствор зеленовато-фиолетового цвета. Какая масса хрома может быть выделена при электролизе полученного раствора?
- 726. Какая масса нитрита натрия потребуется для восстановления в кислой среде перманганата калия, со-держащегося в $250 \, \mathrm{cm}^3 \, 0,5 \, \mathrm{h} \,$ раствора?
- 727. Какой объем SO_2 , измеренный при 27 °C и давлении 98,5 кПа, образуется при обжиге пирита массой 30 г, который содержит примеси (ω = 20 %), не образующие при обжиге SO_2 ?
- 728. Для сжигания смеси CO и CO₂ объемом 1 дм 3 (н.у.) необходим кислород объемом 0,25 дм 3 (н.у.). Определите состав исходной смеси (φ , %). Сколько соли (Γ) образуется, если полученный газ пропустить через раствор, содержащий КОН массой 2,5 Γ ?
- 729. К раствору хлорида аммония объемом 101,0 см 3 (ω = 20 %; ρ = 1,06 г/см 3) добавили раствор NaOH объемом 125,0 см 3 (ω = 18 %; ρ = 1,2 г/см 3) и полученный раствор прокипятили. Вычислите массовые доли (ω , %) веществ, содержащихся в растворе, потерями воды можно пренебречь.
- 730. Неизвестный металл(II) массой 13 г обработали разбавленным раствором азотной кислоты. К полученному раствору добавили избыток раствора КОН, при этом выделился газ объемом 1,12 дм 3 (н.у.). Какой металл был растворен в азотной кислоте?

- 731. В замкнутом сосуде объемом 1,12 дм³ прокалили нитрат свинца(II) массой 3,31 г. Первоначальное давление в сосуде равно 1 атм. Рассчитайте давление в сосуде после прокаливания соли и охлаждения до первоначальной температуры. Объемом твердых веществ пренебречь.
- 732. В замкнутом сосуде объемом 200 см³ находится черный порох массой 5,4 г. Какое приблизительно будет давление в сосуде после разложения пороха? Температура в сосуде постоянна.
- 733. Твердое вещество, образовавшееся при термическом разложении нитрата свинца, растворили в соляной кислоте. При пропускании избытка сероводорода через полученный раствор выпал черный осадок массой 2,4 г. Рассчитайте массу разложившегося при нагревании нитрата свинца.
- 734. Смешали 500 см³ раствора фосфорной кислоты с массовой долей 40 % ($\rho = 1,254 \text{ г/см}^3$) и 750 см³ раствора фосфорной кислоты с массовой долей 8 % ($\rho = 1,042 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте нормальную концентрацию полученного раствора фосфорной кислоты.
- 735. В закрытом сосуде объемом 3,36 дм³, наполненном кислородом, прокалили карбонат железа(II) массой 11,6 г. Первоначальное давление в сосуде равно 1 атм. Рассчитайте давление в сосуде после прокаливания и охлаждения смеси до исходной температуры. Объемом твердых веществ пренебречь.
- 736. При взаимодействии газа, полученного при обжиге сульфида железа(II) массой 17,6 г и пирита массой 24,0 г с раствором NaOH, образовалась кислая соль. Рассчитайте объем израсходованного раствора NaOH с массовой долей 25 % ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$).
- 737. При взаимодействии газа, полученного действием разбавленной соляной кислоты на гидросульфит натрия, с газом, полученным в результате реакции соляной кислоты с сульфидом железа(II), получен осадок массой 19,2 г. Рассчитайте количества гидросульфита натрия и сульфида железа(II), вступивших в реакцию.
- 738. Смесь серы массой 3,2 г и железа массой 6,0 г нагрели без доступа воздуха. Полученный продукт обработали избытком концентрированного раствора соляной кислоты. Какой состав и объем (н.у.) полученной газовой смеси?
- 739. В закрытом сосуде смешали сероводород и диоксид серы каждый объемом 2,8 дм³ (н.у.). Определите массу выделившейся серы и давление в сосуде после реакции, если первоначальное давление было равно 1 атм.
- 740. В комнате с температурой 25 °C поместили стаканы с дистиллированной водой и раствором серной кислоты с массовой долей 80 %. Что можно сказать о температуре стаканов через некоторое время?
- 741. При прохождении смеси равных объемов диоксида серы и кислорода над катализатором при 40 °C вступило в реакцию 60 % диоксида серы. Вычислите состав полученной смеси (ф, %), если температура и давление постоянны.
- 742. Какой объем раствора серной кислоты (ω = 93 %, ρ = 1,83 г/см³) можно получить из пирита (FeS₂) массой 800 т, содержащего 25 % примесей, если производственные потери составляют 5 %?
- 743. Из галита (минерала содержащего хлорид натрия) массой 350 г при обработке перманганатом калия в кислой среде получен хлор объемом 14,7 дм 3 при 286 °C и давлении 4 атм. Определите массовую долю (ω , %) хлорида натрия в галите.
- 744. Хлор, полученный из хлористого водорода выделившегося при обработке технической поваренной соли массой 200,0 г концентрированным раствором серной кислоты, полностью прореагировал с хромом массой 20,8 г. Определите массовую долю (ω , %) хлорида натрия в техническом образце.
- 745. Хлор объемом 2,24 дм 3 (н.у.) количественно прореагировал с 44,4 см 3 раствора бромида калия ($\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте массовую долю (ω , %) раствора бромида калия.
- 746. При разложении иодида металла(IV) массой 0,197 г до чистого металла на нагретой до 2000 °C вольфрамовой проволоке масса ее увеличилась на 0,030 г. Иодид какого металла был взят?
- 747. При взаимодействии диоксида марганца с раствором соляной кислоты объемом 331,82 см 3 (ω = 20 %, ρ = 1,10 г/см 3) выделяется газ. Какой объем воды может быть насыщен этим газом при 0 °C (1 объем воды при 0 °C растворяет 4,61 дм 3 газа)? Что будет происходить с водным раствором этого газа при стоянии на солнечном свете?
- 748. К раствору, содержащему бромид калия массой 1,600 г прибавили бром-сырец массой 5,000 г, содержащего примесь хлора. После упаривания смеси был получен твердый остаток массой 1,155 г. Определите массовую долю (ω , %) хлора в препарате брома.
- 749. Колба с хлорной водой массой 100 г выставлена на солнечный свет. Выделившийся газ собран, его объем оказался равным 0,448 дм³ (н.у.). Определите массовую долю (ω , %) хлора в хлорной воде.
- 750. При помощи каких газов из раствора иодида калия можно выделить свободный иод? Какой объем каждого газа необходим для получения иода массой 25.4 г?
- $751.~\mathrm{B}$ каком объеме воды необходимо растворить хлороводород, образующийся при слабом нагревании хлорида натрия массой 234 г с концентрированным раствором серной кислоты, чтобы получить раствор соляной кислоты с массовой долей 20~%?
- 752. Смесь, состоящую из хлора и водорода объемами 2,0 дм³ и 1,0 дм³ (н.у.), соответственно, оставили на свету. Через некоторое время 30 % хлора вступило в реакцию. Определите объемный состав газовой смеси после реакции.
- 7 53. Хлороводород объемом 24 6 дм 3 , измеренный при 27 °C и давлении 1 атм, растворен в воде объемом 1 ,0 дм 3 . Вычислите массовую долю (1 0, 1 0, хлороводорода в полученном растворе. Какой объем хлора при 27 °C и давлении 1 1 атм можно получить с помощью полученного хлороводорода при взаимодействии его с диоксидом марганца?

- 754. На смесь меди и алюминия массой 21,6 г действуют избытком раствора КОН и собирают газ объемом 6,72 дм 3 (н.у.). Определите массовую долю (ω , %) меди в смеси.
- 755. Триоксид серы объемом 11,2 дм³ (н.у.) вносят в воду, добавляют 0,55 моль $Ba(OH)_2$ и получают осадок. Определите массу (г) осадка.

7.3. d-ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Пример 146. Определите количество смеси железа с его сульфидом, при обработке которого разбавленной кислотой получен газ объемом 3,984 дм³ (н.у.) с плотностью по гелию равной 2,6. Какая соль и какой массы образуется, если полученную газовую смесь пропустить через раствор гидроксида натрия массой 50 г с массовой долей 4 %?

Решение.

```
1) Fe + 2HCl = FeCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>↑;

2) FeS + 2HCl = FeCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S↑;

3) NaOH + H<sub>2</sub>S = NaHS + H<sub>2</sub>O;

4) 2NaOH + H<sub>2</sub>S = Na<sub>2</sub>S + 2H<sub>2</sub>O;

M(H<sub>2</sub>S) = 34 г/моль; M(NaOH) = 40 г/моль; M(NaHS) = 56 г/моль.
```

Молярная масса смеси газов равна 2,6.4 = 10,4 г/моль. Из условия задачи следует, что масса газа составит 3,984.10,4/22,4 = 1,85 г.

Пусть объем H_2S составит x дм³, тогда объем водорода составит (3,984-x) дм³. Из равенства 34x/22, $4+(3,984-x)\cdot 2/22$, 4=1,85 находим x=1,04 дм³ H_2S или 1,04/22, 4=0,0464 моль. Тогда объем водорода равен 3,984-1,040=2,944 дм³ или 2,944/22, 4=0,13 моль.

Из уравнений реакций (1), (2) следует, что количество железа равно количеству водорода, т.е. 0.13 моль, а количество FeS равно количеству H_2S , т.е. 0.0464 моль. Масса гидроксида натрия в растворе составит 0.04.50 = 2.0 г или 2.0/40 = 0.05 моль. Следовательно, при пропускании H_2S в раствор гидрооксида натрия протекает реакция (3) и образуется 0.464 моль NaHS или 0.0464.56 = 2.8 г.

Пример 147. Смесь серы и железа массами 3,2 г и 6,0 г соответственно привели во взаимодействие при нагревании без доступа воздуха. Полученный продукт после растирания обработали избытком концентрированного раствора хлороводородной кислоты. Каков состав и объем (н.у.) полученной в результате газовой смеси?

Решение. Уравнение реакции между серой и железом

$$Fe + S = FeS;$$
 $M(S) = 32 \ \mbox{г/моль}; \ M(Fe) = 56 \ \mbox{г/моль}.$

Из уравнения реакции следует, что в недостатке сера, так как n(S) = 3.2/32 = 0.1 моль. С этим количеством серы прореагирует 5,6 г железа и получится 8,8 г FeS (n (FeS) = 8,8/88 = 0,1 моль), а железо массой 0,4 г не прореагирует (n (Fe) = 0,4/56 = 0,007 моль).

В дальнейшем протекают процессы;

$$FeS + 2HCl = FeCl2 + H2S;$$

$$Fe + 2HCl = FeCl2 + H2.$$

Согласно этим уравнениям, 0,1 моль FeS позволит получить 0,1 моль H_2S , 0,007 моль Fe - 0,007 моль H_2 . При н.у. объем газовой смеси составит

$$V_{\text{CMPCM}} = 22.4(0.1 + 0.007) = 2.4 \text{ дм}^3.$$

Состав смеси:

мол. (об. %)
$$H_2S = 0.1 \cdot 100/0.107 = 93.5$$
;
мол. (об. %) $H_2 = 0.007 \cdot 100/0.107 = 6.5$.

П р и м е р 148. При нагревании смеси железа и цинка массами 11,2 г и 26,0 г соответственно с избытком серы и последующей обработкой продуктов реакции избытком раствора соляной кислоты выделился газ, который пропустили через раствор сульфата меди(II). Рассчитайте объем сульфата меди с массовой долей 10 % ($\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$) израсходованный на поглощение образовавшегося газа.

Решение.

1) Fe+S = FeS; 2) Zn+S = ZnS; 3) FeS+2HCl = FeCl₂+H₂S↑; 4) ZnS+2HCl = ZnCl₂+H₂S↑; 5) H₂S+CuSO₄ = ↓CuS+H₂SO₄;

$$M(Fe) = 56 \Gamma/MOЛЬ$$
; $M(Zn) = 65 \Gamma/MOЛЬ$; $M(CuSO_4) = 160 \Gamma/MOЛЬ$.

Находим количество железа и цинка 11,2/56 = 0,2 моль Fe, 26/65 = 0,4 моль Zn. Тогда из уравнений реакций (1), (2) количество FeS равно 0,2 моль, а ZnS -0,4 моль. Количество H_2 S, образующегося по реакциям (3), (4) равно 0,2+0,4=0,6 моль. Следовательно, по реакции (5) образуется и израсходуется такое же количество, т.е. 0,6 моль CuSO₄ или $0,6\cdot160 = 96$ г. Объем раствора сульфата меди(II) с массовой долей 10 % составит: $96\cdot100/10\cdot1,1=872,7$ см³.

П р и м е р 149. Смесь железа, алюминия и меди массой 5,0 г обработали избытком раствора соляной кислоты, при этом выделился водород объемом 1,900 дм 3 (н.у.). При действии на эту смесь массой 3,0 г концентрированным раствором NaOH получили водород объемом 0,672 дм 3 (н.у.). Определите состав исходной смеси (ω , %).

Решение.

- 1) Fe + 2HCl = FeCl₂ + H₂ \uparrow ;
- 2) $2A1 + 6HC1 = 2A1C1_3 + 3H_2\uparrow$;
- 3) $2A1 + 2NaOH + 10H_2O = 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2\uparrow$;

$$M(Al) = 27$$
 г/моль; $M(Fe) = 56$ г/моль; $M(Cu) = 64$ г/моль.

Из уравнения реакции (3) и условия задачи следует, что количество водорода равно 0,672/22,4=0,03 моль. Следовательно, в реакцию (3) вступило алюминия 2/3 моль $H_2=2\cdot0,03/3=0,02$ моль или $0,02\cdot27=0,54$ г. Алюминий массой 0,54 г содержался в смеси массой 3,00 г. В исходной смеси массой 5 г содержится $5,0\cdot0,54/3=0,9$ г Al или 0,9/27=0,0333 моль.

Количество водорода, выделившегося по реакции (2) составит 3/2 моль Al или $0.0333\cdot 3/2=0.05$ моль, а объем водорода равен $0.05\cdot 22.4=1.12$ дм³. Тогда объем водорода, выделившийся по реакции (1) составит 1.90-1.12=0.78 дм³ или 0.78/22.4=0.035 моль. Следовательно, в реакции (1) участвует такое же количество железа, т.е. 0.035 моль или $0.035\cdot 56=1.95$ г. $\omega(\text{Fe})=1.95\cdot 100/5.00=39$ %; $\omega(\text{Al})=0.9\cdot 100/5.00=18$ %; $\omega(\text{Cu})=100-39-18=43$ %.

Пример 150. Вычислите массовую долю хрома в смеси хромата калия и дихромата калия, в которой массовая доля калия равна 35 %.

Решение.

$$M(K_2CrO_4) = 194$$
 г/моль; $M(K_2Cr_2O_7) = 294$ г/моль.

Возьмем один моль смеси и пусть $v(K_2CrO_4) = x$ моль, тогда $v(K_2Cr_2O_7) = (1 - x)$ моль и масса смеси равна 194x + 294(1 - x) = 294 - 100x.

Количество калия в смеси равно v(K) = 2x + 2(1-x) = 2 моль, а его масса составляет $m(K) = 2 \cdot 39 = 78$ г. По условию задачи, массовая доля калия равна

$$\omega(K) = 78/(294 - 100x) = 0.35$$
,

откуда x = 0,71.

Количество хрома в смеси равно v(Cr) = x + 2(1 - x) = 2 - x = 1,29 моль, а его масса составляет

$$m \text{ (Cr)} = 1.29.52 = 67 \text{ }\Gamma.$$

Массовая доля хрома равна $\omega(Cr) = 67/(294 - 100 \cdot 0.71) = 0.30$.

Задачи

756. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

- a) $Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO \rightarrow CuSO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu;$
- 6) Fe \rightarrow FeCl₂ \rightarrow Fe(OH)₂ \rightarrow Fe(OH)₃ \rightarrow Fe₂O₃ \rightarrow Fe₂(SO₄)₃ \rightarrow \rightarrow Fe(OH)₃;
- B) Fe \rightarrow Fe(NO₃)₃ \rightarrow Fe(OH)₃ \rightarrow Fe₂O₃ \rightarrow Fe \rightarrow FeSO₄ \rightarrow Fe(OH)₂ \rightarrow Fe(OH)₃ \rightarrow Na[Fe(OH)₄];
- $\Gamma) \ Cr \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow K[Cr(OH)_4] \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2CrO_4;$
- e) Fe \rightarrow FeSO₄ \rightarrow Fe(NO₃)₂ \rightarrow Fe(NO₃)₃ \rightarrow Fe(OH)₃ \rightarrow Fe₂O₃ \rightarrow Fe;
- ж) $Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2CrO_4 \rightarrow Ag_2O \rightarrow AgCl \rightarrow \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow AgBr \rightarrow AgI.$
- 757. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:
 - 1) $Zn + HNO_{3(\text{очень разб.})} \rightarrow$
 - 2) $CrCl_3 + H_2SO_{4(KOHIL)} \rightarrow$
 - 3) Cu+ $H_2SO_{4(KOHIL)} \rightarrow$
 - 4) $Mn(NO_3)_2 + Na_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow HMnO_4 +...$
 - 5) NaI + $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
- 758. Какие сложные вещества можно получить, имея:
 - a) N₂, O₂, Ag и H₂; б) Fe, Cl₂, H₂O, KOH?

Напишите уравнения реакций и назовите полученные вещества.

- 759. Предложите несколько способов получения оксида железа(III), используя железо, концентрированную азотную кислоту, карбонат кальция, воду или продукты их взаимодействия (не менее трех способов).
- 760. Растворимость сульфида железа при некоторой температуре составляет 5,35·10⁻⁹ в 100 см³ раствора. Рассчитайте произведение растворимости сульфида железа.
- 761. Определите степень чистоты (ω , %) малахита, если для перевода меди из навески руды массой 17,62 г в раствор израсходовано 0,24 моль азотной кислоты. Примеси с азотной кислотой не реагируют.
- 762. Какие массы $KMnO_4$ и H_2O_2 необходимы для получения кислорода объемом 11,2 дм³ (н.у.) при проведении реакции в кислой среде.
- 763. Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей 8 % ($\rho = 1,044 \text{ г/см}^3$) потребуется для растворения меди массой 24 г? Какой объем (н.у.) NO выделяется при этом?
- 764. Для рафинирования была взята черновая медь массой 1000 кг, в которой массовая доля примесей составляет 4 %. Какая масса рафинированной меди может быть получена из нее, если выход по току составляет 92 %?
- 765. Какую массу медного купороса можно получить из руды массой 1,0 т, в которой массовая доля медного колчедана (CuFeS₂) составляет 20 %?
- 766. Медно-калийное удобрение содержит в массовых долях: $K_2O 56,8$ %; Cu 1,0 %. Какой процент это составляет в пересчете на хлорид калия и технический медный купорос, в котором массовая доля меди составляет 24 %?
- 767. После длительного прокаливания порошка меди на воздухе масса его увеличилась на 1,8 г. Определите (ω , %) образовавшейся смеси и ее массу.
- 768. Газом, выделившимся при обработке латуни массой 150 г избытком раствора соляной кислоты при нагревании, полностью восстановили оксид железа(III), при этом масса оксида железа(III) уменьшилась на 14,4 г. Определите состав смеси (ω , %).
- 769. При пропускании сероводорода через раствор сульфата меди(II) массой 16,00 г образуется черный осадок массой 1,92 г. Рассчитайте концентрацию использованного раствора сульфата меди и объем (н.у.) израсходованного сероводорода.
- 770. Сплав меди с алюминием представляет собой химическое соединение, содержащее 12,3 % алюминия. Определите формулу этого соединения.
- 771. При растворении пероксида лития в горячей воде образуется гидроксид лития и выделяется некоторый газ. Напишите уравнение этой реакции и определите массовую долю (ω , %) гидроксида лития в растворе, полученном растворением гидроксида лития массой 4,6 г в воде массой 125 г.
- 772. На растворение смеси меди и оксида меди(II) массой 18 г израсходован раствор серной кислоты массой 50 г с массовой долей 0 %. Вычислите массу меди в смеси.
- 773. При взаимодействии гидроксида меди(II) массой 3,92 г и 150 см 3 водного раствора аммиака с массовой долей 25 % ρ = 0,907 г/см 3) образовался раствор гидроксида тетрааминмеди(II). Определите массовую долю (ω , %) гидроксида тетрааминмеди(II) в полученном растворе.
- 774. Какая масса хромистого железняка, содержащего 30 % $Fe(CrO_2)_2$, потребуется для получения хрома массой 0,5 т?
- 775. Электролиз раствора хлорида натрия (ω = 20 %) массой 400 г был остановлен, когда на катоде выделился газ объемом 11,2 дм³ (н.у.). Определите степень разложения (%) исходной соли
- 776. Какой объем 0,5 н. раствора дихромата калия потребуется для полного окисления в кислой среде йодида калия массой 22 г?
- 777. Какую массу CrO_3 можно получить из дихромата калия массой 147 г? Какую массу этилового спирта можно окислить им до альдегида?
- 778. Провели электролиз раствора сульфата хрома ($\omega = 10$ %) массой 200 г до полного расходования соли (на катоде выделился металл). Определите массу израсходованной воды.
- 779. Найдите объемы 2 M раствора КОН (ρ = 1,09 г/см³) и раствора H_2O_2 (ρ = 1,00 г/см³) с массовой долей 3 %, которые необходимы для реакции с сульфатом хрома(III) массой 200 г.
- 780. Какая масса марганца может быть получена из расплава хлорида марганца при пропускании тока силой 2 А в течение 40 мин, если выход по току составляет 68 %?
- 781. Определите массу и объем хлора при 288 К и давлении 102,5 кПа, выделяющегося при действии соляной кислоты на перманганат калия массой 31,6 г.
- 782. Какая масса перманганата калия потребуется для окисления сульфата железа(II) массой 7,6 г в кислом растворе?
- 783. При нагревании смеси кальция и оксида кальция с углеродом выделился газ объемом 4,48 дм³ (н.у.) и образовался твердый продукт массой 19,2 г. Определите состав смеси (г).
- 784. При нагревании смеси $KClO_3$ и $KMnO_4$ массой 8,1 г выделился газ объемом 2,24 дм³ (н.у.). Определите состав смеси (ω , %).
- 785. На смесь, состоящую из металлического железа и оксидов железа(II и III) массой 2,000 г, подействовали соляной кислотой. При этом выделился водород объемом 224 см 3 (н.у.). При восстановлении этой смеси

- массой 2,000 г водородом получена вода массой 0,423 г. Вычислите состав исходной смеси в массовых долях (%).
- 786. Определите массу чугуна, образующегося при переработке чистого магнитного железняка массой 928 т, если известно, что полученный чугун содержит углерод ($\omega = 4$ %).
- 787. При растворении сплава меди, железа и алюминия массой $6{,}00$ г в растворе HCl образовался водород объемом $3{,}024$ дм³ (н.у.) и нерастворившийся остаток массой $1{,}86$ г. Определите состав сплава (ω , %).
- 788. Какой объем 2 M раствора КОН расходуется при взаимодействии Cl_2 объемом 5,6 дм³ (н.у.) с $KCr(SO_4)_2$?
- 789. На хлорирование смеси цинка и железа массой 12,1 г израсходован хлор объемом 5,6 дм 3 (н.у.). Определите состав смеси металлов (ω , %).
- 790. Чему равна масса калийной селитры, которая расходуется на получение K_2MnO_4 из технического пиролюзита (MnO_2) массой 4,35 кг, содержащего примеси, массовая доля которых составляет 12 %?
- 791. Сплав меди с цинком массой 78,0 г вытесняет из соляной кислоты газ объемом 13,44 дм 3 (н.у.). Определите массовую долю (ω , %) меди в сплаве.
- 792. Чему равна масса красного железняка (Fe_2O_3), содержащего примеси, массовая доля которых составляет 10 %, который расходуется при его сплавлении со смесью KNO_3 и KOH для получения феррата калия (K_2FeO_4) массой 79,2 кг?
- 793. К 50 см³ раствора хлорида железа(III) (ω = 10 %, ρ = 1,09 г/см³) добавили гидрооксид калия массой 5,0 г. Выпавший осадок отфильтровали и прокалили. Определите массу твердого остатка.
- 794. Растворимость $K_2Cr_2O_7$ в воде массой 100 г составляет 45 г при 60 °C и 15 г при 25 °C. Определите массу (г) соли, которая выкристаллизуется при охлаждении раствора массой 300 г до 25 °C, насыщенного при 60 °C.
- 795. Переводят в раствор 0,3 моль оксида $(Fe^{II} Fe^{III})O_4$ действием соляной кислоты, пропускают избыток SO_2 , раствор концентрируют и добавляют $BaCl_2$. Найдите массу (г) выпавшего осадка.
- 796. Сжигают цинк на воздухе, продукт переводят в раствор добавлением $NaOH_{(конц.)}$, раствор насыщают CO_2 до полного выпадения осадка массой 24,75 г. Определите объем (н.у.) воздуха, необходимый для сжигания цинка, содержащего 20,94 % (об.) кислорода.
- 797. При обработке смеси меди, железа и алюминия массой 17,4 г избытком концентрированной азотной кислоты выделился газ объемом 4,48 дм 3 (н.у.), а при действии на ту же смесь избытка соляной кислоты выделился газ объемом 8,96 дм 3 (н.у.). Определите в массовых долях (ω , ω) состав исходной смеси.
- 798. Для растворения смеси порошка железа и алюминия массой 2,22 г потребовался раствор соляной кислоты массой 50 г и выделился водород объемом 1,344 дм³ (н.у.). Определите содержание металлов в исходной смеси в молях и концентрацию раствора соляной кислоты (прореагировала полностью).
- 799. При обработке смеси меди, железа и алюминия массой 20,4 г избытком концентрированной азотной кислоты выделился газ объемом 4,48 дм 3 (н.у.), а при действии на ту же смесь избытка серной кислоты выделился газ объемом 8,96 дм 3 (н.у.). Определите в массовых долях (ω , ω) состав исходной смеси.
- 800. Смесь железа и алюминия массой 20 г обработали избытком раствора гидроксида натрия. Выделившийся водород занял объем 5,6 дм^3 (н.у.). Определите в массовых долях (ω , %) состав смеси. Какой объем (н.у.) водорода выделился при обработке этой смеси массой 20 г избытком раствора соляной кислоты?

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕИЗВЕСТНЫХ ВЕЩЕСТВ ПО ИХ СВОЙСТВАМ

- 801. Как можно различить внешне сходные между собой вещества: $BaSO_4$ и $BaSO_3$; MgO и BaO; CaCO $_3$ и $Ca(OH)_2$; CaO и ZnO; AgCl и PbCl $_2$.
- 802. В трех пробирках находятся растворы Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и K_2CrO_4 . Что будет наблюдаться, если в каждую пробирку добавить раствор $BaCl_2$, а потом соляную кислоту?
 - 803. Как различить вещества:
 - a) NaCl, NH₄Cl, CaCl₂, PbCl₂;
 - б) BaCO₃, BaSO₄, Pb(NO₃)₂, BaCl₂?
 - 804. Как проверить, содержит ли:
 - a) NaCl примесь NH₄Cl; б) NaOH примесь Na₂CO₃;
 - в) CuSO₄ примесь CaCO₃?
- 805. В пяти пробирках находятся растворы NaOH, NaCl, Na₂S, NaI и NH₄OH. Как определить эти вещества, используя один дополнительный реактив? Напишите уравнения реакций.
- 806. В банках без этикеток находятся твердые вещества: Na₃PO₄, KNO₃, CuSO₄. Определите каждое вещество и напишите уравнения реакций.
- 807. По каким внешним признакам можно определить, в какой среде проходила реакция восстановления KMnO₄? Приведите примеры таких реакций и напишите их уравнения.
 - 808. Какие две реакции используют для открытия иона Fe³⁺? Напишите уравнения этих реакций.

- 809. В банках без этикеток находятся твердые вещества: NaCl; Na₂CO₃, Al(NO₃)₃, CH₃COONH₄. Используя их химические свойства определите каждое вещество, подтвердив ответ соответствующими уравнениями реакций.
 - 810. Как провести разделение ионов Cu^{2+} и Fe^{2+} , одновременно присутствующих в растворе?
- 811. Какие внешние изменения происходят при пропускании хлора в раствор $K_4[Fe(CN)_6]$. Напишите уравнение реакции.
- 812. В трех пробирках находятся растворы солей Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Как определить эти вещества, используя один дополнительный реактив? Напишите уравнения реакций.
- 813. В банках без этикеток находятся твердые вещества: NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₃, NaNO₃, AgNO₃, BaCl₂, Na₂SO₄, Na₂SiO₃. Определите каждое вещество, используя их химические свойства. Напишите уравнения реакций.
- 814. С помощью каких реакций можно доказать присутствие в растворах ионов: $\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{SiO}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{S}^{2-}?$
- 815. В растворе находится смесь нитратов Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . При помощи каких реакций можно разделить эти катионы?
- 816. Можно ли, пользуясь только индикатором (каким?), различить растворы хлоридов бария и цинка? Какие два реагента можно использовать для этой цели?
 - 817. Как можно отличить сплав цинка с медью от чистой меди? Напишите уравнения реакций.
 - 818. Какие внешние изменения происходят при приливании:
 - а) раствора H₂SO₄ к раствору хромата калия;
 - б) раствора щелочи к раствору дихромата калия?

Напишите уравнения реакций.

- 819. Какими реакциями можно обнаружить в образце:
 - а) оксида цинка наличие оксида свинца(II);
 - б) сурика (Pb₃O₄) наличие оксида свинца(IV)?
- 820. Как можно очистить медный купорос от примеси:
 - а) песка и мела;
 - б) сульфата железа(III);
 - в) сульфата алюминия?
- 821. Если к раствору соли некоторого металла прибавить иодид калия, то выпадает бурый осадок, который становится белым при добавлении раствора $Na_2S_2O_3$ или Na_2SO_3 . При действии на раствор соли этого металла сероводородом образуется черный осадок, нерастворимый в соляной кислоте, но растворимый в разбавленной азотной кислоте при нагревании. Определите, какой это металл.
- 822. При растворении сульфида металла(II) в соляной кислоте образуется хлорид металла(II) массой 7,62 г. На окисление его в кислой среде до металла(III) требуется раствор дихромата калия с массовой долей 1,5 % массой 196,00 г. Сульфид какого металла был взят?
- 823. Массовая доля кислорода в кристаллогидрате нитрата железа(III) равна 0,713. Установите формулу кристаллогидрата.
- 824. Сплав неизвестного металла и сульфида этого металла растворили в растворе соляной кислоты. При добавлении к образовавшемуся раствору красной кровяной соли получается интенсивно окрашенный в синий цвет осадок. При растворении сплава в HCl выделяется смесь газов объемом 8,96 дм 3 (н.у.), при пропускании которых через раствор $Pb(NO_3)_2$ образуется осадок черного цвета массой 47,8 г. Определите содержание сплава (ω , %), назовите неизвестный металл.
- 825. Стружки неизвестного, предварительно нагретого, металла сгорели в сосуде с газом, полученным при взаимодействии оксида марганца(IV) массой 34,8 г и раствора соляной кислоты с массовой долей 36,5 % (ρ = 1,19 г/см³) объемом 336 см³. Вещество, образовавшееся в результате реакции, с желтой кровяной солью (K₄[Fe(CN)₆]) дает темно-синий осадок. Рассчитайте исходную массу металла и назовите его.
- 826. Газ, полученный при прокаливании хлората калия массой 4,9 г, смешали с газом, полученным при взаимодействии кальция массой 6,0 г с водой. Определите состав газов (ф, %).
- 827. При сжигании на воздухе простого вещества A образуется газ Б с резким запахом. Газ Б может получен также при обжиге минерала B на воздухе. При действии соляной кислоты на вещество Γ , состоящее из таких же элементов, что и минерал B, но другого состава, выделяется газ Д с запахом тухлых яиц и образуется раствор, который с красной кровяной солью ($K_3[Fe(CN)_6]$) дает темно-синий осадок. При пропускании смеси Б и Д через воду выпадает вещество A. Назовите все вещества.
- 828. При взаимодействии диоксида марганца массой 52,2 г и 336 см 3 раствора соляной кислоты с массовой долей 36,5 % (ρ = 1,19 г/см 3) выделяется газ, который собран в колбу. При внесении в колбу с газом простого порошкообразного вещества А массой 48,8 г наблюдается "огненный дождь". Вещество сгорает с образованием соли металла(III). Определите вещество А.

- 829. Даны три соли. Первая соль окрашивает пламя в фиолетовый, вторая в желтый цвет. Раствор третьей соли образует белый осадок с раствором первой соли, желтый осадок с раствором второй соли и белый творожистый осадок с раствором нитрата серебра. Назовите заданные соли, ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
- 830. В трех склянках находятся различные вещества, окрашивающие пламя в желтый цвет. При взаимодействии первого вещества с соляной кислотой выделяется газ с неприятным запахом, при пропускании которого через раствор $Pb(NO_3)_2$ выпадает осадок черного цвета. При приливании раствора $BaCl_2$ к раствору второй соли выпадает белый осадок, а с раствором третьей соли $BaCl_2$ образует желтый осадок. Определите эти вещества.
- 831. При разложении смеси двух солей А и Б одной и той же кислотой образуется металл, соль и смесь газов. Соль Б применяется в медицине и производстве зеркал под названием "ляпис", а при термическом разложении образует смесь двух газов, один из которых бурого цвета. При обработке смеси исходных солей раствором BaCl₂ выпадает белый творожистый осадок. Назовите заданные соли, ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

9. ВЫЧИСЛЕНИЯ ПРИ РЕАКЦИЯХ СО СМЕСЯМИ

П р и м е р 151. Смесь азота и водорода пропущена над катализатором, при этом объем смеси уменьшился с 28,0 дм³ до 20,6 дм³ (н.у.). Какова будет массовая доля растворенного вещества (ω , %), если полученный газ растворить в воде объемом 20,0 см³? Какая масса раствора H_3PO_4 с массовой долей 20 % вступит в реакцию с полученным раствором для получения $NH_4H_2PO_4$?

Решение.

```
1) N_2 + 3H_2 = 2NH_3;

2) NH_3 + H_2O = NH_4OH;

3) NH_4OH + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4 + H_2O;

M(NH_3) = 17 г/моль; M(H_2O) = 18 г/моль; M(NH_4OH) = 35 г/моль;

M(H_3PO_4) = 98 г/моль.
```

Пусть V – объем израсходованного азота по реакции (1). Тогда (28-V)-3V+2V=20,6 и V=3,7 дм 3 . Объем аммиака составит 2V или $2\cdot3,7=7,4$ дм 3 , а количество аммиака будет равно 7,4/22,4=0,33 моль. По уравнению (2) количество NH₄OH равно количеству воды и количеству аммиака, т.е. масса воды, вступившей в реакцию (2) составит $0,33\cdot18=5,94$ г, а масса NH₄OH, образующегося по реакции (2), будет равна $0,33\cdot35=11,55$ г. Масса воды, оставшейся после реакции равна 20,00-5,94=14,06 г, а масса раствора составит (14,06+11,55)=25,61 г. Тогда ∞ (NH₄OH) = $11,55\cdot100/25,61=45,1$ %.

По уравнению (3) количество H_3PO_4 равно 0,33 моль или 0,33·98 = 32,34 г и масса раствора H_3PO_4 (ω = 20 %) составит 32,34·100/20 = 161,7 г.

П р и м е р 152. После обработки смеси двух металлов массой 70 г концентрированной азотной кислотой получили нитрат металла(II), оксид азота(IV) и остался металл(III) массой 54 г, который может взаимодействовать с раствором щелочи и образует хлорид, реагируя с хлором объемом 67,2 дм³ (н.у.). Выделившийся при этом оксид азота(IV) при взаимодействии с раствором КОН образует смесь солей, одна из которых при термическом разложении превращается во вторую с выделением кислорода объемом 2,8 дм³ (н.у.). Определите исходные металлы. Ответ подтвердите расчетами.

Peшение. Металл(III) – это алюминий, он пассивируется концентрированной азотной кислотой и растворяется в шелочах:

```
1) 2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3;
2) 2NO_2 + 2KOH = KNO_3 + KNO_2 + H_2O;
3) 2KNO_3 - 2KNO_2 + O_2 \uparrow.
```

3) 2KNO $_3$ = 2KNO $_2$ + O $_2$ ↑. Из уравнения (1) следует, что 54 г Al (2 моль) реагирует с Cl $_2$ объемом 67,2 дм 3 (3 моль). Из уравнений (2), (3) для образования 1 моль кислорода потребуется 4 моль NO $_2$. Из условия задачи количество кислорода составит 2,8/22,4 = 0,125 моль. Следовательно, при реакции металла(II) с азотной кислотой должно образоваться 4·0,125 = 0,5 моль NO $_2$, а масса этого металла в смеси составит (70 – 54) = 16 г. Реакция металла(II) с концентрированной азотной кислотой протекает по схеме

4) Me + 4HNO₃
$$\rightarrow$$
 Me(NO₃)₂ + 2NO₂ \uparrow + 2H₂O.

Из уравнения реакции (4) следует, что m(Me) = 16.2/0,5 = 64 г или молярная масса металла(II) составляет 64 г/моль, т.е. это медь.

Пример 153. При нагревании смеси нитратов натрия и свинца образовался оксид свинца(II) массой 22,3 г и выделились газы объемом 6,72 дм³ (н.у.). Рассчитайте массу смеси исходных веществ.

Решение

Количество РbO равно 22,3/223=0,1 моль, количество газов 6,72/22,4=0,3 моль. Из условия задачи и уравнения (2) следует, что количество нитрата свинца(II) равно 0,1 моль или $0,1\cdot332=33,2$ г. Количество NO_2 и O_2 по реакции (2) составит (0,20+0,05)=0,25 моль. Тогда по реакции (1) количество кислорода составит 0,30-0,25=0,05 моль ($v_{O_2}=6,72/22,4=0,30$ моль). Следовательно, в состав смеси входит $2\cdot0,05=0,1$ моль $2\cdot0,05=0$

 Π р и м е р 154. Газы, выделившиеся при прокаливании смеси нитратов калия и меди массой 28,9 г, пропущены через 150 см³ воды, при этом не поглотился газ объемом 1,12 дм³ (н.у.). Определите массы нитратов калия и меди(Π).

Решение.

Из анализа уравнений (1)-(3) и условия задачи следует, что 1,12 дм³ кислорода образуется по реакции (1), что составит 1,12/22,4=0,05 моль. Следовательно, в состав смеси входит 0,1 моль KNO₃ или $0,1\cdot101=10,1$ г. Тогда масса нитрата меди(II) в смеси составит 28,9-10,1=18,8 г.

Задачи

- 832. При полном растворении в растворе соляной кислоты смеси $NaHCO_3$ и соли X, окрашивающей пламя в желтый цвет, массой 2,92 г выделяется смесь двух газов объемом 0,672 дм 3 (1,72 г). Один газ является оксидом элемента(IV), содержит 50 % элемента и способен обесцветить бром массой 3,20 г. Молярная масса исходной соли X равна 104 г/моль. Определите формулу соли. Рассчитайте количество соли, образовавшейся после растворения исходной смеси.
- 833. Для определения состава (ω , %) сплава серебра и меди сплав массой 0,570 г обработали концентрированным раствором азотной кислоты. Полученную смесь выпарили, а потом прокалили. При этом образовался твердый остаток массой 0,643 г. Укажите состав сплава (ω , %).
- 834. При взаимодействии смеси металлического цинка и его карбоната с раствором соляной кислоты выделился газ объемом 6,72 дм 3 (н.у.). После сжигания образовавшегося газа на воздухе и конденсации водяных паров объем его уменьшился до 4,48 дм 3 (н.у.). Рассчитайте массовую долю (ω , %) цинка в исходной смеси.
- 835. Смесь газов, образовавшихся при термическом разложении нитрата свинца(II) массой 3,31 г, пропущена через 100 см 3 воды. Какова концентрация образовавшегося при этом раствора (г/дм 3)? Какой объем раствора КОН с массовой долей 5,7 % (ρ = 1,05 г/см 3) потребуется для полной нейтрализации полученного раствора?
- 836. Смесь двух газов взорвали в замкнутом сосуде. Какая кислота образовалась при растворении продуктов реакции в воде массой 100,00 г, если первый газ был получен действием избытка серной кислоты на цинк массой 42,90 г; второй действием избытка соляной кислоты на оксид марганца(IV) массой 5,22 г? Определите концентрацию полученной кислоты (ω , %).
- 837. Имеется смесь оксида серы(IV) и кислорода объемом 2,0 дм 3 . В результате взаимодействия между ними образовалось 0,17 г оксида серы(VI). Определите состав исходной смеси (ϕ , %), учитывая, что оксид серы(IV) вступил в реакцию полностью.
- 838. При обработке смеси серебра, алюминия и оксида магния массой 50 г избытком концентрированного раствора азотной кислоты образовался газ объемом 4,48 дм 3 (н.у.). При взаимодействии исходной смеси такой же массой с избытком раствора NaOH выделился газ объемом 6,72 дм 3 (н.у.). Определите состав исходной смеси (ω , %).
- 839. Смесь оксидов углерода(II и IV) массой 18 г занимает объем 11,2 дм³. Определите объем, который займет оксид углерода(II) после пропускания исходной смеси газов над раскаленным углем.
- 840. На растворение смеси цинка и оксида цинка израсходовано 100,8 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 36,5 % (ρ = 1,19 г/см³), при этом выделился газ объемом 8,96 дм³ (н.у.). Рассчитайте массу исходной смеси веществ.

- 841. Смесь хлоридов калия и натрия массой 13,2 г растворили в воде и добавили избыток раствора нитрата серебра. Масса полученного осадка равна 28,7 г. Определите состав исходной смеси (ω, %).
- 842. Смесь натрия (0,575 моль) и оксида натрия (0,575 моль) внесли в раствор NaOH $(\omega = 10 \%)$ массой 336 г. Определите состав вещества в конечном растворе $(\omega, \%)$.
- 843. Смесь цинка и железа массой 12,1 г обработали хлором. Объем израсходованного хлора равен 5,6 дм³ (н.у.). Определите состав смеси металлов (ω , %).
- 844. Имеется смесь цинка, кальция и диоксида кремния массой 60 г. Рассчитайте количественный состав смеси, если известно, что при обработке ее избытком раствора соляной кислоты выделяется газ объемом 13,44 дм³ (н.у.) и остается нерастворимый остаток массой 31 г.
- 845. Для превращения смеси NaOH и Na₂CO₃ массой 2,92 г в хлорид натрия потребовался хлороводород объемом 1,344 дм 3 (н.у.). Рассчитайте массы исходных веществ.
- 846. Через раствор гидроксида кальция пропущена смесь оксидов углерода(II и IV) в объемном соотношении 8:9. Осадок отфильтровали, а затем прокалили. Масса полученного при этом вещества составила 1,4 г. Определите массу исходной смеси газов и ее относительную плотность по воздуху.
- 847. Для растворения смеси железных и алюминиевых опилок массой 2,22 г потребовался раствор HCl массой 50 г и выделился водород объемом 1,344 дм 3 (н.у.). Определите состав смеси и концентрацию раствора HCl (ω , %)., израсходованного на растворение смеси.
- 848. Смесь сульфата, нитрата и гидрокарбоната натрия массой 24,0 г прокалили при 300 °С. При этом выделился газ объемом 2,24 дм³ (н.у.). При пропускании этого газа через избыток известковой воды был получен осадок массой 5,0 г. Определите состав исходной смеси (в молях и в граммах).
- 849. При сплавлении смеси оксида кремния(IV) и карбоната натрия массой 142,0 г произошло уменьшение массы до 115,6 г. Определите состав исходной и полученной смеси (по массе), если при действии на полученную смесь раствором HCl выделяется газ объемом 8,96 дм 3 .
- 850. После термического разложения смеси KCl и $KClO_3$ массой 197 г в присутствии MnO_2 получили остаток массой 149 г, расплав которого подвергли электролизу. Сколько кремния (г) способно прореагировать с газом, выделившимся при электролизе?
- 851. Определите массу раствора КОН (ω = 7,9 %), в котором нужно растворить K_2 О массой 47 г для получения раствора КОН (ω = 21 %).
- 852. После обработки серы избытком раствора КОН реакционную смесь выпарили, и сухой остаток обработали раствором HCl. Полученный при этом газ объемом 2,24 дм³ (н.у.) пропустили через воду, что привело к образованию осадка. Определите массу осадка.
- 853. Газ, полученный при прокаливании в присутствии MnO_2 хлората калия массой 4,9 г? смешали с газом, полученным при взаимодействии кальция массой 6,0 г с водой. Определите состав смеси газов (ϕ , %).
- 854. Какой объем (н.у.) аммиака надо пропустить через раствор аммиака (ω = 5 %) массой 50 г для получения насыщенного раствора (растворимость аммиака равна 89,7 г 100 г воды)?
- 855. На смесь MnO_2 и оксида Me(IV) массой 8,24 г подействовали избытком раствора HCl, при этом образовался газ объемом 1,344 дм³ (н.у.). Оксид металла(IV) с HCl не реагирует. Отношение молей в смеси 3 : 1 (MnO_2 : MeO_2). Определите формулу MeO_2 оксида металла(IV).
- 856. Смесь хлоридов Al и Cr(III) массой 317,0 г обработали избытком растворов КОН и хлорной воды. К полученному раствору добавили $Ba(NO_3)_2$ до полного осаждения желтого осадка массой 126,5 г. Определите содержание хлорида хрома в смеси (ω , %).
 - 857. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow CrBr_3 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow K[Cr(OH)_4] \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7.$$

858. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$Cr_2S_3 \xrightarrow{H_2O} X_1 \to K_2CrO_4 \to X_1 \xrightarrow{t} X_2 \to KCrO_2.$$

859. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$Fe_3O_4 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \xrightarrow{Fe} X_1 \xrightarrow{KOH} X_2 \xrightarrow{O_2} X_3 \xrightarrow{Br_2} K_2FeO_4.$$

860. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$Fe_{2}O_{3} \xrightarrow{HJ} X_{1} \xrightarrow{J_{2}+KOH} Fe(OH)_{3} \xrightarrow{KOH} X_{2} \xrightarrow{CO_{2}+H_{2}O} X_{3} \rightarrow Fe_{2}(SO_{4})_{3}.$$

$$OTBETLI$$

1.1

1. а) 3,17; 2,56; 1,32; 1,32; б) 1,15; 2,04; 2,22; 3,57; в) 1,22; 2,04; 3,23; 3,23; г) 3,42; 2,04; 2,67; 1,17; д) 1,45; 1,87; 2,44; 2,47 моль. **2.** а) 10 моль; б) 1,495·10⁴ моль; в) 0,5 моль; г) 500 моль; д) 0,2 моль. **3.** а) 0,05 моль; б) 432 моль;

в) 16,9 моль; г) 1,34 моль. **4.** 0,118 моль и 0,045 моль. **5.** 0,438 моль и 0,500 моль. **6.** a) $5,37\cdot10^{18}$ молекул H_2 ; б) $4,03\cdot10^{19}$ молекул O_2 ; в) $5,64\cdot10^{19}$ молекул C_1 ; г) $1,21\cdot10^{20}$ молекул N_2O_3 . **7.** 1,34 моль. **8.** 11,20 дм³ H_2 ; 1,40 дм³ C_1 ; 0,80 дм³ C_1 ; 0,75 дм³ C_1 ; 0,70 дм³ C_2 ; 9. a) 0,536 моль; б) 0,015 моль; в) 44,643 моль; г) 1,25 моль. **10.** 44,8 дм³ C_1 ; 448 дм³ C_2 ; 56 дм³ C_2 ; 56 дм³ C_2 ; 56 дм³ C_3 ; 56 дм³ C_3 ; 56 дм³ C_3 ; 57,414 см³. **20.** 575,45 см³. **21.** 4029 г. **22.** a) 2,7 $\cdot10^{-22}$ г; б) 1,3 $\cdot10^{-22}$ г; в) 4,7 $\cdot10^{-22}$ г; г) 25,6 г; д) 4,35 г; е) 42,0 г; ж) 1,8 $\cdot10^{-22}$ г; з) 31,4 г; и) 2,7 $\cdot10^{-23}$ г. **23.** a) 0,125 моль; б) 1,7 моль; в) 0,4 моль; г) 0,15 моль. **24.** 5,6 дм³. **25.** 4,528 дм³.

1.2

26. 42,05 а.е.м. **27.** а) 16 а.е.м.; б) 26,04 а.е.м. **28.** тяжелее: CO₂, NO₂, Cl₂; легче: CO, NH₃. **29.** 15,33. **30.** 6. **31.** 116 г/моль; CH₃(CH₂)₄COOH. **32.** 6 атм. S; 4 атм. P. **33.** 47 г/моль; 1,62. **34.** 28 а.е.м. **35.**10,3 дм³ O₂; 0,9 дм³ CO₂. **36.** 5,5. **37.** 80 % O₂ и 20 % O₃. **38.** 28. **39.** а) 0,168 г; б) 1,23 кг; в) 1,456 кг. **40.** 43 дм³. **41.** 58 г/моль. **42.** 58 а.е.м. **43.** 820,57 дм³. **44.** 9,94 г. **45.** 71 а.е.м. **46.** 935,7 мм рт. ст.; 124,408 кПа. **47.** 1000,7 г. **48.** 22,953·10³ кПа. **49.** 293 К. **50.** 114,187 кПа. **51.** 64 а.е.м. **52.** 32 а.е.м. **53.** 54,8 кПа. **54.** а) 252,8 дм³; б) 43,0 дм³. **55.** 69,2 % карбида алюминия; 30,8 % карбида кальция. **56.** 28 а.е.м. **57.** а) 28,9 г/моль; б) 44 г/моль; в) 44 г/моль. **58.** 560 дм³; 2667 дм³. **59.** 87,5 % (об.); 82,4 % (масс.). **60.** 4,62 дм³ NH₃; 7,38 дм³ CO₂.

1.3

61. MgCO₃. 62. a) SO₃; б) Fe₂O₃; в) Cr₂O₃; г) K₂SO₄; д) C₂H₆O; е) Mg₂P₂O₇. 63. a) K₂Cr₂O₇; б) ZnCl₂; в)AgNO₃; г) C₈H₆. 64. a) CuFeS₂; б) CaSO₄; в) CaCO₃; г) Na₃AlF₆. 65. a) V₂O₅; б)HgO. 66. C₂H₄O₂. 67. 52,9 % KCl; 47,1 % NaCl. 68. HNO₃. 69. Na₂SO₄. 70. MgCO₃. 71. CaHPO₄. 72. Al₂O₃. 73. C₄H₁₀. 74. C₁₀H₈. 75. C₆H₁₄. 76. H₂S. 77. Si₂H₆. 78. C₂H₆O. 79. HCN. 80. Na₂O·CaO·6SiO₂. 81. Na₂SO₄·10H₂O. 82. BaCl₂·2H₂O. 83. FeSO₄·7H₂O. 84. CuSO₄·5H₂O. 85. CuCl₂·2H₂O. 86. CaCl₂·2H₂O. 87. Na₂CO₃··10H₂O. 88. 12 молей. 89. MgSO₄·7H₂O. 90. FeSO₄·7H₂O. 91. Na₂CO₃·10H₂O. 92. CaSO₄·2H₂O. 93. Zn(NO₃)₂·6H₂O. 94. KCl·MgCl₂·6H₂O. 95. 73,1 %. 96. (NaH₄)₂SO₄·Fe₂(SO₄)₃·24H₂O. 97. Fe₂(SO₄)₃. 98. Na₂SO₄·10H₂O. 99. 3,36 дм³. 100. Барий. 101. 21,4 г. 102. 259,31 г. 103. 33,6 дм³. 104. 41,0 г. 105. 0,56 г. 106. Железо. 107. 10,72 %. 108. 1,62 г. 109. Железо. 110. Бромид кальция. 111. 78,8 % NaCl; 21,2 % KCl. 112. 4,62 дм³ NH₃; 7,38 дм³ CO₂. 113. 50,4 % NaHCO₃; 31,8 % Na₂CO₃; 17,8 % NaCl. 114. 5,93 % Al; 49,23 % Fe; 44,84 % Al₂O₃. 115. 1 : 1 116. 6,84 г Al₂(SO₄)₃; 2,84 г Na₂SO₄. 117. 61,4 % Zn; 38,6 % Mg. 118. 62 % Zn; 38 % Mg. 119. 75 % (об.) CO; 25 % (об.) CO₂. 120. 19,84 т. 121. 17,31 % Al; 82,69 % Al₂O₃. 122. 800. 123. Барий. 124. Хром. 125. 4,48 дм³. 126. 8,0 дм³. 127. 2,5 моль. 128. 19,4. 129. 2,5. 130. 6,7. 131. 162. 132. 83,33 % C; 16,67 % H. 133. 9,82 г. 134. 44 г, пропан. 135. C₄H₁₀.

1.4

141. 5,6 дм³; 11,2 дм³; 11,2 дм³. **142.** 49 г/моль. **143.** 12 г/моль. **144.** 6,9 г/моль. **145.** 29,7 г/моль; 59,4 г/моль. **146.** 8,99 г/моль. **147.** 103,6 г/моль. **148.** 20 г/моль. **149.** 56,2 г/моль. **150.** 80,0 г/моль. **151.** 9,0 г/моль. **152.** 45,0 г/моль. **153.** 37,0 г/моль. **154.** 49 г/моль; 2. **155.** 41,0 г/моль; 2. **156.** 49,0 г/моль. **157.** 38,5 г/моль; 46,5 г/моль. **158.** 137,4 г/моль; барий. **159.** 108,0 г/моль. **160.** 19,5 г/моль. **161.** 32,62 г/моль. **162.** 68,5 г/моль. **163.** 64,5 г/моль. **164.** 23 г/моль. **165.** 9 г/моль. **166.** 32,7 г/моль. **167.** 108,0 г/моль. **168.** 40,0 г/моль. **169.** 44,8 дм³; 20 г/моль. **170.** 0,28 г. **171.** 32,7 г/моль. **172.** 32,7 г/моль. **173.** 25,0 г/моль. **174.** 24,0 а.е.м. **175.** 6,825 дм³.

2.2

236. Возрастает. **237.** 46. **238.** 72. **239.** 2, 8, 18, 7. **240.** 3.

2.3

242. 1,0002 a.e.м. **243.** 16,004 a.e.м. **246.** 28,08 a.e.м. **247.** 77,5 % и 22,5 %. **248.** 10,8 a.e.м. **250.** 54 % и 46 %. **251.** 20,2 a.e.м. **252.** 4_2 He. **253.** 2_1 H. **254.** $^{24}_{12}$ Mg(α, \bar{e}) $^{28}_{15}$ P. **256.** a) $^{18}_{9}$ F; δ) $^{64}_{30}$ Zn. **257.** 2. **258.** $^{9}_{3}$ Li; $^{24}_{12}$ Mg; $^{210}_{82}$ Pb. **260.** 25 MΓ.

3

286. CaBr₂. **287.** Увеличивается. **288.** 3. **289.** Увеличивается.

4.1

291. 1506,98 кДж. 292. –1423,78 кДж; 63562 кДж. 293. –3123,52 кДж. 294. –45,29 кДж. 295. –206,13 кДж; 618,39 кДж. 296. –175,97 кДж; 78,56 кДж. 297. –451,03 кДж. 298. –726,6 кДж. 299. 67,79 кДж. 301. +77,4 кДж/моль. 302. +185 кДж/моль. 303. –92 кДж/моль. 304. –242 кДж/моль. 305. –46,5 кДж/ /моль. 306. 2706 кДж. 307. –393,32 кДж/моль. 308. –1095,7 кДж/моль. 309. –277,61 кДж/моль. 310. –820,4 кДж/моль. 311. –293,8 кДж. 312. –46,175 кДж/моль. 313. –100,53 кДж/моль. 314. 226,76 кДж/моль. 315. 90,37 кДж/моль. 316. –74,88 кДж/моль. 317. а) –257,22 кДж; б) –16,48 кДж; в) 41,18 кДж. 318. 888,35 К. 319. +24,05 кДж; 52,17 Дж/К. 320. –1235,18 кДж; –216,15 Дж/К. 321. 20,0 кДж. 322. а) –778,39 кДж; б) 523,02 кДж; в) –130,54 кДж; г) –779,31 кДж. 323. а) 385,9 К; б) 965,5 К; в) 662,2 К; г) 543,9 К. 324. а) 118,77 Дж/К; б) –3,37 Дж/К. 326. –38 кДж. 327. 227,4 кДж. 328. 17,0 кДж/моль. 329. 0,5 моль. 330. 11,2 дм³.

331. а) 8; б) 16; в) 2; г) 16. **332.** 4. **333.** 0,006. **334.** 12. **335.** 4,5·10⁻⁵. **336.** Увеличится в 512 раз.. **337.** Увеличится в 27 раз. **338.** Увеличится в 5 раз. **339.** Увеличится в 8 раз. **340.** В 27 раз. **341.** а) 2; б) 4,13. **342.** 40°. **343.** 3. **344.** 32. **345.** 60°. **346.** 2. **347.** 3; 59049. **348.** Увеличивается в 27 раз. **349.** 729. **350.** 61,8. **351.** 58,6.

4.3

352. 7,2·10⁻³. **353.** 1,25 моль/дм³; 1,75 моль/дм³. **354.** 0,1 моль/дм³ CO; 0,2 моль/дм³ H₂O; 0,6 моль/дм³ CO₂; 0,25 моль/дм³ H₂. **355.** 1,25. **356.** 15,625. **357.** 9. **358.** 0,63. **359.** 2,63·10⁻⁵. **360.** 125. **361.** 0,4. **362.** 0,04 моль/дм³ CO; 0,02 моль/дм³ CO₂. **363.** 0,7 моль/дм³; 0,5 моль/дм³. **364.** 0,025 моль/дм³; 0,035 моль/дм³. **365.** 0,03 моль/дм³ CO и H₂O; 0,05 моль/дм³ CO₂ и H₂. **366.** 1,95 моль/дм³; 1,85 моль/дм³. **369.** 0,73; 625 раз. **375.** 0,02 моль/дм³ CO; 0,32 моль/дм³ H₂O; 0,08 моль/дм³ CO₂; 0,08 моль/дм³ H₂O;

5.1

376. 0,20. **377.** 100 г. **378.** 90,35 см³. **379.** 461,5 см³; 38,4 см³. **380.** 1,52 моль/дм³. **381.** 9,2 %. **382.** a) 20 %; б) 38 %; в) 38 %. **383.** 450 г; 150 г. **384.** 32,5 %. **385.** 45,58 %. **386.** 352 г. **387.** 68,3 г; 59,2 г. **388.** 1,9 %. **389.** 1,66 % Na₂CO₃; 9,14 % NaCl. **390.** 59,6 г. **391.** 33,73 %. **392.** 129,7 г. **393.** 73,4 г. **394.** 13,08 моль/дм³. **395.** a) 4,26 моль/дм³; б) 8,52 моль/дм³; в) 33,4 %. **396.** 0,1 моль/дм³. **397.** 0,08 моль/дм³. **398.** 9,96 моль/дм³; 6,2 %. **399.** 5,1 %; 0,83 моль/дм³. **400.** 3,7 моль/дм³; 4,17 моль/кг; 931,8 г. **401.** 293,5 кг H₂O; 706,5 кг H₂SO₄. **402.** 34,32 г. **403.** 125 г. **404.** 2,65 г. **405.** 0,8 моль/дм³. **406.** 125 см³. **407.** Разбавить в 16 раз. **408.** 210,21 см³. **409.** 30,08 см³. **410.** 121 г. **411.** 16,25 %. **412.** 24,4 г. **413.** 30 %. **414.** 200 см³. **415.** 52,9 см³. **416.** 1,90 г. **417.** 16,8 %. **418.** 365,7 г. **419.** 4,48 дм³. **420.** H₃PO₄; 0,28 %. **421.** Na₂SO₄·10H₂O; 1,71 %. **422.** 1802 см³ и 6557 см³. **423.** 236,6 дм³. **424.** 8,00 %. **425.** NaHS – 2,11 %; Na₂S – 7,82 %. **426.** 2551 см³ и 455 см³. **427.** 22,9 %. **428.** NaHCO₃ – 2,98 %; Na₂CO₃ – 6,99 %. **429.** NaHSO₃ – 2,26 %; Na₂SO₃ – 20,1 %.

5 2

430. 1631,3 кг. **431.** 33,33 %. **432.** 35,0 г. **433.** 20,4 %; 79,6 %. **434.** 21,3 г. **435.** 82,48 г. **436.** 68,4 г. **437.** 1,42 кг. **438.** 46 г. **439.** 1,86 %. **440.** 66,7 %. О₂; 33,3 % N₂. **441.** 240 г; 136 г. **442.** 50 г. **443.** 9,22 г. **444.** 5,93 %; 0,40 моль/кг.

5.3

445. 2993 кПа. **446.** 18,0 г. **447.** 92,07 г/моль. **448.** a) 156,0 кПа; б) 156,1 кПа. **449.** 24,8 кПа. **450.** 55,7 г. **451.** 309,6 кПа. **452.** 74,0 а.е.м. **453.** 128 г/моль. **454.** 14,6 %. **455.** -1,03 °C. **456.** 2,57 °C. **457.** 6,45 %. **458.** 60 г/моль. **459.** 7,5 г. **460.** 92 г/моль. **461.** 1,13 г. **462.** 8,26 %. **463.** 3,92 г. **464.** 81,26 °C. **465.** 342 г/моль. **466.** 3,9°. **467.** 8. **468.** 442 г/моль. **469.** 1,16 г. **470.** -0,825 °C. **471.** $C_6H_{12}S_3$. **472.** 34,1 а.е.м. **473.** 1,21 °C. **474.** 5:3. **475.** 1,86. **476.** 0,9. **477.** 73 %. **478.** 85 %. **479.** 0,1 моль/кг. **480.** AlCl₃. **481.** 1,8; 80 %. **482.** 1,00; 1,75. **483.** 1,4. **484.** 0,2 и 0,1 моль/дм³. **485.** 0,02 и 0,03 моль/дм³. **491.** a) 5; б) 7; в) 5; г) 4; д) 6; е) 6; ж) 4; з) 7.

5.4

492. 0,56 г. **493.** Гр-р в 10⁴ раз. **494.** а) 2,5·10⁻²; 4,0·10⁻¹³ б) 3,2·10⁻¹¹; 3,0·10⁻⁴ моль/дм³. **495.** а) 6,70; б) 2,09; в) 9,67. **496.** а) 10,66; б) 8,90; в) 5,97. **497.** а) 0,01 моль/дм³; б) 0,10 моль/дм³; в) 0,001 моль/дм³. **498.** 3,38. **499.** а) 10,78; б) 5,05; в) 2,52; г) 3,37. **500.** 2,2·10⁻⁶ моль/дм³. **501.** 5·10⁻² моль/дм³. **502.** 1,34·10⁻² моль/дм³. **503.** 2·10⁻²; 1,7; 5·10⁻²; 1,3. **504.** 10⁻¹; 1,0. **505.** 12,0. **506.** 3,37·10⁻¹²; 11,47. **507.** 5,76. **508.** 9,41. **509.** 1,8:1. **512.**0,001 моль/дм³.

5.6

526. $1,8\cdot10^{-13}$ моль/дм³. **527.** 3,59 г. **528.** 3,0 дм³. **529.** Выпадет. **530.** $6,5\cdot10^{-4}$ моль/дм³. **531.** $2,3\cdot10^{-4}$ моль/дм³; $1,15\cdot10^{-4}$ моль/дм³. **532.** $1,14\cdot10^{-3}$ моль/дм³. **533.** $1,0\cdot10^{-9}$; $2,0\cdot10^{-29}$. **534.** $9,0\cdot10^{-6}$. **535.** 1000 раз. **536.** 10000 раз. **537.** $2,3\cdot10^{-4}$ г. **538.** 0,78 %. **539.** $1,74\cdot10^{-3}$ г; 0,58 %.

5.7

548. 861 г. **550.** 7,31 дм³. **551.** a) 28,33 г; б) 16,45 г. **552.** 3,4 г. **553.** 100 см³.

6.2

563. а) 35,28 г; б) 11,76 г. **564.** 0,632 г. **565.** Медь. **566.** 58,8 г; 236 см³. **567.** 0,08 моль/дм³. **568.** 0,4 моль/дм³; 0,017 г/см³. **569.** 7,6 г. **570.** 0,53 г. **571.** 45 % FeO; 55 % Fe₂O₃. **572.** 16,62 г КСІО₄; 17,90 г КСІ. **573.** 0,28 %. **574.** 222,0 г. **575.** 0,16 %. **576.** 44,8 дм³. **577.** 2. **578.** 41.6 г. **579.** 1,0 моль. **580.** 160 г. **581.** 18 см³.

6.3

587. 0,30 моль/дм³. **588.** 0,1 моль/дм³. **589.** 1,89·10⁻² моль/дм³. **590.** a) -2,39 B; б) 2,42B; в) -2,45 B. **591.** 1,89·10⁻¹² моль/дм³. **592.** 16,0 г. **593.** 33,70 см³. **594.** 11,2 г Fe; 12,8 г Cu. **595.** 8,59 г. **596.** 10,09 г. **598.** 0,68 B. **599.** 0,059 B. **600.** 0,029 B. **601.** 2,24 B. **602.** 1,97 B. **603.** 0,314 B. **604.** 1,725 B. **609.** 14,55 г; 16 %. **610.** 169,2 г. **611.** 3,85 г. **612.** 3,3 % ZnSO₄; 3,7 % CuSO₄. **613.** Увеличится на 7,6 г.

6.4

618. 0,112 г H₂; 0,895 г O₂. **619.** 1,56 г; 1,04 г. **620.** 30 г/моль. **622.** 15,5 ч; 3,23 дм³ O₂. **623.** 64,85 г;11,2 дм³. **624.** 95,4 %. **625.** 5,6 дм³; 10,75 г. **626.** 25,0 %. **627.** 64 г/моль. **628.** 5,03 г; 6,27 дм³; 3,13 дм³. **629.** 8,17 г Cu; 2,00 г O₂; 8,86 г Cl₂. **630.** 9,8 г H₂SO₄; 0,2 г H₂. **631.** 5,74 A. **632.** 32,2 г; 1,67 дм³. **633.** 32,7 г/моль. **634.** Уменьшится на 4,44 г. **635.** 0,56 г H₂; 71,00 г I₂. **636.** 4830 Кл. **637.** 90 %. **638.** LiH; нельзя. **639.** 3,53 % КОН. **640.** 2,45 А. **641.** 2,24 г.

642. 0,03 г H₂; 3,47 г Cl₂. **643.** 1,22 г Cl₂; 0,94 г H₂. **644.** 74,5 г KCl; 24,5 г KClO₃. **645.** 0,2 моль Cu; 0,1 моль O₂. **646.** Уменьшится на 0,36 г. **647.** 21,6 %. **648.** 3,36 дм³. **649.** 325 г. **650.** 73 %. **651.** 2,76 г.

7.1

654. 56 м³. **655.** 28 % Li; 72 % Mg. **656.** LiH. **657.** 88,74 %. **658.** 254,4 г. **659.** 4,8 мэкв/дм³. **660.** 8,52 мэкв/дм³. **661.** 1,89 мэкв/дм³. **662.** 6,0 мэкв/дм³. **663.** 3,0 см³. **664.** 2,33 мэкв/дм³. **665.** 51,1 г. **666.** 2,5 мэкв/дм³. **667.** 8 мэкв/дм³. **668.** а) 18,0 мэкв/дм³; б) 20,0 мэкв/дм³ в) 1,39 мэкв/дм³. **669.** 1,2 мэкв/дм³. **670.** 6,0 мэкв/дм³. **671.** 296 кг. **672.** 16 мэкв/дм³. **673.** а) 20 мэкв/дм³; б) 6,0 мэкв/дм³; в) 4,8 мэкв/дм³. **674.** 6,0 мэкв/дм³. **675.** 6,00 г CaCO₃. **676.** 8 моль/дм³; 2,22 г. **677.** 14,2 г Na₂SO₄. **678.** 7,4 г Ca(OH)₂; 10,0 г CaCO₃; 13,6 г CaSO₄. **679.** 7 Ca; 11,2 г CaO. **680.** Кальций. **681.** Каль-

ций. **682.** 4,2 г CaH₂. **683.** 57,17 %. **684.** CaSO₄.2H₂O. **685.** 62 %. **686.** 5,6 т; 2240 м³. **687.** 0,6 Al; 0,4 Mg. **688.** 61,5 % Zn; 38,5 % Mg. **691.** 0,767 моль.

7.2

697. 32 % Cu; 68 % Al. **698.** 33,7 см³. **699.** 163,0 дм³. **700.** 1,08 г Al; 1,92 г Cu. **701.** 2,7 г Al; 6,4 г Cu; 2,4 г Mg. **702.** 0,93 дм³ CO₂; 10,27 дм³ O₂. **703.** 11,7 % Al₂O₃; 88,3 % NaAlO₂. **704.** 38,4 %. **705.** 1,35 %. **706.** 120 т. **707.** 14 г Si; 10 г CaCO₃. **708.** 93,9 %. **709.** 2,1 моль Na₂CO₃; 2,1 моль CaCO₃; 12,6 моль SiO₂. **710.** 1,6 моль Na₂O; 7,8 моль SiO₂. **711.** 62,5 см³. **712.** 10,35 г KOH; 12,75 г KNO₂. **713.** a) 22,6 дм³; б) 33,0 дм³. **714.** 20,94 дм³. **715.** 0,377 т. **716.** 39,7 %. **717.** a) 16,47 %; б) 35,00 %; в) 21,21 %; г) 35,00 %. **718.** 17,0 см³. **719.** 9,33 % Fe; 90,67 % Cu. **720.** 352 атм. **721.** 3,4 г PH₃. **722.** Ca. **723.** 6 дм³ N₂; 11 дм³ O₂. **724.** 112,5 см³ NaOH; 0,3 моль Na₃PO₄. **725.** 2,08 г. **726.** 4,31 г. **727.** 10,1 дм³. **728.** 50 % CO; 50 % CO₂; 4,46 г. **729.** 4,4 % NaOH; 9,4 % NaCl. **730.** Цинк. **731.** 1,5 атм. **732.** ≈10 атм. **733.** 3,31 г. **734.** 7,67 н. **735.** 1,5 атм. **736.** 75 см³. **737.** 0,2 моль NaHSO₃; 0,4 моль FeS. **738.** 93,5 % H₂S; 6,5 % H₂. **739.** 6,0 серы; 0,25 атм. **740.** Температура стакана с H₂SO₄ повысится. **741.** 41,2 % O₂; 23,5 % SO₂; 35,3 % SO₃. **742.** ≈ **547** м³. **743.** 42,8 %. **744.** 70,2 %. **745.** 40,0 %. **746.** Йодид циркония **747.** 2,43 дм³. **748.** 7,1 %. **749.** 2,84 %. **750.** Фтор, хлор; 2,24 дм³. **751.** 584,0 см³. **752.** 1,4 дм³ Cl₂; 0,4 дм³ H₂; 1,2 дм³ HCl. **753.** 26,73 % HCl; 61,48 дм³ Cl₂. **754.** 75 % **755.** 116,5 г.

7.3

760. 3,7·10⁻¹⁹. **761.** 75,6 %. **762.** 31,6 г КМпО₄; 17,0 г H₂O₂. **763.** 754 см³ HNO₃; 5,6 дм³ NO. **764.** 883 кг. **765.** 271,7 кг. **766.** 90,0 %; 0,24 %. **767.** 7,2 г Сu; 9,0 г СuO; 44,4 % Cu; 55,6 % CuO. **768.** 39,0 % Zn; 61,0 % Cu. **769.** CuSO₄(ω = 20 %); 0,448 дм³ H₂S. **770.** Cu₃Al. **771.** 0,0375. **772.** 12,5 г. **773.** 4,7 %. **774.** 3,59 т. **775.** 73 %. **776.** 265 см³. **777.** 100 г. CrO₃; 69,0 г С₂H₅OH. **778.** 2,76 г. **779.** 2,55 дм³ КОН; 1,73 дм³ H₂O₂. **780.** 0,93 г. **781.** 35,5 г Cl₂; 11,7 дм³ Cl₂. **782.** 1,58 г. **783.** 4,0 г Са; 11,2 г СаО. **784.** 81,23 % KClO₃; 18,77 KMnO₄. **785.** 0,56 г Fe; 0,72 г Fe₂O₃; 0,72 г FeO. **786.** 700 т. **787.** 31,0 % Cu; 42,0 % Fe; 22,0 % Al. **788.** 667 см³. **789.** 53,7 % Zn; 46,3 % Fe. **790.** 4,45 кг. **791.** 50 %. **792.** 35,6 кг. **793.** 2,38 г Fe₂O₃. **794.** 62 г. **795.** 69,9 г. **796.** 13,4 дм³. **797.** 36,8 % Cu; 32,2 % Fe; 31,0 % Al. **798.** 0,03 моль Fe; 0,02 моль Al; 8,76 %. **799.** 31,4 % Cu; 49,1 % Fe; 19,5 % Al. **800.** 77.5 % Fe; 22,5 % Al; 11,8 дм³.

8

822. FeS. **823.** Fe(NO₃)₃·9H₂O. **824.** 38,9 % Fe; 61,1 % FeS. **825.** 14,6 г Fe. **826.** 28,5 % O₂; 71,5 % H₂. **827.** A-cepa; Б-SO₂; B-FeS₂; Г-FeS; Д-H₂S. **828.** сурьма. **829.** K₂SO₄; Na₂CrO₄; BaCl₂. **830.** Na₂S; Na₂SO₄; Na₂CrO₄. **831.** A-Zn(NO₃)₂; Б-AgNO₃.

9

832. NaHSO₃; 0,03 моль NaCl (1,17 г). 833. 40 % Ag; 60 % Cu. 834. 6,54 г Zn (20,6 %). 835. 12,6 г/дм³; 201,25 см³. 836. 4,18 %. 837. 0,05 дм³ SO₂; 1,95 дм³ O₂. 838. 43,2 % Ag; 10,8 % Al; 46,0 MgO. 839. 16,8 дм³ CO. 840. 42,2 г. 841. 52,9 % KCl; 47,1 % NaCl. 842. 26,7 %. 843. 53,7 % Zn; 46,3 % Fe. 844. 0,20 моль Zn; 0,40 моль Ca; 0,52 моль SiO₂. 845. 0,82 г NaOH; 2,10 г Na₂CO₃. 846. 2,08 г; 1,195. 847. 76 % Fe; 24 % Al; 8,76 %. 848. 8,4 г NaHCO₃(0,1 моль); 8,5 г NaNO₃(0,1 моль); 7,1 г Na₂SO₄ (0,05 моль). 849. Исходная смесь: 36 г SiO₂; 106 г Na₂CO₃; после реакции: 73,2 Na₂SiO₃; 42,2 г Na₂CO₃. 850. 14 г. 851. 353 г. 852. 3,2 г. 853. 28,5 % O₂; 71,5 %H₂. 854. 52,9 дм³. 855. SnO₂. 856. 25 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Князев, Д.А. Неорганическая химия / Д.А. Князев, С.Н. Старыгон. М.: Высшая школа, 1990.
- 2. Курс общей химии / Н.В. Коровин, Г.Н. Масленникова, Э.И. Мигулина, Э.Л. Филиппов. М. : Высшая школа, 1990.
 - 3. Гузей, Л.С. Общая химия / Л.С. Гузей, Е.М. Сокольская. М.: Изд-во МГУ, 1989.
 - 4. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. М.: Высшая школа, 1988.
 - 5. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. Л. : Химия, 2002.
 - 6. Хомченко, Г.П. Неорганическая химия / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. М.: Высшая школа, 1987.
 - 7. Фролов, В.В. Химия / В.В. Фролов. М. : Высшая школа, 1986.
- 8. Химия : пособие для абитуриентов / А.Я. Дупал, Е.П. Баберкина, Н.Я. Подкалюзина, С.Н. Соловьев. М. : Высшая школа, 2004.

СОДЕРЖАНИЕ

| Bl | ВЕДІ | ЕНИЕ | 3 |
|----|----------|---|-----|
| 1. | OC | НОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ПОНЯТИЯ ХИМИИ | 4 |
| | 1.1. | Моль. Закон Авогадро. Мольный объем газа | 4 |
| | 1.2. | Определение молекулярных масс веществ в газообразном состоянии | 7 |
| | 1.3. | Вывод химических формул и расчеты по уравнениям реакций | 12 |
| | 1.4. | Расчеты по закону эквивалентов | 23 |
| 2. | | РОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА . МЕНДЕЛЕЕВА | 29 |
| | 2.1. | Электронная оболочка атома | 29 |
| | 2.2. | Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева | 36 |
| | 2.3. | Ядерные реакции. Радиоактивность | 39 |
| 3. | ХИ | МИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ | 43 |
| 4. | ХИ | ЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. МИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. МИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ | 48 |
| | 4.1. | Термохимия. Законы термохимии | 48 |
| | | Скорость химической реакции | 62 |
| | | Химическое равновесие. Смещение химического равновесия | 68 |
| 5. | PA(| СТВОРЫ | 73 |
| | | Состав и приготовление растворов | 73 |
| | | Растворимость веществ. Насыщенные растворы | 82 |
| | 5.3. | Некоторые физико-химические свойства растворов | 85 |
| | 5.4. | Водородный показатель. Буферные растворы | 92 |
| | 5.5. | Гидролиз солей | 95 |
| | 5.6. | Произведение растворимости. Условия образования осадков | 100 |
| 6. | | Растворы комплексных соединений | |
| | 6.1. | Степень окисления (окислительное число). Окисление и восстановление | 109 |
| | 6.2. | Методика составления уравнений окислительновосстановительных реакций | 111 |
| | 6.3. | Электродные потенциалы. Гальванические элементы | 120 |
| | 6.4. | Электролиз | 129 |
| 7. | ХИ | мические элементы и их соединения | 138 |
| | 7.1. | s-элементы периодической системы Д.И. Менделеева | 138 |
| | 7.2. | р- элементы периодической системы Д.И. Менделеева | 143 |
| | 7.3. | d- элементы периодической системы Д.И. Менделеева | 152 |
| 8. | ОП ПО | РЕДЕЛЕНИЕ НЕИЗВЕСТНЫХ ВЕЩЕСТВ ИХ СВОЙСТВАМ | 159 |
| 9. | вы | числения при реакциях со смесями | 162 |
| O | ГВЕ | гы | 167 |
| C | пис | ОК ПИТЕРАТУРЫ | 173 |