

Решение типовых задач

ОГЛАВЛЕНИЕ

2. Окислительно-восстановительные реакции.

- [2.1. Расстановка коэффициентов.](#)
- [2.2. Электронно-ионный баланс.](#)
- [2.3. Направление процесса.](#)
- [2.4. Направление, ЭДС и константа равновесия реакции, энергия Гиббса.](#)
- [2.5. Уравнение Нернста для ОВР.](#)

3. Растворы. Изотонический коэффициент, давление насыщенного пара, температуры кипения и замерзания.

- [3.1. Давление насыщенного пара. 3.1.1. Температуры кипения, замерзания.](#)
- [3.2. Изотонический коэффициент.](#)
- [3.3. Давление насыщенного пара, температуры кипения, замерзания электролита.](#)
- [3.4. Определение молярной массы по температуре кипения.](#)
- [3.5. Определение степени диссоциации по температуре замерзания.](#)

4. Растворы. Осмотическое давление.

- [4.1., 4.1.1. Осмотическое давление неэлектролита и электролита.](#)
- [4.2. Определение молярной массы по осмотическому давлению.](#)
- [4.3. Определение степени диссоциации по осмотическому давлению.](#)
- [4.4. Изотонические растворы.](#)

5. Растворы. Гидролиз солей.

- [5.1. Определение солей, подвергающихся гидролизу.](#)
- [5.2. Уравнения гидролиза.](#)
- [5.3. Совместный гидролиз.](#)
- [5.4. Сравнительная степень гидролиза.](#)
- [5.5. Константа гидролиза.](#)
- [5.6. Константа и степень гидролиза, pH.](#)
- [5.7. Степень гидролиза, смещение равновесия.](#)

6. Растворы. Произведение растворимости (ПР).

- [6.1. Выражение для ПР.](#)
- [6.2. Расчет растворимости через ПР.](#)
- [6.3. Определение молярной и массовой растворимости по ПР.](#)
- [6.4. Определение ПР по растворимости.](#)
- [6.5. Влияние одноименных ионов.](#)
- [6.6. Возможность выпадения осадка.](#)

7. Растворы. Ионная сила. Коэффициент активности. Активность.

- [7.1. Ионная сила. Формула и пример.](#)
- [7.2. Ионная сила. Вычисление ионной силы.](#)
- [7.3. Коэффициент активности, активность.](#)
- [7.4. Водородный показатель с учетом активности.](#)
- [7.5. Влияние растворенных электролитов. Солевой эффект.](#)

8. Растворы. Слабые электролиты, степень диссоциации, pH, буферные растворы.

- [8.1. Степень диссоциации.](#)
- [8.2. Влияние разбавления на степень диссоциации.](#)
- [8.3. Степень диссоциации и pH.](#)
- [8.4. pH буферной смеси.](#)
- [8.5. Изменение pH буферного раствора.](#)

9. Равновесие химических процессов. Константа равновесия, принцип Ле-Шателье.

- [9.1. Смещение равновесия.](#)
- [9.2. Константа равновесия и концентрации.](#)
- [9.3. Определение константы равновесия.](#)
- [9.4. Равновесные концентрации.](#)
- [9.5. Константа равновесия, равновесные концентрации.](#)
- [9.6. Константа равновесия, энергия Гиббса.](#)

10. Скорость химических реакций. Правило Вант-Гоффа. Закон действия масс.

- [10.1. Зависимость скорости реакции от температуры.](#)
- [10.2., 10.2.1. Скорость и температурный коэффициент.](#)
- [10.3. Скорость и давление.](#)
- [10.4. Скорость и концентрация.](#)

11. Энергетика химических процессов. Закон Гесса, расчет теплового эффекта, энтропия, энергия Гиббса.

- [11.1. Определение энтальпии реакции.](#)
- [11.2. Определение теплоты сгорания.](#)
- [11.3. Температура наступления равновесия.](#)
- [11.4. Знак изменения энтропии.](#)
- [11.5. Возможность процесса.](#)

12. Определение состава и формулы вещества.

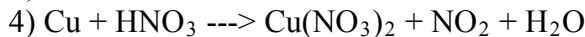
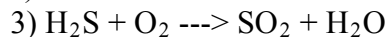
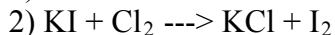
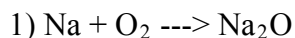
- [12.1. Определение формулы по массовым долям.](#)
- [12.2. Определение формулы по плотности по газу.](#)
- [12.3. Определение простейшей и истинной формулы.](#)
- [12.4. Определение формулы по массе известного реагента.](#)
- [12.5. Определение формулы по продуктам горения.](#)
- [12.6. Определение состава и формулы вещества по продуктам горения.](#)

2. Окислительно-восстановительные реакции.

2.1. Расстановка коэффициентов.

Задание.

Расставить коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.



Решение.

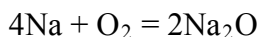
1)

$\text{Na} - 1e = \text{Na}^+ |4|$ Отдает электроны. Восстановитель (Red).

$\text{O}_2 + 4e = 2\text{O}^{2-} |1|$ Принимает электроны. Окислитель (Ox).

Видно, что натрий отдает 1 электрон, а кислород принимает 4.

Значит, на молекулу кислорода нужно 4 атома натрия.



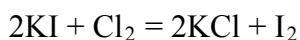
2)

$\text{I}^- - e = 1/2\text{I}_2 |2|$ Отдает электроны. Восстановитель (Red).

$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^- |1|$ Принимает электроны. Окислитель (Ox).

Видно, что йодид-анион отдает 1 электрон, а хлор принимает 2.

Значит, на 1 молекулу хлора нужно 2 молекулы йодида.



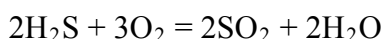
3)

$\text{S}^{2-} - 6e = \text{S}^{+4} |2|$ Отдает электроны. Восстановитель (Red).

$\text{O}_2 + 4e = 2\text{O}^{2-} |3|$ Принимает электроны. Окислитель (Ox).

Сократим на 2 цифры 6 и 4, получим 3 и 2. Наименьшее общее кратное равно 6.

Тогда коэффициент перед сероводородом будет $6/3 = 2$, перед кислородом $6/2 = 3$.



4)

$\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{+2} |1|$ Отдает электроны. Восстановитель (Red).

$\text{N}^{+5} + e = \text{N}^{+4} |2|$ Принимает электроны. Окислитель (Ox).

Согласно балансу, соотношение веществ должно быть: $1\text{Cu} + 2\text{HNO}_3$.

Однако мы видим, что в продуктах присутствует так же нитрат меди, на образование которого расходуется 2 нитрогруппы.

Значит, к коэффициенту 2 перед азотной кислотой следует прибавить еще 2 молекулы, идущие на образование нитрата.

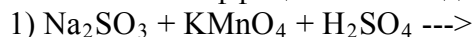
В итоге:

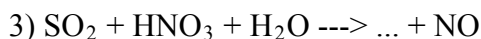


2.2. Электронно-ионный баланс.

Задание:

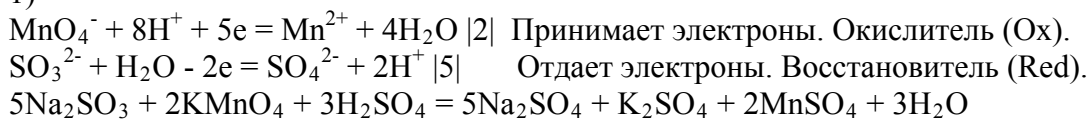
Расставить коэффициенты методом электронно-ионного баланса, определить продукты.



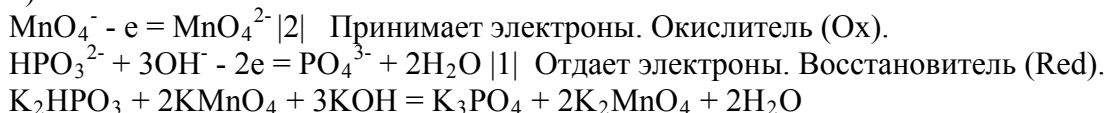


Решение.

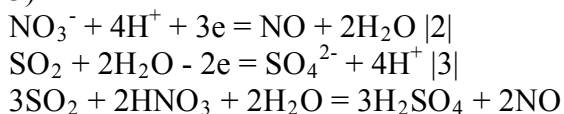
1)



2)



3)



2.3. Направление процесса.

Задание.

Используя справочные данные, определить возможность протекания реакций в стандартных условиях:

- 1) $2\text{KCl} + \text{I}_2 = 2\text{KI} + \text{Cl}_2$
- 2) $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
- 3) $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Решение.

Для того, чтобы реакция текла в прямом направлении, должно соблюдаться условие:
 Значение электродного потенциала окислителя должно быть больше значения электродного потенциала восстановителя,
 $E(\text{Ox}) > E(\text{Red})$.

Для стандартных условий,
 $E^0(\text{Ox}) > E^0(\text{Red})$.

По справочнику определим соответствующие значения и сравним их.

1)

Окислитель: $E^0(\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-) = + 0,536 \text{ В}$.
 Восстановитель: $E^0(\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-) = + 1,36 \text{ В}$.
 $E^0(\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-) < E^0(\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-)$, значит йод не может окислить хлор.
 Реакция невозможна.

2)

Окислитель: $E^0(\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}) = + 0,337 \text{ В}$.
 Восстановитель: $E^0(\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}) = - 0,44 \text{ В}$.
 $E^0(\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}) > E^0(\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe})$, реакция пойдет в прямом направлении.

3)

Окислитель:

$$E^0(\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = +0,8$$

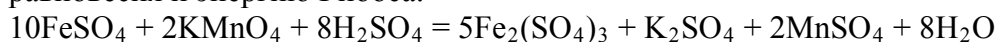
$$E^0(\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}) = +0,337 \text{ В.}$$

$E^0(\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) > E^0(\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu})$, реакция пойдет в прямом направлении.

2.4. Направление, ЭДС, константа равновесия и ΔG ОВР.

Задание.

Определить направление и ЭДС реакции в стандартных условиях, вычислить константу равновесия и энергию Гиббса.



Решение.

По справочнику определим значения стандартных электродных потенциалов.

$$E^0(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = +1,507 \text{ В.}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}) = +0,771 \text{ В.}$$

Реакция течет в прямом направлении.

Определим ЭДС.

$$\text{ЭДС} = E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red}) = 1,507 - 0,771 = 0,736 \text{ В.}$$

Определим константу равновесия.

$\lg K = z(E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red}))/0,059$, где z - число электронов, участвующих в процессе.
 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $z = 5$.

$$\lg K = 5(1,507 - 0,771)/0,059 = 62,37$$

$$K = 10^{62,37} = 2,34 \cdot 10^{62}.$$

Высокое значение константы говорит о том, что равновесие реакции практически на 100% сминуто в сторону продуктов.

Определим энергию Гиббса.

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E = -5 \cdot 96500 \cdot 0,736 = -355120 \text{ Дж/моль} = -355,1 \text{ кДж/моль.}$$

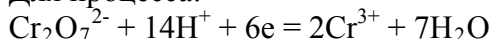
Можно вычислить энергию Гиббса и через константу равновесия.

$$\Delta G = -RT \ln K = -8,31 \cdot 298 \cdot \ln 2,34 \cdot 10^{62} = -355,6 \text{ кДж/моль} - \text{практически совпадающее значение.}$$

2.5. Уравнение Нернста для ОВР.

Задание.

Для процесса:



Определить значение окислительно-восстановительного потенциала при:

а) $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ моль/л}$.

б) $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{H}^+] = 10 \text{ моль/л}$.

При каком значении концентрации кислоты дихромат может вытеснить свободный хлор из хлоридов?

Решение.

Значение окислительно-восстановительного потенциала рассчитывается по уравнению Нернста.

а)

$$E = E^0 + (0,059/z) \lg([Ox]/[Red]).$$

$$E^0(Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O) = + 1,33 \text{ В.}$$

$$E = E^0(Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O) + (0,059/6) \lg([Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}/[Cr^{3+}]^2)$$

$$E = 1,33 + (0,059/6) \lg(1 \cdot 10^{14}/(10^{-2})^2) = 1,33 + (0,059/6) \lg 10^{18} = 1,33 + 0,177 = 1,507 \text{ В.}$$

б) По аналогии,

$$E = 1,33 + (0,059/6) \lg(1 \cdot 10^{14}/(10^{-2})^2) = 1,33 + (0,059/6) \lg 10^{18} = 1,33 + 0,177 = 1,507 \text{ В.}$$

Определим возможность вытеснения хлора:

а)

$$E^0(Cl_2 + 2e = 2Cl^-) = + 1,36 \text{ В.}$$

Это больше, нежели значение потенциала дихромата при $[H^+] = 0,1$ моль/л ($E = 1,23 \text{ В.}$)

Вытеснение хлора невозможно.

б)

При $[H^+] = 10$ моль/л, $E = 1,507 \text{ В.}$

Это значение уже больше, чем $E^0(Cl_2 + 2e = 2Cl^-)$.

Значит, при такой концентрации кислоты дихромат уже может вытеснять хлор.

На практике эта реакция может использоваться для получения хлора в лаборатории.

3. Растворы. Изотонический коэффициент, Давление насыщенного пара, Температуры кипения и замерзания.

3.1. Задание.

Определить давление насыщенного пара раствора, содержащего 18 г. глюкозы в 180 г. воды при 100 °С.

Решение.

Определим количества веществ (моль) компонентов.

$$n(C_6H_{12}O_6) = n_1 = m/Mr = 18/180 = 0,1 \text{ моль.}$$

$$n(H_2O) = n_2 = m/Mr = 180/18 = 10 \text{ моль.}$$

Определим мольную долю глюкозы.

$$N = n_1/(n_1 + n_2) = 0,1/(10 + 0,1) \sim 0,01.$$

По закону Рауля,

$$N = (P_0 - P)/P_0$$

При 100 градусах $P_0 = 101,3 \text{ кПа.}$ Отсюда,

$$(101,3 - P)/101,3 = 0,01.$$

$$P = 100,287 \text{ кПа.}$$

Задание 3.1.1.

Определить температуры кипения и замерзания этого же раствора.

Решение.

По справочнику определим эбулиоскопическую и криоскопическую константы воды.

$$K_3 = 0,52, K_k = 1,86.$$

Определим моляльность раствора.

$$C_m = 1000m_{\text{в-во}}/M_r \cdot m_{\text{растворитель}} = 1000 \cdot 18 / 180 \cdot 180 = 0,556 \text{ моль/кг.}$$

Определим температуру кипения:

$$\Delta t = C_m \cdot K_3 = 0,556 \cdot 0,52 = 0,289^\circ. T_{\text{кип}} = 100 + \Delta t = 100,289^\circ \text{C.}$$

Определим температуру замерзания.

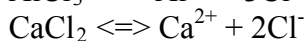
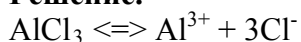
$$\Delta t = C_m \cdot K_k = 0,556 \cdot 1,86 = 1,034^\circ. T_{\text{зам}} = 0 - \Delta t = -1,034^\circ \text{C.}$$

3.2. Изотонический коэффициент.

Задание.

Определить изотонический коэффициент хлорида алюминия и хлорида кальция при кажущейся степени диссоциации 50 и 80% соответственно.

Решение.



Из уравнений диссоциации видно, что при диссоциации хлорида алюминия образуется 4 иона ($k = 4$),

а при диссоциации хлорида кальция - 3 иона ($k = 3$).

$$i(\text{AlCl}_3) = 1 + \alpha(k - 1) = 1 + 0,5(4 - 1) = 2,5.$$

$$i(\text{CaCl}_2) = 1 + \alpha(k - 1) = 1 + 0,8(3 - 1) = 2,6.$$

3.3. Давление насыщенного пара, температуры кипения и замерзания.

Задание.

Определить давление насыщенного пара раствора, содержащего 111 г. хлорида кальция в 1000 г. воды при 100 °C.

Определить температуры кипения и замерзания этого раствора. Степень диссоциации 75%.

Решение.

1) Давление насыщенного пара раствора.

Для электролитов следует учитывать изотонический коэффициент.

$$i(\text{CaCl}_2) = 1 + \alpha(k - 1) = 1 + 0,75(3 - 1) = 2,5.$$

$$n_1(\text{CaCl}_2) = m/M_r = 111/111 = 1 \text{ моль.}$$

$$n_2(\text{H}_2\text{O}) = m/M_r = 1000/18 = 55,56 \text{ моль.}$$

$$iN = (P_0 - P)/P_0$$

$$N = 1/(1 + 55,56) = 0,0177$$

$$2,5 \cdot 0,0177 = (101,3 - P)/101,3$$

$$P = 96,823 \text{ кПа.}$$

2) Температура кипения.

Определим моляльность раствора.

$$C_m = 1000m_{\text{в-во}}/M_r \cdot m_{\text{растворитель}} = 1000 \cdot 111 / 111 \cdot 1000 = 1.$$

$$\Delta t = i \cdot C_m \cdot K_o = 2,5 \cdot 1 \cdot 0,52 = 1,3.$$

$$T_{\text{кип}} = 101,3 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

3) Температура замерзания.

$$\Delta t = i \cdot C_m \cdot K_k = 2,5 \cdot 1 \cdot 1,86 = 4,65 \text{ } ^\circ.$$

$$T_{\text{зам}} = 0 - \Delta t = - 4,65 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

3.4. Определение молярной массы по температуре кипения.

Задание.

Определите молярную массу серы, если раствор 0,324 г ее в 40 г бензола кипит на 0,081 градус выше, чем чистый бензол ($K_o = 2,61$), какой формуле отвечает эта величина молярной массы?

Решение.

Определим моляльность раствора.

$$\Delta t = C_m \cdot K_o$$

$$0,081 = C_m \cdot 2,61$$

$$C_m = 0,031 \text{ моль/кг}.$$

Определим молярную массу.

$$M_r = m_s / C_m \cdot m_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,324 / 0,031 \cdot 0,04 = 261 \text{ г/моль}.$$

Отсюда индекс составит $s = M_r / A_r = 261 / 32 = 8$.

Формула S_8 .

3.5. Определение степени диссоциации по T замерзания.

Задание.

Раствор, содержащий 17,1 г сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ ($M_r = 342 \text{ г/моль}$) в 50 г воды, замерзает при $t = - 4,65^\circ\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации соли в этом растворе.

Решение.

Определим моляльность раствора.

$$C_m = 17,1 / 342 \cdot 0,05 = 1 \text{ моль/кг}.$$

$$\Delta t = i C_m K_k, \text{ откуда } i = \Delta t / C_m K_k = 4,65 / 1 \cdot 1,86 = 2,5.$$

$$\alpha = (i - 1) / (k - 1) = (2,5 - 1) / (5 - 1) = 0,375 \text{ (37,5\%)}. \quad \alpha = 0,375$$

4. Растворы. Осмотическое давление.

4.1. Осмотическое давление неэлектролита и электролита.

Задание.

Определить осмотическое давление в 0,01 М растворе неэлектролита при $25 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Решение.

$$P_{\text{осм}} = CRT = 0,01 \cdot 8,31 \cdot (273 + 25) = 24,764 \text{ кПа.}$$

Задание 4.1.1.

Определить осмотическое давление в 0,1%-ном растворе хлорида натрия при температуре 25 °С, считая его диссоциацию полной.

Плотность принять равной 1.

Решение.

Для электролитов необходимо учитывать изотонический коэффициент.

При полной диссоциации степень диссоциации $\alpha = 1$.

Уравнение диссоциации: $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Соль распадается на 2 иона, $k = 2$.

$$i = 1 + \alpha(k - 1) = 1 + 1(2 - 1) = 2.$$

Определим молярную концентрацию раствора.

$$C_m = 10w_p/M_r = 10 \cdot 0,1 / 58,5 = 0,017 \text{ моль/л.}$$

$$P_{\text{осм}} = iCRT = 2 \cdot 0,017 \cdot 8,31 \cdot 298 = 84,2 \text{ кПа.}$$

4.2. Определение молярной массы по осмотическому давлению.

Задание.

Определить молярную массу неэлектролита, если литр раствора, содержащий 1,8 г. растворенного вещества, создает при 25 °С осмотическое давление, равное 24,764 кПа.

Решение.

Определим молярную концентрацию.

$$C_m = P_{\text{осм}}/RT = 24,764 / (8,31 \cdot 298) = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Это количество вещества соответствует массе 1,8 г. Отсюда,

$$M_r = m/n = 1,8 / 0,01 = 180 \text{ г/моль.}$$

4.3. Определение степени диссоциации по осмотическому давлению.

Задание.

Определить степень диссоциации бромида алюминия, если литр раствора, содержащий 26,7 г. растворенного вещества, создает при 0 °С осмотическое давление, равное 635,22 кПа.

Решение.

Определим молярность раствора.

$$C_m = m/M_r \cdot V = 26,7 / 267 \cdot 1 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Определим изотонический коэффициент.

$$i = P_{\text{осм}}/CRT = 635,22 / (0,1 \cdot 8,31 \cdot 273) = 2,8.$$

Определим степень диссоциации.

$$i = 1 + \alpha(k - 1), \text{ для бромида алюминия } k = 4. \text{ Отсюда,}$$

$$\alpha = (i - 1)/(k - 1) = (2,8 - 1)/(4 - 1) = 0,6. (60\%).$$

4.4. Изотонические растворы.

Задание.

При определенной температуре 0,2 М раствор хлорида кальция изотоничен 0,5 М раствору глюкозы.

Определить степень диссоциации соли.

Решение.

Изотоническими называют растворы с равным осмотическим давлением.

$$P_{\text{осм}}(\text{CaCl}_2) = iC_1RT,$$

$$P_{\text{осм}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = C_2RT.$$

$$\text{По условию, } P_{\text{осм}}(\text{CaCl}_2) = P_{\text{осм}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$\text{Отсюда, } iC_1RT = C_2RT.$$

$$i = C_2RT/C_1RT = C_2/C_1 = 0,5/0,2 = 2,5. \text{ Для } \text{CaCl}_2, k = 3.$$

$$\alpha = (i - 1)/(k - 1) = (2,5 - 1)/(3 - 1) = 0,75. (75\%).$$

5. Растворы. Гидролиз солей.**5.1. Определение солей, подвергающихся гидролизу.****Задание.**

Определить, какие соли из перечисленных подвергаются гидролизу, какие из них по катиону, какие по аниону, какие и по катиону, ти по аниону.

NaCl , KI , Rb_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, K_2CO_3 , KCN , K_2SO_3 , FeCl_3 , NH_4Cl , CuCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Решение.

Гидролиз по катиону не идет, если катион образует сильное основание (щелочь).

Это: щелочные, щелочноземельные металлы, серебро.

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ .

Гидролиз по аниону не идет, если анион - кислотный остаток сильной кислоты.

Это: галогеноводороды (кроме HF), серная, азотная, хлорная кислоты.

HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 .

Отсюда:

1. Соли NaCl , KI , Rb_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, образованы сильной кислотой и сильным основанием. Не гидролизуются.

2. Соли K_2CO_3 , KCN , K_2SO_3 , образованы сильным основанием и слабыми кислотами.

Гидролиз по аниону.

3. Соли FeCl_3 , NH_4Cl , CuCl_2 , образованы слабым (малорастворимым) основанием и сильной кислотой. Гидролиз по катиону.

4. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Образован слабым основанием и слабой кислотой. Гидролиз по катиону и аниону.

5.2. Уравнения гидролиза.**Задание.**

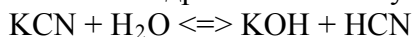
Записать уравнения гидролиза солей, определить среду раствора.

NaCl , KCN , K_2CO_3 , CuCl_2 , Al_2S_3 .

Решение.

1. NaCl не гидролизуются.

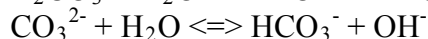
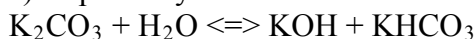
2. KCN - гидролиз по аниону.



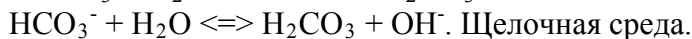
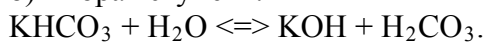
$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCN}$. Щелочная среда.

3. K_2CO_3 - гидролиз по аниону. В случае многоосновных кислот (оснований) гидролиз идет ступенчато.

а) Первая ступень.

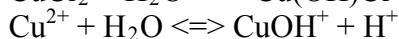
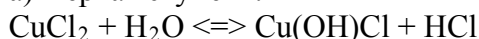


б) Вторая ступень.

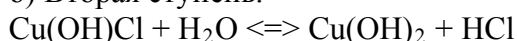


4. $CuCl_2$. Гидролиз по катиону.

а) Первая ступень.

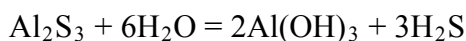


б) Вторая ступень.



Заметим, что на практике гидролиз идет главным образом **только по первой ступени**.

Отдельно стоит пример 5, где соль образована слабой кислотой и слабым основанием. В этом случае идет полный необратимый гидролиз.



5.3. Совместный гидролиз.

Задание.

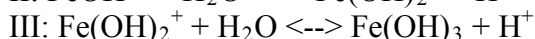
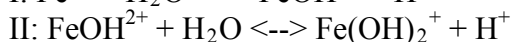
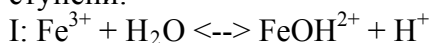
Совместный гидролиз.

При действии на раствор соли трехвалентного железа карбонатом натрия в осадок выпадает не карбонат железа, а его гидроксид.

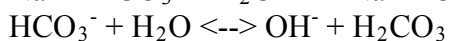
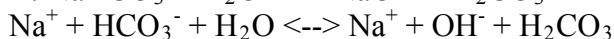
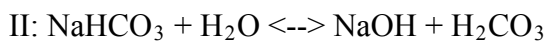
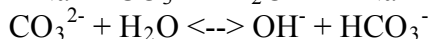
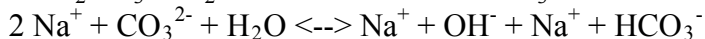
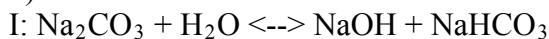
Объяснить это явление.

Решение.

Гидролиз солей сильных кислот (HCl , HNO_3 , HBr , H_2SO_4) трехвалентного железа протекает по катиону, среда раствора соли кислая ($pH < 7$). Гидролиз соли протекает в три ступени:



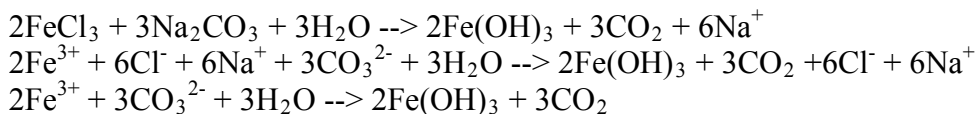
Гидролиз карбоната натрия, как соли образованной сильным основанием ($NaOH$) и слабой кислотой (H_2CO_3), протекает по аниону в 2 ступени. Среда раствора соли щелочная ($pH > 7$).



При действии на раствор соли трехвалентного железа карбонатом натрия равновесие

гидролиза обеих солей смещается вправо, в сторону образования продуктов гидролиза. Это объясняется тем, что кислая среда, образующаяся в результате гидролиза солей железа, нейтрализуется щелочной средой, образованной гидролизом карбоната. Поэтому гидролиз идет дальше.

Уравнение совместного гидролиза:



5.4. Сравнительная степень гидролиза.

Задание.

Какая из солей гидролизуетесь сильнее:

1. KF или KCN?

Решение.

Чем слабее кислота (основание), тем сильнее идет гидролиз.

Сравним константы диссоциации.

$$K_d(\text{HF}) = 6,2 \cdot 10^{-4}.$$

$$K_d(\text{HCN}) = 5 \cdot 10^{-10}.$$

Видно, что $K_d(\text{HCN}) < K_d(\text{HF})$. Отсюда, цианид калия гидролизуетесь сильнее фторида калия.

5.5. Константа гидролиза.

Задание.

Определить константу гидролиза цианида калия.

Решение.

Константа гидролиза рассчитывается по формуле: $K_g = K_w / K_d$, где K_w - ионное произведение воды (10^{-14}), K_d - константа диссоциации кислоты. Отсюда, $K_g(\text{KCN}) = 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-10} = 2 \cdot 10^{-5}$.

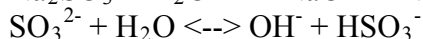
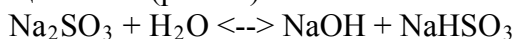
5.6. Константа и степень гидролиза, pH.

Задание.

Рассчитайте степень, константу гидролиза и pH раствора соли Na_2SO_3 для концентрации $C_m = 0,03 \text{ M}$, учитывая только 1-ю степень гидролиза.

Решение.

Сульфит натрия подвергается гидролизу по аниону, реакция среды раствора соли щелочная ($\text{pH} > 7$):



Из сокращенного ионного уравнения следует, что для расчета константы следует взять вторую константу диссоциации сернистой кислоты.

$$\text{Константа гидролиза } K_g = K_w / K_{d2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-14} / 6,3 \cdot 10^{-8} = 1,58 \cdot 10^{-7}$$

Степень гидролиза рассчитывается по формуле $\alpha^2 / (1 - \alpha) = K_g / C_m$.

Однако, если значение константы гидролиза мало и, как следствие, невысока и степень

гидролиза, то:

$$\alpha \ll 1, (1 - \alpha) \sim 1, \text{отсюда } \alpha = (K_{\text{Г}}/C_{\text{М}})^{1/2}.$$

$$\text{Итак, } \alpha = (K_{\text{Г}}/C_{\text{М}})^{1/2} = (1,58 \cdot 10^{-7} / 0,03)^{1/2} = 2,3 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_{\text{М}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,03 = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(6,9 \cdot 10^{-5}) = 4,16.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,16 = 9,84.$$

5.7. Степень гидролиза, смещение равновесия.

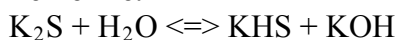
Задание.

Определить степень гидролиза 0,01 М раствора сульфида калия.

Можно ли использовать упрощенную формулу, $\alpha = (K_{\text{Г}}/C_{\text{М}})^{1/2}$?

В какую сторону сместится гидролиз при прибавлении кислоты? Щелочи?

Решение.



Определим константу гидролиза.

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{w}} / K_{\text{d}_2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14} / 2,5 \cdot 10^{-13} = 0,04$$

Определим степень гидролиза.

$$\alpha^2 / (1 - \alpha) = K_{\text{Г}}/C_{\text{М}} = 0,04/0,01 = 4$$

$$\alpha^2 + 4\alpha - 4 = 0$$

Решая квадратное уравнение и беря положительный корень, получаем:

$$\alpha = 0,83 \text{ (или 83\%).}$$

Попробуем использовать упрощенную формулу, $\alpha = (K_{\text{Г}}/C_{\text{М}})^{1/2}$.

$$\alpha = (K_{\text{Г}}/C_{\text{М}})^{1/2} = (0,04/0,01)^{1/2} = 4^{1/2} = 2 \text{ (или 200\%).}$$

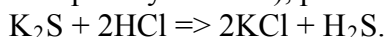
Мы получили заведомо ложный результат, так как степень гидролиза не может превышать 100%.

Итак, при высоком значении $K_{\text{Г}}$ (это соответствует очень малому значению $K_{\text{д}}$ кислоты (основания)), упрощенная формула неприменима.

Решим последний вопрос - о смещении равновесия гидролиза при прибавлении кислоты или щелочи.

Гидролиз, как частный случай равновесных систем, подчиняется принципу Ле-Шателье.

Отсюда: если мы, добавив кислоту, свяжем один из продуктов реакции (а именно, нейтрализуем KOH), равновесие сместится вправо.



И наоборот, добавление щелочи сместит равновесие влево, так как увеличит концентрацию одного из продуктов (KOH).

Итак, добавление кислоты усиливает гидролиз, добавление щелочи - ослабляет.

Это утверждение верно для любого гидролиза, идущего **по аниону**.

Аналогичная логика позволяет легко показать, что если гидролиз идет **по катиону**, то:

Добавление кислоты ослабляет гидролиз, добавление щелочи - усиливает.

6. Растворы. Произведение растворимости (ПР).

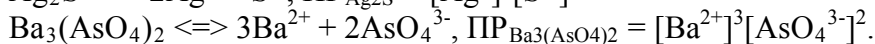
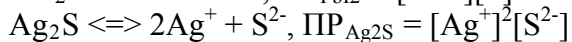
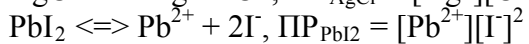
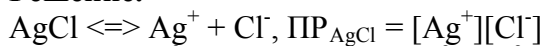
6.1. Выражение для ПР.

Произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе называют произведением растворимости и обозначают знаком ПР.

Задание.

Записать выражение ПР для AgCl , PbI_2 , Ag_2S , $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Решение.



6.2. Расчет растворимости через ПР.

Задание.

Выразить молярную растворимость через ПР для солей AgCl , PbI_2 , $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Решение.

1. AgCl .

Если обозначить молярную растворимость соли через s моль/л, то

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s, \text{ПР} = s^2.$$

2. PbI_2 .

Из уравнения диссоциации $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$ видно, что 1 моль соли дает 1 моль катионов свинца и 2 моль анионов йода.

$$\text{То есть, } [\text{Pb}^{2+}] = s \text{ моль/л, } [\text{I}^-] = 2s \text{ моль/л. } \text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3.$$

3. $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Из уравнения диссоциации $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$, видно, что 1 моль соли дает 3 моль катионов бария и 2 моль селенат-анионов.

$$\text{То есть, } [\text{Ba}^{2+}] = 3s \text{ моль/л, } [\text{AsO}_4^{3-}] = 2s \text{ моль/л.}$$

$$\text{ПР}_{\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2} = [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{AsO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3(2s)^2 = 108s^5.$$

Из задачи № 2 мы сделаем важное следствие. По величине ПР легко определить молярную растворимость соли.

$$\text{Для любой соли вида } \text{K}_t\text{A}_n\text{B}_b, s = (\text{ПР}/a^a b^b)^{1/(a+b)}$$

Например,

$$\text{растворимость хлорида серебра } s = (\text{ПР})^{1/2} \text{ моль/л}$$

$$\text{растворимость йодида свинца } s = (\text{ПР}/4)^{1/3} \text{ моль/л,}$$

$$\text{Растворимость арсената бария } s = (\text{ПР}/108)^{1/5} \text{ моль/л.}$$

6.3. Определение молярной и массовой растворимости по ПР.

Задание.

Пользуясь справочными данными по ПР, определить молярную (моль/л) и массовую (г/л) растворимость $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Решение.

По справочнику определим ПР арсената бария.

$$\text{ПР}_{\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2} = 7,8 \cdot 10^{-51}.$$

Определим молярную растворимость.

Растворимость арсената бария $s = (PP/108)^{1/5} = (7,8 \cdot 10^{-51}/108)^{1/5} = 3,73 \cdot 10^{-11}$ моль/л.
Определим массовую растворимость.
 $p = s \cdot M_r = 3,73 \cdot 10^{-11} \cdot 689,8 = 2,57 \cdot 10^{-8}$ г/л.

6.4. Определение ПР по растворимости.

Задание.

Растворимость хлорида серебра составляет 0,001923 г/л. Определить ПР.

Решение.

Определим молярную растворимость.

$$s = p/M_r = 0,001923/143,3 = 1,342 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Определим ПР. } PP_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = s \cdot s = (1,342 \cdot 10^{-5})^2 = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

6.5. Влияние одноименных ионов.

Задание.

Определить молярную растворимость хлорида серебра в растворе, содержащем 10^{-2} моль/л хлорид-анионов.

Как хлорид-анионы в растворе повлияют на растворимость хлорида серебра?

Решение.

Из выражения $PP_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$ выразим концентрацию катионов серебра.

$$[Ag^+] = PP/[Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}/10^{-2} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л, что и показывает молярную растворимость соли.}$$

Видно, что растворимость упала практически в 1000 раз.

Итак, введение в раствор одноименного аниона или катиона сильно снижает растворимость малорастворимого электролита.

6.6. Возможность выпадения осадка.

Задание.

Определить, образуется ли осадок хлорида свинца $PbCl_2$ при смешивании 0,05Н раствора $Pb(NO_3)_2$ с равным объемом

а) 0,05 н. раствора KCl

б) 0,5 н. раствора KCl

Решение.

Осадок будет выпадать, если произведение концентраций (ПК) окажется больше, чем значение ПР малорастворимой соли.

а)

По справочнику определим ПР хлорида свинца.

$$PP_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Определим молярные концентрации растворов после сливания.

$C_m = C_n \cdot f$. Так же учтем, что в результате сливания равных объемов концентрации падают вдвое.

В итоге,

$$C_{mPb(NO_3)_2} = C_n \cdot f/2 = 0,05 \cdot (1/2)/2 = 0,0125 \text{ М.}$$

$$C_{mKCl} = C_n \cdot f/2 = 0,05 \cdot 1/2 = 0,025 \text{ М.}$$

$$PK_{PbCl_2} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 0,0125 * 0,025^2 = 7,8 * 10^{-6} < PP, \text{ осадок не выпадет.}$$

б) Аналогичный расчет приводит к результату:

$$PK_{PbCl_2} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 0,0125 * 0,25^2 = 7,8 * 10^{-4}$$

Это значение уже больше значения PP, осадок выпадет.

7. Растворы. Ионная сила. Коэффициент активности. Активность.

7.1. Ионная сила.

Задание.

Вычислить ионную силу раствора, в 1 л которого содержится 14,2 г. Na_2SO_4 и 7,45 г. KCl .

Решение.

Ионная сила равна полусумме произведения концентраций ионов на квадраты их зарядов:

$$I = 1/2 * \sum(C_m * z^2)$$

Определим молярные концентрации.

$$C_m(Na_2SO_4) = 14,2 / 142 = 0,1 \text{ М.}$$

$$C_m(KCl) = 7,45 / 74,5 = 0,1 \text{ М.}$$

$$I = 0,5(2 * 0,1^2 + 1 * 0,1^2 + 1 * 0,1^2 + 1 * 0,1^2) = 0,4.$$

7.2. Ионная сила.

Задание.

Вычислить ионную силу раствора, полученного при смешении 100 см³ 0,1 М. раствора H_2SO_4 и 100 см³ 0,2 М. раствора $NaOH$.

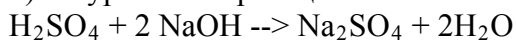
Решение.

1) Количество серной кислоты и гидроксида натрия в исходных растворах:

$$n(H_2SO_4) = C_m(H_2SO_4) * V(\text{р-ра } H_2SO_4) = 0,1000 * (100/1000) = 0,01 \text{ моль}$$

$$n(NaOH) = C_m(NaOH) * V(\text{р-ра } NaOH) = 0,2000 * (100/1000) = 0,02 \text{ моль}$$

2) Из уравнения реакции



видно, что при смешении растворов образуется сульфат натрия в количестве 0,01 моль, т.к. $n(H_2SO_4) : n(NaOH) : n(Na_2SO_4) = 1 : 2 : 1$.

3) Объем раствора посл смешения

$$V \sim V(\text{р-ра } H_2SO_4) + V(\text{р-ра } NaOH) = 0,1 + 0,1 = 0,2 \text{ л.}$$

4) Концентрация ионов Na^+ и SO_4^{2-} в полученном растворе:

$$C(Na^+) = 2 * n(Na_2SO_4) / V = 2 * 0,01 / 0,2 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

$$C(SO_4^{2-}) = n(Na_2SO_4) / V = 0,01 / 0,2 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

5) Ионная сила раствора:

$$I = 0,5 * [C(Na^+) * (Z_{Na^+})^2 + C(SO_4^{2-}) * (Z_{SO_4^{2-}})^2]$$

$$I = 0,5 * [0,1 * (+1)^2 + 0,05 * (-2)^2] = 0,15.$$

7.3. Коэффициент активности, активность.

Задание.

Вычислить значение активности ионов Ba^{2+} и Cl^- в 0,001 М. растворе BaCl_2 .

Решение.

Зависимость коэффициента активности от ионной силы очень разбавленного раствора определяется по формуле Дебая-Хюккеля:

$$\lg f = -0,5z^2(I)^{1/2}.$$

Для растворов с высоким значением ионной силы,

$$\lg f = -0,5z^2(I)^{1/2}/(1 + I^{1/2}).$$

Активность вычисляется по формуле

$$a = Cf.$$

Определим ионную силу раствора.

$$I = 1/2(0,001 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,001 \cdot 1^2) = 0,003$$

По формуле Дебая-Хюккеля определим коэффициент активности ионов Ba^{2+} .

$$\lg f_{\text{Ba}^{2+}} = -0,5z^2I^{1/2} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot 0,003^{1/2} = -0,11.$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = 0,78.$$

Определим значение активности ионов Ba^{2+} .

$$a_{\text{Ba}^{2+}} = C \cdot f = 0,001 \cdot 0,78 = 0,00078.$$

Определим значение активности ионов хлора.

$$\lg f_{\text{Cl}^-} = -0,5z^2I^{1/2} = -0,5 \cdot (-1)^2 \cdot 0,003^{1/2} = -0,027.$$

$$f_{\text{Cl}^-} = 0,94.$$

$$a_{\text{Cl}^-} = C \cdot f = 2 \cdot 0,001 \cdot 0,94 = 0,0019.$$

7.4. Водородный показатель с учетом активности.

Задание.

2 мл. раствора HNO_3 с массовой долей растворенного вещества $\omega = 72\%$ ($\rho = 1,43$ г/мл) разбавили до 2 л.

Вычислите pH полученного раствора с учетом активности.

Решение.

1) Масса раствора концентрированной азотной кислоты

$$m(72\% \text{ p-ра}) = V(72\% \text{ p-ра}) \cdot \rho = 2 \cdot 1,43 = 2,86 \text{ г.}$$

2) Масса азотной кислоты

$$m(\text{HNO}_3) = m(72\% \text{ p-ра}) \cdot \omega / 100 = 2,86 \cdot 72 / 100 = 2,06 \text{ г.}$$

3) Молярная концентрация азотной кислоты

$$C_m = m(\text{HNO}_3) / (M(\text{HNO}_3) \cdot V) = 2,06 / (63 \cdot 2) = 0,016 \text{ моль/л.}$$

Ионная сила раствора:

$$I = 0,5 \cdot \sum [C_{\text{и}} \cdot z_{\text{и}}^2] = 0,5 \cdot [0,016 \cdot (+1)^2 + 0,016 \cdot (-1)^2] = 0,016.$$

Коэффициент активности катиона водорода:

$$\lg f = -0,5 \cdot z_{\text{H}^+}^2 \cdot I^{1/2} = -0,5 \cdot (+1)^2 \cdot 0,016^{1/2} = -0,0632.$$

$$f = 10^{-0,0632} = 0,865.$$

Активность катионов водорода:

$$a_{H^+} = f \cdot C_m = 0,865 \cdot 0,016 = 0,0138 \text{ моль/л.}$$

$$p_{a_{H^+}} = -\lg a_{H^+} = -\lg(0,0138) = 1,86.$$

7.5. Влияние растворенных электролитов. Солевой эффект.

Задание.

Как повлияет на растворимость оксалата кальция присутствие в растворе KCl в концентрации 0,10 М?

$$ПР (CaC_2O_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}.$$

Решение.

Определим ионную силу раствора. Практически она будет определяться исключительно концентрацией хлорида калия в растворе:

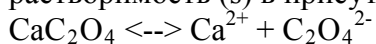
$$I = 1/2 \cdot \sum(C_m \cdot z^2) = 1/2 \cdot [0,1 \cdot (+1)^2 + 0,1 \cdot (-1)^2] = 0,1.$$

Коэффициенты активности (f) ионов Ca^{2+} и $C_2O_4^{2-}$:

$$\lg(f) = -0,5 \cdot z^2 \cdot I^{0,5} / (1 + I^{0,5}) = -0,5 \cdot 2^2 \cdot 0,1^{1/2} / (1 + 0,1^{1/2}) = -0,48.$$

$$f_{Ca^{2+}} = f_{C_2O_4^{2-}} = 10^{-0,48} = 0,33.$$

Запишем выражение для произведения растворимости CaC_2O_4 и определим растворимость (s) в присутствии хлорида калия:



$$ПР = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{C_2O_4^{2-}}$$

$$2,6 \cdot 10^{-9} = s^2 \cdot 0,33^2$$

$$s = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Растворимость оксалата кальция в воде можно определить как:

$$ПР = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]$$

$$2,6 \cdot 10^{-9} = s^2$$

$$s = 0,51 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Т.о. растворимость оксалата кальция в 0,1 М растворе хлорида калия повышается приблизительно в 3 раза (солевой эффект).

8. Растворы. Слабые электролиты, степень диссоциации, pH, буферные растворы.

Закон разбавления Оствальда, применяемый в решении большинства задач по данной теме, выражается формулой:

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha), \text{ где:}$$

K - константа диссоциации, C - молярная концентрация, α - степень диссоциации.

Если $\alpha \ll 1$, то $(1 - \alpha) \sim 1$, и запись упрощается:

$$K = \alpha^2 C.$$

Отсюда, для расчета удобно пользоваться приближенными формулами:

$$\alpha = (K/C)^{1/2}, [H^+] = \alpha C = (K \cdot C)^{1/2}. \text{ Для оснований, } [OH^-] = \alpha C = (K \cdot C)^{1/2}.$$

8.1. Степень диссоциации.

Задание.

При какой концентрации раствора степень диссоциации азотистой кислоты HNO_2 будет равна 0,02?

Решение.

$\alpha = 0,02$, По справочнику, $K = 5 \cdot 10^{-4}$.
 $C = K/\alpha^2 = 5 \cdot 10^{-4}/0,02^2 = 1,25 \text{ моль/л.}$

8.2. Влияние разбавления на степень диссоциации.

Задание.

Сколько воды надо прибавить к 100 мл 0,5М раствора уксусной кислоты, чтобы число ионов водорода в растворе увеличилось в 2 раза.

Решение.

Определим степень диссоциации.

$$\alpha = (K/C)^{1/2} = (1,74 \cdot 10^{-5}/0,5)^{1/2} = 0,0059.$$

Очевидно, для того, чтобы число ионов водорода в растворе увеличилось в 2 раза, надо, чтобы степень диссоциации возросла вдвое, т.е. стала 2α .

Обратное действие:

$$C = K/(2\alpha)^2 = 1,74 \cdot 10^{-5}/(2 \cdot 0,0059)^2 = 0,125 \text{ М.}$$

Отсюда, раствор надо разбавить в $0,5/0,125 = 4$ раза.

Значит, 100 мл. надо довести до объема 400 мл., т.е. добавить $400 - 100 = 300$ мл. воды.

8.3. Степень диссоциации и pH.

Задание.

Определить степень диссоциации, концентрацию ионов водорода и pH для 0,2 М раствора уксусной кислоты.

Решение.

По справочнику определим константу диссоциации.

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

$$\alpha = (K/C)^{1/2} = (1,74 \cdot 10^{-5}/0,2)^{1/2} = 0,0093.$$

$$[\text{H}^+] = \alpha C = 0,0093 \cdot 0,2 = 0,00186 \text{ моль/л. Либо, определим по формуле:}$$

$$[\text{H}^+] = (K \cdot C)^{1/2} = (1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2)^{1/2} = 0,00186. \text{ Видно, что результат одинаков.}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,00186 = 2,73.$$

Полностью аналогично определяется pH для слабых оснований, с той разницей, что берется:

$$[\text{OH}^-] = \alpha C = (K \cdot C)^{1/2}.$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

8.4. pH буферной смеси.

Задание.

Вычислите pH раствора ацетатной буферной смеси, полученной растворением 1,64 г. ацетата натрия в 100,0 мл. 0,20 н. раствора уксусной кислоты.

Решение.

Из выражения для константы диссоциации уксусной кислоты:

$K = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$, выразим концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = K * ([\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-])$$

Ввиду того, что кислота - слабая, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кисл}}$, т.е. концентрации кислоты.

В то же время, ацетат натрия - соль и сильный электролит, поэтому $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соль}}$.

Тогда, $[\text{H}^+] = K * (C_{\text{кисл}}/C_{\text{соль}})$

Если прологарифмировать выражение и поменять знак на противоположный, получим:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K - \lg(C_{\text{кисл}}/C_{\text{соль}}). \text{ При этом, } -\lg[\text{H}^+] = \text{pH}, -\lg K = \text{pK}_a. \text{ В итоге,}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg(C_{\text{кисл}}/C_{\text{соль}}).$$

Теперь можно решить задачу.

Определим молярную концентрацию соли.

$$C_n = m/M_r * V = 1,64/82 * 0,1 = 0,2 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}^+] = K * (C_{\text{кисл}}/C_{\text{соль}}) = 1,74 * 10^{-5} (0,2/0,2) = 1,74 * 10^{-5}.$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,74 * 10^{-5} = 4,76.$$

8.5. Изменение pH буферного раствора.

Задание.

Как изменится pH ацетатной буферной смеси, содержащей по 0,2 моль/л. кислоты и ацетата натрия, при добавлении к 1 л. ее 0,05 моль NaOH?

Решение.

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg(C_{\text{кисл}}/C_{\text{соль}}) = 4,76 - \lg(0,2/0,2) = 4,76.$$

После добавления 0,05 моль NaOH:

$$C_{\text{кисл}} = 0,2 - 0,05 = 0,15 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{соль}} = 0,2 + 0,05 = 0,25 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg(C_{\text{кисл}}/C_{\text{соль}}) = 4,76 - \lg(0,15/0,25) = 4,98.$$

9. Равновесие химических процессов. Константа равновесия, принцип Ле-Шателье.

Выражение константы равновесия для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K = ([C]^c * [D]^d) / ([A]^a * [B]^b)$$

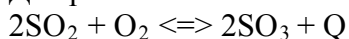
Принцип Ле-Шателье:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, равновесие сместится таким образом, что оказанное воздействие уменьшится.

9.1. Смещение равновесия.

Задание.

Для равновесной системы:



определить, в какую сторону сместится равновесие при:

- а) увеличении давления,
- б) увеличении температуры
- в) увеличении концентрации кислорода.

Решение.

Из принципа Ле-Шателье следует, что:

- а) При увеличении давления равновесие должно сместиться таким образом, чтобы скомпенсировать это увеличение, т.е. в ту сторону, которая повлечет за собой снижение давления. Из уравнения видно, что слева 3 моль газов, а справа - 2. Значит, сместив равновесие вправо, кол-во моль газов уменьшится и давление снизится. Вывод: сместится вправо.
- б) При увеличении температуры равновесие должно сместиться таким образом, чтобы скомпенсировать это увеличение, т.е. в ту сторону, которая повлечет за собой снижение температуры. Видно (+ Q), что реакция идет с выделением тепла. Значит, для отвода тепла должна идти обратная реакция. Вывод: сместится в сторону обратной реакции, т.е. влево.
- в) При увеличении концентрации кислорода, как очевидно, должен идти процесс, в котором кислород расходуется, чтобы скомпенсировать увеличение его концентрации. То есть, прямая реакция. Вывод: сместится вправо.

9.2. Константа равновесия и концентрации.**Задание.**

Константа равновесия реакции $A + B = C + D$ равна 1. Начальная концентрация $[B]_0 = [A]_0 = 2$ моль/л. Сколько процентов вещества А подвергается превращению?

Решение.

Запишем выражение для константы равновесия. $K = [C] \cdot [D] / [A] \cdot [B]$.

Поскольку $K = 1$, значит, $[A] \cdot [B] = [C] \cdot [D]$

Обозначим количество прореагировавшего вещества как X.

Из уравнения следует, что В прореагирует столько же, сколько и А, т.е. тоже X.

И из уравнения же следует, что образуется X моль [C] и X моль [D].

Тогда равновесные концентрации составят:

$$[A] = (2 - x) \text{ моль/л.}$$

$$[B] = (2 - x) \text{ моль/л.}$$

$$[C] = x \text{ моль/л.}$$

$$[D] = x \text{ моль/л.}$$

Из выражения $[A] \cdot [B] = [C] \cdot [D]$,

$$(2-x)(2-x) = x^2$$

Решая уравнение, получаем: $X = 1$.

Значит, вещества А прореагировало 1 моль/л, что составляет $w = 1 \cdot 100\% / 2 = 50\%$.

9.3. Определение константы равновесия.**Задание.**

Исходная смесь состоит из 0,30 моль/л H_2 и 0,20 моль/л N_2 . Равновесие наступит, когда прореагирует 0,24 моль/л H_2 , вычислите константу равновесия (K) химической реакции $3H_2(г) + N_2(г) = 2NH_3(г)$.

Решение.

Запишем выражение для константы равновесия. $K = [NH_3]^2 / [H_2]^3 [N_2]$

Из условия: $[H_2] = 0,30 - 0,24 = 0,06$.

Далее, из уравнения видно, что соотношение $H_2 : N_2 = 3:1$,

Значит, если прореагировало 0,24 моль водорода, то азота прореагировало - $0,24/3 = 0,08$

моль.

$$[N_2] = 0,2 - 0,08 = 0,12 \text{ моль/л.}$$

Наконец,

$$[NH_3] = 0,24 \cdot (2/3) = 0,16 \text{ моль/л.}$$

Подставляем все числа в уравнение:

$$K = [NH_3]^2 / [H_2]^3 [N_2] = 0,16^2 / (0,06^3 \cdot 0,12) = 987.$$

9.4. Равновесные концентрации.

Задание.

Исходные концентрации А и В равны 0,05 моль/дм³.

Вычислите равновесные концентрации А, В, и Д в системе $A + B = C + D$, если равновесная концентрация С равнялась 0,01 моль/дм³. Вычислите константу равновесия.

Решение.

Т.к. в начальный момент времени $C_0(C) = C_0(D) = 0$, то равновесные концентрации веществ будут равны:

$$[A] = 0,04 \text{ моль/дм}^3$$

$$[B] = 0,04 \text{ моль/дм}^3$$

$$[C] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

$$[D] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

Константа равновесия:

$$K_c = [C] \cdot [D] / ([A] \cdot [B]) = 0,01 \cdot 0,01 / (0,04 \cdot 0,04) = 6,25 \cdot 10^{-2}.$$

9.5. Константа равновесия, равновесные концентрации.

Задание.

Равновесие реакции $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ при некоторой температуре установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[NO] = 0,2$; $[O_2] = 0,1$; $[NO_2] = 0,1$ моль/л. Вычислить константу равновесия и первоначальную концентрацию окиси азота.

Решение.

Константа равновесия:

$$K = [NO_2]^2 / ([NO]^2 \cdot [O_2]) = 0,1^2 / (0,2^2 \cdot 0,1) = 2,5.$$

В начальный момент концентрация оксида азота (IV) была равна 0. В момент равновесия в одном литре системы образовалось 0,1 моль NO_2 . Из уравнения реакции видно, что на образование 0,1 моль NO_2 затрачивается 0,1 моль NO . Т.о. начальная концентрация оксида азота (II) будет равна:

$$C_0(NO) = ([NO] \cdot V + [NO_2] \cdot V) / V = [NO] + [NO_2] = 0,2 + 0,1 = 0,3 \text{ моль/л.}$$

9.6. Константа равновесия, энергия Гиббса.

Задание.

Вычислите константу равновесия реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ при 25 градусах цельсия, если стандартная энергия Гиббса образования аммиака равняется -16,71 кДж/моль.

Решение.

Воспользуемся формулой:

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K$$

Учтем при этом, что аммиака образуется по реакции 2 моль, а размерность энергии Гиббса

в кДж, которую переведем джоули.

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K = - 2,3RT \lg K$$

$$\lg K = 16,71 \cdot 2 \cdot 1000 / 2,3 \cdot 8,31 \cdot 298 = 5,87.$$

$$K = 10^{5,87} = 741310.$$

10. Скорость химических реакций. Правило Вант-Гоффа. Закон действия масс.

Правило Вант-Гоффа:

При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает примерно в 2-4 раза.

$$v_2 = v_1 \cdot y^{\Delta t/10}.$$

v - скорость реакции.

y (гамма) - температурный коэффициент скорости - число, характеризующее ускорение реакции при нагревании на 10 градусов.

Δt - разность температур.

Закон действия масс:

Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Например, для реакции $aA + bB = C$, $v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$,

k - константа скорости, $[A]$ и $[B]$ - концентрации реагирующих веществ, a и b - стехиометрические коэффициенты.

10.1. Зависимость скорости реакции от температуры.

Задание.

При 0 °C реакция, для которой температурный коэффициент равен 2, заканчивается за 120 сек.

Расчитайте, при какой температуре эта реакция закончится за 15 сек.?

Решение.

Скорость реакции возрастет в $v_2/v_1 = 120/15 = 8$ раз.

По уравнению Вант-Гоффа,

$$v_2/v_1 = y^{\Delta t/10}.$$

$$8 = 2^{\Delta t/10}, \Delta t/10 = 3, \text{ откуда разность температур } \Delta t = 30 \text{ градусов.}$$

$$t = 0 + \Delta t = 30 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

10.2., 10.2.1. Скорость и температурный коэффициент.

Задание 2.

За какое время закончится реакция при 30 °C, если при 10 градусах она заканчивается за 20 минут?

Температурный коэффициент равен 2.

Решение.

По уравнению Вант-Гоффа, скорость возрастет в

$$v_2/v_1 = y^{\Delta t/10} = 2^{(30-10)/10} = 2^2 = 4 \text{ раза.}$$

Реакция закончится за $t = 20/4 = 5$ минут.

Задание 2.1.

При 0 градусов Цельсия реакция заканчивается за 1 час 21 минуту, а при 40 °C за 1

минуту.

Определить температурный коэффициент реакции.

Решение.

1 час 21 минута равен 81 минутам. Отсюда, скорость возросла в $v_2/v_1 = 81/1 = 81$ раз.

$$\Delta t/10 = (40 - 0)/10 = 4.$$

$$v_2/v_1 = y^{\Delta t/10}. 81 = y^4.$$

$$y = 3.$$

10.3. Скорость и давление.

Задание.

Во сколько раз изменится скорость реакции $2\text{CO(г.)} + \text{O}_2\text{(г.)} = 2\text{CO}_2$ при увеличении давления в 2 раза и неизменной температуре?

Решение.

Запишем закон действия масс для данной реакции.

$$w_1 = k \cdot [\text{CO}]^2 [\text{O}_2].$$

Увеличение давления в 2 раза означает увеличение концентраций в 2 раза.

$$w_2 = k \cdot [2\text{CO}]^2 [2\text{O}_2] = 8k \cdot [\text{CO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$w_2/w_1 = 8k \cdot [\text{CO}]^2 [\text{O}_2] / k \cdot [\text{CO}]^2 [\text{O}_2] = 8 \text{ раз.}$$

10.4. Скорость и концентрация.

Задание.

Во сколько раз уменьшится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ при разбавлении смеси реагирующих газов в 3 раза?

Решение.

$$w_1 = k \cdot [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

При разбавлении смеси реагирующих газов в 3 раза - в 3 раза падает концентрация.

$$w_2 = k \cdot [1/3]^2 [1/3] = (1/27)k \cdot [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$w_2/w_1 = 1/27.$$

То есть, уменьшится в 27 раз.

11. Энергетика химических процессов. Закон Гесса, расчет теплового эффекта, энтропия, энергия Гиббса.

Закон Гесса гласит:

Тепловой эффект химической реакции зависит от начального и конечного состояния веществ и не зависит от пути перехода.

Следствие:

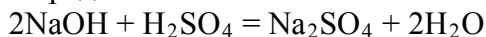
Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{298}^0 (\text{конечные}) - \sum \Delta H_{298}^0 (\text{исходные})$$

11.1. Определение энтальпии реакции.

Задание.

Определить изменение энтальпии химической реакции и ее тепловой эффект.



Решение.

По справочнику определим энтальпии образования компонентов.

$$\Delta H^0(\text{NaOH}) = -426 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = -813 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) = -285 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = -1387 \text{ кДж/моль.}$$

По следствию из закона Гесса определим изменение энтальпии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р.}} &= [\Delta H_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}] - [\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 2\Delta H_{\text{NaOH}}] = \\ &= [-1387 + 2(-285)] - [-813 + 2(-426)] = -1957 - (-1665) = -292 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Определим тепловой эффект:

$$Q = -\Delta H_{\text{х.р.}} = 292 \text{ кДж.}$$

11.2. Определение теплоты сгорания.

Задание.

Вычислите теплоту сгорания этилена $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ если теплота его образования равна 52,3 кДж/моль. Каков тепловой эффект сгорания 5 л. этилена?

Решение.

Определим изменение энтальпии реакции по закону Гесса

По справочнику определим энтальпии образования компонентов, кДж/моль:

$$\Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}) = 52.$$

$$\Delta H^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393.$$

$$\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -241.$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = [2*(-393) + 2*(-241)] - [52,3 + 0] = -1320 \text{ кДж/моль.}$$

Количество выделившегося тепла при сгорании 1 моль этилена $Q = -\Delta H_{\text{х.р.}} = 1320 \text{ кДж}$

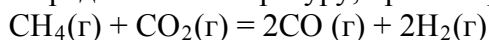
Количество теплоты, выделяющейся при сгорании 5 л. этилена:

$$Q_1 = Q * V / V_m = 1320 * 5 / 22,4 = 294,6 \text{ кДж.}$$

11.3. Температура наступления равновесия.

Задание.

Определить температуру, при которой наступит равновесие системы:



$$\Delta H_{\text{х.р.}} = +247,37 \text{ кДж.}$$

Решение.

Критерием возможности протекания химической реакции служит энергия Гиббса, ΔG .

$\Delta G < 0$, реакция возможна.

$\Delta G = 0$, порог возможности.

$\Delta G > 0$, реакция невозможна.

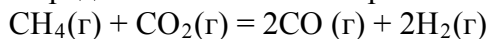
С энтальпией и энтропией энергия Гиббса связана соотношением:

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

Отсюда, для наступления равновесия (достижения порога), должно выполняться соотношение:

$$T = \Delta H / \Delta S$$

Определим изменение энтропии по следствию из закона Гесса.



$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = [2 \cdot S^0(\text{CO}) + 2 \cdot S^0(\text{H}_2)] - [S^0(\text{CH}_4) + S^0(\text{CO}_2)]$$

Выписав из справочника соотв. значения, решаем:

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = (2 \cdot 198 + 2 \cdot 130) - (186 + 213) = 656 - 399 = 257 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 0,257 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}.$$

$$T = \Delta H / \Delta S = 247,37 / 0,257 = 963 \text{ }^\circ\text{К}.$$

11.4. Знак изменения энтропии.

Задание.

Не производя вычислений, определить знак изменения энтропии процессов:

1. $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
2. $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S}(\text{тв.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{тв.}) = 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (все продукты газообразны).

Решение.

Поскольку энтропия - мера неупорядоченности системы, то выполняется общая закономерность:

$$S(\text{тв.}) < S(\text{жидкость}) < S(\text{газ}).$$

В свете этого проанализируем задачу.

1. Из газа конденсируется жидкость.

Поскольку $S(\text{жидкость}) < S(\text{газ})$, $\Delta S < 0$.

2. Из 3 моль газов получается 2 моль тв. вещества и 2 моль жидкости.

Очевидно, что $\Delta S < 0$.

3. Из твердого вещества получают газы.

Поскольку $S(\text{тв.}) < S(\text{газ})$, $\Delta S > 0$.

11.5. Возможность процесса.

Задание.

Заданы условия:

1. $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$
2. $\Delta S < 0$, $\Delta H > 0$
3. $\Delta S > 0$, $\Delta H < 0$
4. $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$

Проанализировать возможность протекания реакции.

Решение.

В решении будем опираться на формулу: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. (Подробнее - см. задача № 3).

1. При $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$.

Первое слагаемое формулы (ΔH) меньше нуля, а второе, за счет отрицательного знака энтропии, больше нуля ($-T(-\Delta S) = +T\Delta S$). Возможность реакции будет определяться соотношением величин первого и второго слагаемого. Если значение энтальпии (по модулю) будет больше произведения $T\Delta S$, ($|\Delta H| > |T\Delta S|$), т.е. в целом энергия Гиббса будет меньше нуля, реакция возможна.

2. $\Delta S < 0$, $\Delta H > 0$.

И первое, и второе слагаемое больше нуля. Энергия Гиббса больше нуля. Реакция невозможна.

3. $\Delta S > 0$, $\Delta H < 0$.

Первое слагаемое меньше нуля, второе - тоже. Энергия Гиббса меньше нуля, реакция возможна.

4. $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$

Первое слагаемое формулы (ΔH) больше нуля, а второе, за счет положительного знака энтропии, больше нуля ($-T(+\Delta S) = -T\Delta S$). Возможность реакции будет определяться соотношением величин первого и второго слагаемого. Если значение энтальпии (по модулю) будет больше произведения $T\Delta S$, ($|\Delta H| > |T\Delta S|$), т.е. в целом энергия Гиббса будет больше нуля, реакция невозможна. Однако, с ростом температуры будет расти (по модулю) второе слагаемое, и за определенным пределом температуры реакция станет возможна.

12. Определение состава и формулы вещества.

12.1. Определение формулы по массовым долям.

Задание.

В состав вещества входят 26,53% калия, 35,37% хрома и 38,1% кислорода. Определить формулу вещества.

Решение.

Формула вещества $K_xCr_yO_z$.

Определим молярное соотношение компонентов. Возьмем 100 граммов вещества.

В них будет 26,53 грамма калия, 35,37 грамма хрома и 38,1 грамм кислорода.

$n = m/M_r$, отсюда:

$n(K) = 26,53/39 = 0,68$ моль калия,

$n(Cr) = 35,37/52 = 0,68$ моль хрома,

$n(O) = 38,1/16 = 2,38$ моль *атомарного* кислорода.

Тогда, $x:y:z = 0,68:0,68:2,38 = 1:1:3,5 = 2:2:7$.

Искомая формула $K_2Cr_2O_7$.

12.2. Определение формулы по плотности по газу.

Задание.

Плотность предельного первичного амина по кислороду составляет 1,844. Установить формулу амина.

Решение.

Общая формула первичных предельных аминов имеет вид: $C_nH_{2n+1}NH_2$

Определим молярную массу амина.

$$Mr(R-NH_2) = M(O_2) \cdot D_{O_2} = 32 \cdot 1,844 = 59 \text{ г/моль.}$$

Аминогруппа NH_2 имеет молярную массу 16 г/моль,

отсюда масса углеводородного радикала C_nH_{2n+1} составит $59 - 16 = 43$ г/моль.

Определим его состав.

$$14n + 1 = 43$$

$$14n = 42, n = 3.$$

Это радикал пропила C_3H_7 -

Искомое вещество - пропиламин, либо изопропиламин $C_3H_7NH_2$.

12.3. Определение простейшей и истинной формулы.

Задание.

В состав органического вещества входят углерод, водород и кислород, имеющие массовую долю в веществе соответственно 40%, 6,67% и 53,33% (масс.)

Относительная плотность паров вещества по гелию составляет $D_{He} = 15$.

Установить простейшую и истинную формулу вещества.

Решение.

Общая формула вещества $C_xH_yO_z$.

Взяв 100 граммов вещества, определим молярное отношение компонентов.

$$n(C) = m/Ar = 40/12 = 3,33 \text{ моль.}$$

$$n(H) = m/Ar = 6,67/1 = 6,67 \text{ моль.}$$

$$n(O) = m/Ar = 53,33/16 = 3,33 \text{ моль.}$$

$$\text{Отсюда, } x:y:z = 3,33:6,67:3,33 = 1:2:1$$

Простейшая формула CH_2O .

Определим молярную массу вещества.

$$Mr = Ar(He) \cdot D_{He} = 4 \cdot 15 = 60 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса простейшей формулы (CH_2O) составляет 30 г/моль,

следовательно индексы формулы нужно умножить на $60/30 = 2$.

Итак, истинная формула вещества - $C_2H_4O_2$,

это может быть уксусная кислота CH_3COOH .

12.4. Определение формулы по массе известного реагента.

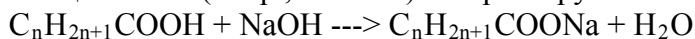
Задание.

10,2 грамма предельной одноосновной карбоновой кислоты полностью нейтрализовано гидроксидом натрия массой 4 грамма. Установить формулу кислоты.

Решение.

Общая формула предельных одноосновных карбоновых кислот имеет вид: $C_nH_{2n+1}COOH$

Со щелочами (напр., с $NaOH$) они реагируют по общему уравнению:



Из уравнения видно, что количества вещества реагентов относятся как 1:1

$$n(C_nH_{2n+1}COOH) = n(NaOH).$$

Тогда, в нашей задаче количество вещества кислоты равно:

$$n(C_nH_{2n+1}COOH) = n(NaOH) = m/Mr = 4/40 = 0,1 \text{ моль.}$$

Определим молярную массу кислоты:

$$Mr = m/n = 10,2/0,1 = 102 \text{ г/моль.}$$

Карбоксильная группа COOH имеет молярную массу 45 г/моль,

отсюда масса углеводородного радикала C_nH_{2n+1} составит $102 - 45 = 57$ г/моль.

Определим его состав.

$$14n + 1 = 57$$

$$14n = 56, n = 4.$$

Это радикал бутила C_4H_9 -

Искомое вещество - пентановая (валериановая) кислота C_4H_9COOH либо ее изомеры.

12.5. Определение формулы по продуктам горения.

Задание.

При сгорании некоторой массы углеводорода образовалось 7,84 л. (н.у.) углекислого газа и 7,2 грамма воды.

Определить формулу углеводорода.

Решение.

Общая формула углеводородов C_xH_y .

Определим молярное соотношение компонентов.

$$n(C) = n(CO_2) = V/V_m = 7,84/22,4 = 0,35 \text{ моль.}$$

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

$$x:y = 0,35:0,8 = 7:16.$$

Простейшая формула C_7H_{16} .

Она соответствует общей формуле класса предельных углеводородов C_nH_{2n+2} и, таким образом, является истинной формулой.

12.6. Определение состава и формулы вещества по продуктам горения.

Задание.

Сожгли 45,4 грамма неизвестного органического вещества.

В результате выделилось: 31,36 л. (н.у.) углекислого газа, 6,72 л. азота и 9 граммов воды.

Установить состав вещества, предположить его строение.

Решение.

Вещество, судя по продуктам горения, может иметь состав $C_aH_bN_c$, либо $C_aH_bN_cO_d$.

Определим молярное отношение и массы компонентов.

$$n(C) = n(CO_2) = V/V_m = 31,36/22,4 = 1,4 \text{ моль.}$$

$$\text{Масса углерода } m = Ar \cdot n = 12 \cdot 1,4 = 16,8 \text{ грамма.}$$

$$n(H) = 2 \cdot n(H_2O) = m/Mr = 2 \cdot (9/18) = 1 \text{ моль.}$$

$$\text{Масса водорода } m = Ar \cdot n = 1 \cdot 1 = 1 \text{ грамм.}$$

$$n(N) = 2n(N_2) = 2V/V_m = 2 \cdot 6,72/22,4 = 0,6 \text{ моль.}$$

$$\text{Масса азота } m = Ar \cdot n = 14 \cdot 0,6 = 8,4 \text{ грамма.}$$

Сумма масс составит $16,8 + 1 + 8,4 = 26,2$ г.

Это меньше массы исходного вещества, значит, в состав входит еще и кислород.

Его масса составит $45,4 - 26,2 = 19,2$ грамма, $n(O) = m/Ar = 19,2/16 = 1,2$ моль.

Тогда, $a:b:c:d = 1,4:1:0,6:1,2 = 7:5:3:6$.

Искомая формула $C_7H_5N_3O_6$.

Веществом такого состава может быть, например, 2,4,6- тринитрометилбензол.

$C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$.