

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ХИМИЯ

АЛГОРИТМЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ И ТЕСТЫ

Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева

3-е издание



УМО СПО рекомендует

 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

biblio-online.ru

Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева

ХИМИЯ. АЛГОРИТМЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ И ТЕСТЫ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

3-е издание, исправленное и дополненное

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 54(075.32)

ББК 24я723

О-53

Авторы:

Олейников Николай Николаевич — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, академик РАЕН;

Муравьева Галина Петровна — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Олейников, Н. Н.

О-53 Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для СПО / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 249 с. — Серия : Профессиональное образование.

ISBN 978-5-9916-9665-4

В пособие включено десять тематических тестов различного уровня сложности, охватывающих все разделы общей химии. Предлагаемые тесты составлены в виде заданий с выборочным ответом (из набора альтернативных ответов только один правильный) и заданий на установление соответствия, в которых необходимо выбрать правильные ответы для каждого случая. При составлении тестов было предусмотрено их варьирование по степени сложности — от более простых до более сложных, требующих только анализа и ответа или предварительных расчетных операций, а затем уже анализа и ответа.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования.

УДК 54(075.32)

ББК 24я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

© Олейников Н. Н., Муравьева Г. П., 2010

© Олейников Н. Н., Муравьева Г. П., 2016,
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ISBN 978-5-9916-9665-4

Оглавление

Предисловие	7
Глава 1. Установление формулы химического вещества.....	9
1.1. Алгоритмы решения задач на определение формулы химического вещества по данным о его количественном составе ..	9
1.2. Задачи на установление формулы химического вещества с использованием молярных масс эквивалентов простых и сложных веществ. Алгоритмы их решений	11
1.3. Методы решения задач на определение формулы химического вещества на основании данных о химических реакциях, протекающих с его участием.....	20
1.4. Задачи на установление формулы органического вещества и основные алгоритмы их решений	24
<i>Ответы к задачам главы 1.....</i>	32
Глава 2. Газовые законы	34
2.1. Основные соотношения	34
2.2. Алгоритмы решения задач с использованием газовых законов.....	36
2.2.1. Закон Бойля — Мариотта	37
2.2.2. Закон Гей-Люссака.....	37
2.2.3. Закон Шарля	38
2.2.4. Уравнение Клапейрона — Менделеева	38
2.2.5. Вычисление относительной плотности газа по его молярной массе.....	39
2.2.6. Определение средней молярной массы и относительной плотности смеси газов.....	40
2.2.7. Определение состава газовой смеси по ее молярной массе и плотности	41
<i>Тестовые задания</i>	45
<i>Ответы к задачам и тестам главы 2</i>	48
Глава 3. Строение атома и периодический закон	50
3.1. Основные представления о строении атома	50
3.2. Периодический закон и строение атома.....	54
<i>Тестовые задания</i>	57

<i>Ответы к тестам главы 3</i>	64
Глава 4. Растворы	65
4.1. Алгоритмы расчетов количественных характеристик растворов солей, кислот и оснований	67
4.2. Алгоритмы расчетов количественных характеристик растворов веществ, образующих кристаллогидраты	70
4.3. Основные алгоритмы расчетов, проводимых на основании уравнений химических реакций, протекающих с избытком (недостатком) одного из компонентов	73
4.4. Алгоритмы решения задач о процессах, связанных с изменением концентрации растворов солей, кислот и оснований	78
4.4.1. Выпаривание растворителя из растворов	78
4.4.2. Разбавление растворов	79
4.4.3. Смешение двух и более числа растворов. Квадрат Пирсона (правило креста)	80
4.4.4. Изменение концентрации серной кислоты растворением оксида серы (VI). Образование олеума	82
4.4.5. Кристаллизация из раствора солей	84
4.4.6. Кристаллизация из растворов солей, образующих кристаллогидраты	86
4.5. Жесткость воды и методы ее устранения	90
<i>Тестовые задания</i>	94
<i>Ответы к задачам и тестам главы 4</i>	98
Глава 5. Смеси веществ	101
<i>Тестовые задания</i>	111
<i>Ответы к задачам и тестам главы 5</i>	114
Глава 6. Химическая кинетика	116
6.1. Основные представления о механизме химических реакций.....	116
6.2. Скорость химической реакции	120
6.2.1. Алгоритмы использования основного уравнения химической кинетики.....	122
6.2.2. Алгоритмы использования уравнений, учитывающих влияние температуры на скорость химической реакции.....	124
<i>Тестовые задания</i>	129
<i>Ответы к задачам и тестам главы 6</i>	132
Глава 7. Химическое равновесие	133
7.1. Вычисление константы равновесия химической реакции.....	136
7.2. Вычисление равновесных и исходных концентраций реагирующих веществ по известной константе равновесия	137
7.3. Определение направления сдвига химического равновесия	138
<i>Тестовые задания</i>	144
<i>Ответы к задачам и тестам главы 7</i>	148

Глава 8. Ионные равновесия в растворах электролитов	149
8.1. Ионное произведение воды pH и pOH растворов	152
8.2. Ионные равновесия в растворах слабых электролитов	154
8.2.1. Вычисление степени диссоциации слабого электролита по числу растворенных частиц	154
8.2.2. Вычисление степени диссоциации слабого электролита по значению его константы диссоциации	155
8.2.3. Вычисление концентрации ионов в растворе слабого электролита	156
8.2.4. Расчет константы диссоциации	156
8.2.5. Вычисление концентрации раствора по константе диссоциации и величине pH	157
8.3. Гидролиз	159
8.4. Произведение растворимости	163
8.4.1. Определение растворимости и концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе	163
8.4.2. Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита	164
8.4.3. Определение условий выпадения осадка	165
8.4.4. Определение растворимости малорастворимого электролита в присутствии одноименного иона	166
<i>Тестовые задания</i>	166
<i>Ответы к задачам и тестам главы 8</i>	175
Глава 9. Окислительно-восстановительные реакции	177
9.1. Основные понятия	177
9.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	181
9.3. Основные окислители и восстановители	186
9.3.1. Перманганат калия как окислитель	186
9.3.2. Особенности поведения марганецсодержащих соединений (II), (IV), (VI) в окислительно-восстановительных реакциях	187
9.3.3. Хромсодержащие соединения как окислители и восстановители	188
9.3.4. Азотная кислота	189
9.3.5. Серная кислота	193
9.3.6. Пероксид водорода	194
9.3.7. Органические вещества как восстановители	195
<i>Тестовые задания</i>	196
<i>Ответы к тестам главы 9</i>	201
Глава 10. Электрохимия	203
10.1. Электрохимические процессы	203
10.2. Электролиз	207

10.2.1. Электролиз растворов щелочей и кислородсодержащих кислот	213
10.2.2. Электролиз растворов бескислородных кислот	214
10.2.3. Электролиз растворов солей, образованных малоактивным металлом и бескислородной кислотой	214
10.2.4. Электролиз растворов солей, образованных малоактивным металлом и кислородсодержащей кислотой	215
10.2.5. Электролиз растворов солей, образованных активным металлом и бескислородной кислотой	217
10.2.6. Электролиз растворов солей, образованных активным металлом и кислородсодержащей кислотой	218
10.2.7. Электролиз растворов, содержащих несколько солей различного типа	218
10.2.8. Электролиз солей карбоновых кислот	219
10.2.9. Электролиз расплавов	219
10.3. Химические источники тока	220
<i>Тестовые задания</i>	222
<i>Ответы к задачам и тестам главы 10</i>	226
Глава 11. Термохимия	228
11.1. Тепловые эффекты химических реакций	228
11.2. Термохимические законы	231
<i>Тестовые задания</i>	240
<i>Ответы к задачам и тестам главы 11</i>	244
Рекомендуемая литература	246
Новые издания по дисциплине «Химия» и смежным дисциплинам	248

Предисловие

Настоящее пособие предназначено для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования. В первую очередь авторы пытались предложить своим будущим читателям систематический набор алгоритмов «стандартных» решений (в том числе и оригинальных, авторских).

Примечательно, что любая достаточно сложная задача по химии является интеллектуальной комбинацией более простых, «стандартных» ситуаций. Следовательно, важнейшим элементарным навыком решения задач по химии является умение «разложить» сложную задачу на «простые» составляющие, на «стандартные» подзадачи. Решение же последних не должно, в принципе, вызывать у студента каких-либо затруднений. Другими словами, умение решать «стандартные» подзадачи должно являться для студента неким элементарным навыком.

Однако многолетний опыт работы авторов предлагаемого вниманию читателей пособия показывает, что учащиеся исключительно много времени тратят именно на решение «стандартных» подзадач из-за отсутствия соответствующего уровня техники их решения. В то же время пособия, в которых были бы изложены основные подходы и алгоритмы решений «стандартных» задач, практически отсутствуют.

В пособие включено десять тематических тестов различного уровня сложности, охватывающих все разделы общей химии. Предлагаемые тесты составлены в виде заданий с выборочным ответом (из набора альтернативных ответов только один правильный) и заданий на установление соответствия, в которых необходимо выбрать правильные ответы для каждого случая. При составлении тестов было предусмотрено их варьирование по степени сложности — от более простых до более сложных, требующих только анализа и ответа или предварительных расчетных операций, а затем уже анализа и ответа. Задачи пособия могут быть с успехом использованы студентами как химических, так и нехимических специальностей при изучении курса «Общая химия».

Авторы считают, что знакомство с настоящим учебным пособием будет интересно любому читателю: оно может не только значительно пополнить его

арсенал подходов к анализу простых ситуаций, но и помочь, в значительной степени самостоятельно, перейти от теории к практическому решению химических задач различной сложности.

В результате работы с пособием студенты должны освоить:

- **трудовые действия:** владение методами и алгоритмами решения задач по химии;
- **необходимые умения:** использовать знания теоретических основ химии на практике при решении конкретных расчетных задач;
- **необходимые знания:** важнейшие химические понятия и основные законы химии.

Авторы надеются на критику и замечания, которые будут с благодарностью приняты и учтены при подготовке следующих изданий настоящего пособия.

ГЛАВА 1

Установление формулы химического вещества

1.1. Алгоритмы решения задач на определение формулы химического вещества по данным о его количественном составе

Алгоритм решения задач, рассматривающих вывод формулы химического вещества по их количественному составу, является, по-видимому, простейшим.

К задачам этого типа относятся задачи, в которых наличие полной информации о качественном составе вещества является обязательным условием. При этом количественные соотношения компонентов задаются, как правило, их массовыми долями (в масс. %), по которым рассчитывают молярные соотношения компонентов, что и приводит к установлению простейшей формулы химического вещества.

Необходимо отметить, что установление простейшей формулы химического вещества, когда анализируемый объект — неорганическое соединение, обычно является окончательным решением задачи (из-за существования однозначности и единственности решения). В то же время, при анализе органических объектов решение задачи об установлении формулы химического вещества только по данным о его количественном составе становится неоднозначным (изомерия, гомология и т. д.) и требует использования дополнительных данных. Поэтому в настоящем разделе приведены лишь те задачи, в которых в качестве объектов выступают неорганические соединения. Задачи, посвященные установлению формулы органических веществ, будут рассмотрены в разделе 1.4 этой главы.

Приведем решение типичной задачи о выводе формулы неорганического вещества по его количественному составу.

⬡ **Пример 1-1.** Установить формулу химического соединения на основании данных о его количественном составе: железо — 46,67 % и сера — 53,33 %.

Решение. Возьмем 100 г неизвестного вещества. Тогда в выбранной навеске последнего будет содержаться 46,67 г железа и 53,33 г серы. Определим количество вещества (железа и серы) в соответствующих им массах:

$$\nu(\text{Fe}) = m(\text{Fe}) / M(\text{Fe}) = 46,67 / 56 = 0,833 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{S}) = m(\text{S}) / M(\text{S}) = 53,33 / 32 = 1,666 \text{ моль}.$$

Проведенные расчеты показывают, что молярное соотношение компонентов:

$$\nu(\text{Fe}) : \nu(\text{S}) = 0,833 : 1,666 = 1 : 2$$

позволяет приписать неизвестному веществу формулу FeS_2 .

Действительно, такое вещество существует. Это известный минерал — пирит.

Предлагаем несколько задач для самостоятельного решения.

1.1. Написать формулу химических соединений, зная их процентный состав: а) серы — 40 %, кислорода — 60 %; б) водорода — 2,12 %, азота — 29,79 %, кислорода — 68,09 %.

1.2. Выведите простейшую формулу минералов, зная массовые доли компонентов, входящих в их состав: а) натрия — 37,9 %, алюминия — 12,9 % и фтора — 54,2 %; б) меди — 34,63 %, железа — 30,46 % и серы — 34,91 %; в) калия — 14,0 %, алюминия — 9,7 %, кремния — 30,5 % и кислорода — 45,8 %.

1.3. Выведите простейшую молекулярную формулу химического соединения, зная массовые доли компонентов, входящих в его состав: натрия — 14,28 %, серы — 9,94 %, кислорода — 19,88 % и воды — 55,90 %.

1.4. Оксид железа (II) относится к соединениям переменного состава. Его состав может быть выражен формулой Fe_{1-x}O . Определите простейшую формулу оксида, если известно, что образец его массой 13,8 г содержит железо массой 10,6 г.

1.5. При анализе оксида марганца, относящегося к бертоллидам (нестехиометрическим соединениям), установлено, что массовая доля марганца составляет 68,9 %. Определите формулу этого оксида.

Приведенные ниже задачи (№ 1.6–1.9) являются, в принципе, «обратными» по отношению к уже рассмотренным «прямым» задачам (№ 1.1–1.5). Действительно, в задачах № 1.6–1.9 количественный состав химических соединений и формулы известны. Нужно установить качественный состав вещества.

Рассмотрим алгоритм решения «обратных» задач.

○ **Пример 1-2.** Ионы аммония образуют с некоторыми элементами X и Y соединения NH_4XY_3 (массовая доля ионов аммония равна 22,5 %) и NH_4XY_2 (массовая доля ионов аммония равна 28,125 %). Определите элементы X и Y.

Решение. Обозначим молярную массу элемента X символом $M(X)$, а Y — $M(Y)$. Тогда на основании определения массовой доли компонента в соединении можем записать два уравнения для соединений NH_4XY_3 и NH_4XY_2 соответственно:

$$\omega_1 = M(NH_4^+) / M(NH_4XY_3) = 18 / [18 + M(X) + 3M(Y)] = 0,225,$$

$$\omega_2 = M(NH_4^+) / M(NH_4XY_2) = 18 / [18 + M(X) + 2M(Y)] = 0,28125.$$

Решение полученной системы уравнений позволяет установить, что

$$M(X) = 14 \text{ г/моль (X — азот), а } M(Y) = 16 \text{ г/моль (Y — кислород).}$$

Предлагаем несколько задач подобного типа для самостоятельного решения.

1.6. Калий образует с некоторыми элементами X и Y соединения $K_2X_2Y_3$ (массовая доля калия равна 41,05 %) и K_2XY_4 (массовая доля калия равна 44,83 %). Определите элементы X и Y.

1.7. Элементы X и Y образуют соединения XYO_2 (массовая доля кислорода равна 48,48 %) и $X_2Y_4O_7$ (массовая доля кислорода равна 55,44 %). Определите элементы X и Y.

1.8. Элементы X, Y и Z могут образовывать следующие соединения: $X_2Y_2Z_3$, X_2YZ_4 и X_2YZ_3 . Причем в соединениях $X_2Y_2Z_3$ и X_2YZ_4 массовая доля элемента Z составляет 25,26 и 36,78 % соответственно. Молярная масса соединения X_2YZ_3 — 158. Определите элементы X, Y и Z.

1.9. Элементы X, Y и Z могут образовывать следующие соединения: $X_2Y_4Z_2$, XY_2Z_3 и $X_2Y_2Z_4$. Причем в соединениях $X_2Y_4Z_2$ и $X_2Y_2Z_4$ массовая доля элемента X составляет 40 и 26,67 % соответственно. Молярная масса соединения XY_2Z_3 — 62. Определите элементы X, Y и Z.

1.2. Задачи на установление формулы химического вещества с использованием молярных масс эквивалентов простых и сложных веществ. Алгоритмы их решений

Алгоритм решения задач этого типа основан на использовании закона эквивалентов, сформулированного В. Рихтером в 1792–1794 гг.: *химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количествах, соответствующих молярным массам их эквивалентов*. Понятие молярной массы эквивалента элементов было введено для сопоставления их «соединительной» способности и до сих пор является в химии (особенно в аналитической химии) одним из важнейших.

Молярной массой эквивалента химического элемента называют такую его массу, которая соединяется с 1,008 ч. м. (части массы) водорода или 8,0 ч. м. кислорода или замещает эти массы в соединениях.

Отметим, что один и тот же элемент может иметь не одну, а несколько молярных масс эквивалентов. Так, молярная масса эквивалента углерода в оксиде углерода (IV) равна трем, а в оксиде углерода (II) — шести.

Понятие молярной массы эквивалента широко используют и для сложных соединений.

Молярной массой эквивалента сложного соединения называют массу этого соединения, являющуюся суммой молярных масс эквивалентов образующих его компонентов.

Рассмотрим способы оценки молярных масс эквивалентов основных классов химических соединений (оксидов, кислот, оснований и солей).

1. Молярная масса эквивалента оксида $\mathcal{E}(\text{окс})$ равна сумме молярных масс эквивалентов кислорода $\mathcal{E}(\text{O}) = \frac{1}{2} M(\text{O}) = 8$ и образующего оксид элемента R: $\mathcal{E}(\text{R}) = \frac{1}{n} M(\text{R})$, где n — степень окисления элемента R. При этом используется основное соотношение между величинами молярной массы $M(\text{R})$, молярной массы эквивалента элемента $\mathcal{E}(\text{R})$ и степенью его окисления — n :

$$M(\text{R}) = n \cdot \mathcal{E}(\text{R}).$$

Таким образом, формула любого оксида может быть представлена в следующем общем виде: $\text{R}_{1/n}\text{O}_{1/2}$, из которого видно, что для всех оксидов величина $\mathcal{E}(\text{окс}) = \mathcal{E}(\text{R}) + 8$.

Отметим, что величина $\mathcal{E}(\text{окс})$ может быть также рассчитана на основе соотношения:

$$\mathcal{E}(\text{окс}) = M(\text{окс}) / 2x = M(\text{окс}) / ny,$$

где $M(\text{окс})$ — молярная масса оксида, x — число атомов кислорода в молекуле оксида, y — число атомов элемента R в молекуле оксида.

2. Молярная масса эквивалента кислоты $\mathcal{E}(\text{кисл})$ равна сумме молярных масс эквивалента водорода $\mathcal{E}(\text{H}) = M(\text{H}) = 1$ и кислотного остатка X^{m-} : $\mathcal{E}(\text{X}^{m-}) = \frac{1}{m} M(\text{X}^{m-})$, где m — заряд иона кислотного остатка, а $M(\text{X}^{m-})$ — его молярная масса.

Таким образом, формула любой кислоты может быть представлена в следующем общем виде: $\text{H}(\text{X}^{m-})_{1/m}$, из которого видно, что для всех кислот величина $\mathcal{E}(\text{кисл}) = 1 + \mathcal{E}(\text{X}^{m-})$.

Отметим, что величина $\mathcal{E}(\text{кисл})$ может быть также рассчитана по уравнению:

$$\mathcal{E}(\text{кисл}) = M(\text{кисл}) / m,$$

где $M(\text{кисл})$ — молярная масса кислоты, m — основность кислоты или заряд иона кислотного остатка.

3. Молярная масса эквивалента основания $\mathcal{E}(\text{осн})$ равна сумме молярных масс эквивалентов образующего основание элемента R: $\mathcal{E}(\text{R}) = \frac{1}{n} M(\text{R}^{n+})$, где n — заряд иона элемента R, и гидроксид-иона $\mathcal{E}(\text{OH}^-) = M(\text{OH}^-) = 17$.

Таким образом, формула любого основания может быть представлена в следующем общем виде: $(R^{n+})_{1/n}(OH^-)$, из которого видно, что для всех оснований величина $\mathcal{E}(\text{осн}) = \mathcal{E}(R^{n+}) + 17$.

Отметим, что величина $\mathcal{E}(\text{осн})$ может быть также рассчитана по уравнению:

$$\mathcal{E}(\text{осн}) = M(\text{осн}) / n,$$

где $M(\text{осн})$ — молярная масса основания, n — кислотность основания или заряд катиона образующего его элемента.

4. Молярная масса эквивалента соли $\mathcal{E}(\text{сол})$ равна сумме молярных масс эквивалентов образующих соль компонентов — металла R : $\mathcal{E}(R) = 1/n M(R^{n+})$, где n — заряд иона металла R^{n+} , и иона кислотного остатка $\mathcal{E}(X^m) = 1/m M(X^m-)$, где m — заряд этого иона.

Таким образом, формула любой соли может быть представлена в следующем общем виде: $(M^{n+})_{1/n}(X^{m-})_{1/m}$, из которого видно, что для всех солей величина $\mathcal{E}(\text{сол}) = \mathcal{E}(R^{n+}) + \mathcal{E}(X^{m-})$.

Отметим, что величина $\mathcal{E}(\text{сол})$ может быть также рассчитана по уравнению:

$$\mathcal{E}(\text{сол}) = M(\text{сол}) / m \cdot n,$$

где $M(\text{сол})$ — молярная масса соли.


Таким образом, в общем виде закон эквивалентов можно сформулировать следующим образом:

Во всех химических реакциях взаимодействие различных веществ друг с другом происходит в соответствии с молярными массами их эквивалентов, независимо от того, являются ли эти вещества простыми или сложными.

Используя закон эквивалентов, решите следующую задачу.

1.10. Представьте формулы следующих химических соединений формулами, в которых компоненты соединены в соответствии с молярными массами их эквивалентов: а) N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 ; б) Na_2O , SrO , Al_2O_3 , MnO_2 , V_2O_5 , CrO_3 , Cl_2O_7 ; в) HCl , H_3PO_2 , H_2SO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_4 ; г) KOH , $Ba(OH)_2$, $Fe(OH)_3$; д) $NaCl$, $CuSO_4$, $AlPO_4$, K_2SO_4 , $CuCl_2$, $FeCl_3$, Ag_3PO_4 , $Cr_2(SO_4)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$.

Задачи, при анализе которых целесообразно использовать понятие молярной массы эквивалента, имеют несколько алгоритмов решений. Рассмотрим основные из них.

 **Пример 1-3.** Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 15,79 % металла, 28,07 % серы и 56,14 % кислорода по массе.

Решение. На первый взгляд, эта задача напоминает уже разбиравшиеся нами в разделе 2.1. Однако ее решение заметно осложнено тем, что металл неизвестен. Именно поэтому единственный путь решения — использование на одном из его этапов понятия молярной массы эквивалента.

Возьмем 100 г неизвестного вещества. Тогда в этой навеске будет содержать: 15,79 г определяемого металла, 28,07 г серы и 56,14 г кислорода. Рассчитаем количество вещества (серы и кислорода) в соответствующих им массах:

$$\nu(\text{S}) = m(\text{S}) / M(\text{S}) = 28,07 / 32 = 0,877 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{O}) = m(\text{O}) / M(\text{O}) = 56,14 / 16 = 3,509 \text{ моль}.$$

Проведенные оценки показывают, что атомное соотношение этих компонентов составляет $\nu(\text{S}) : \nu(\text{O}) = 0,833 : 3,509 = 1 : 4$. Это позволяет утверждать, что в неизвестном веществе присутствуют сульфат-ионы. Далее, целесообразно предположить, что неизвестное вещество — сульфат неизвестного металла. После записи формулы сульфата в общем виде с использованием закона эквивалентов: $(\text{Me})_{1/n}(\text{SO}_4)_{1/2}$, получаем, что $\mathcal{E}(\text{Me})$ соединен в нем с $\mathcal{E}(\text{SO}_4) = 48,0 \text{ г/моль}$, а по условию задачи 15,79 г Me приходится на 84,21 г сульфат-иона. Решение полученной пропорции

$$\begin{array}{l} \mathcal{E}(\text{Me}) \text{ г/моль} — \mathcal{E}(\text{SO}_4) = 48,0 \text{ г/моль} \\ 15,79 \text{ г} — 84,21 \text{ г} \end{array}$$

дает $\mathcal{E}(\text{Me}) = 9,0 \text{ г/моль}$.

Теперь приступим к заключительной (и очень важной!) стадии решения задачи — определению неизвестного металла по молярной массе его эквивалента. Для этого воспользуемся соотношением $M(\text{R}) = n \cdot \mathcal{E}(\text{R})$. При этом определение необходимо проводить по двум критериям.

Первый из них использует равенство величины степени окисления (заряда ионов) и номера группы периодической системы Д. И. Менделеева. Этот критерий наиболее прост, но носит частный характер, поскольку строго выполняется и может быть применен только для ионов s- и p-металлов.

Второй критерий рассматривает возможность проявления элементом, характеризующимся рассчитанной величиной молярной массы M , данной степени окисления n . Этот критерий является, по-видимому, наиболее общим и может быть применен к любым элементам периодической системы.

Итак, приступим к определению качественного состава неизвестного соединения. При этом для первой задачи приведем полный анализ решения.

При $n = 1$ — $M(\text{R}) = 9 \text{ г/моль}$. Металл с такой молярной массой в I группе периодической системы отсутствует (I критерий). В то же время величине $M(\text{R}) = 9 \text{ г/моль}$ соответствует элемент II группы — бериллий. Однако этот металл не проявляет степень окисления $n = 1$, и это решение не подходит (II критерий).

При $n = 2$ — $M(\text{R}) = 18 \text{ г/моль}$. Металл с такой молярной массой как во II группе, так и в других группах периодической системы отсутствует.

При $n = 3$ — $M(\text{R}) = 27 \text{ г/моль}$. Этой величине молярной массы соответствует металл III группы периодической системы — алюминий (I критерий).


В принципе, анализ необходимо проводить до $n = 8$, не останавливаясь на первом же найденном решении, удовлетворяющем условию задачи. Действительно, далее будет показано, что в некоторых задачах одним и тем же условиям удовлетворяют несколько решений.

Однако в данной задаче решение $R = Al$ является единственным и дальнейший анализ можно не проводить, т. к. сульфаты, в состав которых входят ионы металла с зарядом больше, чем $3+$, в природе не существуют (для ионов металла с большим зарядом характерно образование окисульфатов).

Если же формально провести анализ до $n = 8$, то мы получим тот же ответ: $R = Al$.

Действительно, при $n = 4$ в таблице Менделеева отсутствует металл с молярной массой $M(R) = 36$ г/моль. При $n = 5$ металл с $M(R) = 45$ г/моль существует. Это — скандий. Однако он в принципе не может давать ионы Sc^{5+} . По этой же причине отпадают марганец [$M(R) = 54$ г/моль при $n = 6$], медь [$M(R) = 63$ г/моль при $n = 7$] и германий [$M(R) = 72$ г/моль при $n = 8$]. Одновременно необходимо отметить, что во всех трех последних случаях рассчитанные величины $A(R)$ несколько ниже значений средних молярных масс, приведенных в таблице Менделеева.

Ответ: неизвестное вещество имеет формулу $Al_2(SO_4)_3$.

 **Пример 1-4.** Неизвестное соединение содержит 24,68 % калия, 34,81 % неизвестного металла и 40,51 % кислорода по массе. Определите формулу этого соединения.

Решение. Возьмем 100 г неизвестного вещества. Тогда в этой навеске будет содержаться: 24,68 г калия, 34,81 г определяемого металла и 40,51 г кислорода. Рассчитаем количество вещества (калия и кислорода) в соответствующих им массах:

$$\nu(K) = m(K) / M(K) = 24,68 / 39 = 0,633 \text{ моль,}$$

$$\nu(O) = m(O) / M(O) = 40,51 / 16 = 2,532 \text{ моль.}$$

Проведенные оценки показывают: что молярное соотношение этих компонентов составляет $\nu(K) : \nu(O) = 0,633 : 2,532 = 1 : 4$. Это позволяет утверждать, что неизвестное вещество — соль калия, а кислород входит в состав аниона, формируемого переходным металлом Me . После записи формулы соединения в общем виде с использованием закона эквивалентов: $K(MeO_4)$, получаем, что $\mathcal{E}(K) = 39$ соединен в нем с $\mathcal{E}(MeO_4)$, а по условию задачи 24,68 г K приходится на 75,32 г иона (MeO_4) . Решение полученной пропорции

$$\begin{array}{l} \mathcal{E}(K) = 39 \text{ г/моль} \text{ — } \mathcal{E}(MeO_4) \text{ г/моль} \\ 24,68 \text{ г} \text{ — } 75,32 \text{ г} \end{array}$$

дает $\mathcal{E}(MeO_4) = 119,0$ г/моль, $M(Me) = 55,0$ г/моль и неизвестный металл — марганец.

Ответ: формула неизвестного вещества — $KMnO_4$.

Используя приведенный алгоритм, попытайтесь самостоятельно решить следующие задачи.

1.11. Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 69,59 % металла, 6,08 % углерода и 24,33 % кислорода по массе.

1.12. Неизвестное соединение содержит 36,82 % железа, 21,06 % неизвестного неметалла и 42,12 % кислорода по массе. Определите формулу этого соединения.

1.13. Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 77,33 % металла, 7,40 % фосфора и 15,27 % кислорода по массе.

1.14. Неизвестное соединение содержит 36,82 % металла, 1,71 % водорода, 26,50 % фосфора и 54,70 % кислорода по массе. Определите формулу этого соединения.

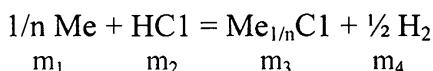
1.15. Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 39,59 % калия, 27,92 % неизвестного металла и 32,49 % кислорода по массе.

1.16. Неизвестное соединение содержит 17,56 % натрия, 39,69 % неизвестного металла и 42,75 % кислорода по массе. Определите формулу этого соединения.

Однако наиболее часто молярные массы эквивалентов используют для решения задач, в которых рассматриваются различные химические реакции. Приведем решения наиболее характерных из них.

⬡ **Пример 1-5.** Часто примером задач, для решения которых применяется понятие молярной массы эквивалента, является задача о растворении металла в кислоте. Проанализируем эту ситуацию более детально, выбрав в качестве исходных реагентов неизвестный металл и соляную кислоту (выбор соляной кислоты в качестве исходного реагента не является принципиальным — все кислоты могут быть представлены единой формулой — $H(X^{m-})_{1/m}$).

В общем виде эта реакция может быть записана в виде:



где m_i — массы соответствующих исходных веществ и продуктов реакции.

Очевидно, что задача о растворении металла в кислоте имеет различные формулировки в зависимости от выбранных исходных данных. Приведем тексты всех возможных вариантов.

а) 9,81 г неизвестного металла Me растворено в соляной кислоте. При этом израсходовано 10,95 г HCl (в пересчете на 100 % кислоту). Определите неизвестный металл Me (даны m_1 и m_2).

б) 9,81 г неизвестного металла Me растворено в соляной кислоте. При этом образовалось 20,46 г хлорида этого металла. Определите неизвестный металл Me (даны m_1 и m_3).

в) 9,81 г неизвестного металла Me растворено в соляной кислоте. При этом выделилось 3,36 л газа (при нормальных условиях — н. у.). Определите неизвестный металл Me (даны m_1 и m_4).

г) При растворении образца неизвестного металла Ме было израсходовано 10,95 г HCl (в пересчете на 100 % кислоту). При этом образовалось 20,46 г хлорида металла Ме. Определите неизвестный металл Ме (даны m_2 и m_3).

д) При растворении образца неизвестного металла Ме образовалось 20,46 г хлорида металла Ме и выделилось 3,36 л газа (н. у.). Определите неизвестный металл Ме (даны m_2 и m_4).

Решение.

а) В соответствии с уравнением реакции Э(Ме) взаимодействует с $\text{Э(HCl)} = 36,5$ г/моль. По условию задачи $m_1(\text{Ме}) = 9,81$ г реагирует с $m_2(\text{HCl}) = 10,95$ г. Это позволяет составить пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{Э(Ме)} \text{ г/моль} \text{ — } \text{Э(HCl)} = 36,5 \text{ г/моль} \\ 9,81 \text{ г} \text{ — } 10,95 \text{ г,} \end{array}$$

решая которую находим $\text{Э(Ме)} = 32,7$ г/моль.

Анализ приводит к единственному решению $\text{Ме} = \text{Zn}$.

Варианты б)–д) предлагаются для самостоятельного решения, так же как и приведенные ниже задачи № 1.17–1.23.

1.17. При взаимодействии 4,16 г некоторого металла с раствором кислоты выделилось 2,688 л водорода (н. у.). Определите металл.

1.18. При взаимодействии 1,725 г некоторого простого вещества с водой выделилось 0,84 л водорода (н. у.). Определите это вещество.

1.19. При взаимодействии 8,1 г алюминия с водным раствором кислоты образовалось 51,3 л соли. Определите кислоту, использованную для растворения алюминия.

1.20. При взаимодействии 5,4 г алюминия с водным раствором щелочи выделилось 6,72 л водорода (н. у.). Определите это вещество.

1.21. При растворении 28,575 г неизвестного металла в разбавленной азотной кислоте выделилось 6,72 л NO (н. у.). Определите неизвестный металл.

1.22. При взаимодействии 2,48 г неизвестного неметалла в концентрированной азотной кислоте выделилось 8,96 л NO₂ (н. у.). Определите неизвестный неметалл.

1.23. При растворении 1,68 г неизвестного неметалла в разбавленной азотной кислоте выделилось 1,568 л NO (н. у.). Определите неизвестный неметалл.

Приведем решение еще нескольких задач, которые интересны, в основном, анализом, проводимым на стадии установления молярной массы элемента по молярной массе его эквивалента.

○ **Пример 1-6.** 54,92 г йодида неизвестного металла было подвергнуто разложению. При этом получено 40,64 г чистого йода. Определите неизвестный металл.

Решение. Приведем самый простой путь решения этой задачи. Согласно закону эквивалентов, $\mathcal{E}(\text{Me})$ взаимодействует с $\mathcal{E}(\text{I}) = 127 \text{ г/моль}$ (йод в йодидах имеет степень окисления, равную -1). По условию задачи 14,28 г Me (54,92 г — 40,64 г) содержится в йодиде вместе с 40,64 г йода. Решая найденную пропорцию:

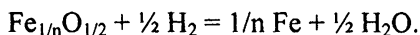
$$\begin{array}{l} \mathcal{E}(\text{Me}) \text{ г/моль} \text{ — } \mathcal{E}(\text{I}) = 127,0 \text{ г/моль} \\ 14,28 \text{ г} \text{ — } 40,64 \text{ г,} \end{array}$$

находим $\mathcal{E}(\text{Me}) = 45,6 \text{ г/моль}$.

Анализ приводит к единственному решению $\text{Me} = \text{Hf}$.

○ **Пример 1-7.** Для восстановления 23,2 г одного из оксидов железа до металла потребовалось 8,96 л водорода (н. у.). Какой именно оксид железа был взят для восстановления?

Решение. Реакция восстановления неизвестного оксида железа на основании закона эквивалентов может быть записана в следующем общем виде:



Из уравнения реакции видно, что для восстановления $[\mathcal{E}(\text{Fe}) + 8] \text{ г}$ неизвестного оксида железа необходимо $\mathcal{E}(\text{H}) = 1,0 \text{ г}$. Из условия задачи следует, что 23,2 г оксида железа прореагировало с $v(\text{H}_2) = 8,96 \text{ л} / 22,4 \text{ л} = 0,4 \text{ моль}$, т. е. с 0,8 г водорода.

Решая пропорцию:

$$\begin{array}{l} [\mathcal{E}(\text{Fe}) + 8] \text{ г} \text{ — } 1,0 \text{ г H}_2 \\ 23,2 \text{ г} \text{ — } 0,8 \text{ г H}_2, \end{array}$$

находим $\mathcal{E}(\text{Fe}) = 21,0 \text{ г}$.

Проведя оценку молярной массы эквивалента железа для всех его известных оксидов, получаем: $\mathcal{E}(\text{Fe})$ в FeO — 28,0 г; $\mathcal{E}(\text{Fe})$ в Fe_3O_4 — 21,0 г; $\mathcal{E}(\text{Fe})$ в Fe_2O_3 — 18,0 г.

Отсюда следует, что оксидом, взятым для восстановления, является Fe_3O_4 .

○ **Пример 1-8.** Какие химические соединения с общей формулой RH_x содержат 12,5 % водорода по массе?

Решение. Возьмем 100 г неизвестного вещества. Тогда в этой навеске будет содержаться 12,5 г водорода и 87,5 г определяемого элемента. Согласно закону эквивалентов, $\mathcal{E}(\text{R})$ должен взаимодействовать с $\mathcal{E}(\text{H}) = 1 \text{ г}$, а согласно условию задачи, $m(\text{R}) = 87,5 \text{ г}$ при образовании неизвестного вещества реагируют с $m(\text{H}) = 12,5 \text{ г}$. Решая составленную пропорцию, имеем $\mathcal{E}(\text{R}) = 7 \text{ г}$.

Попытка установить элемент по величине молярной массы эквивалента $\mathcal{E}(\text{R}) = 7 \text{ г}$ показывает, что условию задачи отвечают три решения. Это гидрид лития LiH , гидразин $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ и силан SiH_4 .

Ниже приведены задачи для самостоятельного решения.

1.24. 29,96 г йодида неизвестного металла было подвергнуто разложению. При этом получено 4,56 г чистого металла. Определите неизвестный металл.

1.25. 4 г гидрида неизвестного металла обработали кислотой. При этом выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Определите качественный состав и формулу гидрида.

1.26. При растворении 5,7 г оксида неизвестного металла избытком серной кислоты образовалось 11,3 г безводной соли. Определите металл и формулу сульфида.

1.27. При обработке 8,8 г сульфида неизвестного металла избытком соляной кислоты выделилось 2,24 л газа (н. у.). Определите металл и формулу сульфида.

1.28. 11,1 г нитрида некоторого металла обработали кислотой, а затем полученный раствор — избытком щелочи при нагревании. При этом выделилось 3,36 л газа (н. у.). Определите качественный состав и формулу нитрида.

1.29. Образец карбида массой 9,0 г сожгли в избытке кислорода. При этом образовалось 3,36 л CO_2 (н. у.). Определите металл и формулу карбида.

1.30. При термическом разложении образца карбоната неизвестного металла массой 118,08 г выделилось 17,92 л CO_2 . Определить неизвестный металл.

1.31. При термическом разложении образца нитрата неизвестного металла массой 10,2 г образовалось 6,48 г металла. Определить неизвестный металл.

1.32. При термическом разложении образца сульфата неизвестного металла массой 4,0 г образовалось 1,6 г оксида. Определить неизвестный металл.

1.33. Плотность по воздуху паров хлорида и бромида одного и того же элемента равна соответственно 5,31 и 11,45. Какой элемент образует указанные галогениды?

1.34. Некоторый элемент периодической системы образует соединение с водородом, в котором массовая доля последнего 8,8 %. Вычислите массовую долю кислорода в его высшем оксиде.

1.35. Соотношение молярных масс высших хлорида и оксида некоторого элемента составляет 17 : 6. Какой элемент образует указанные соединения?

1.36. Соотношение молярных масс карбоната и сульфата некоторого элемента составляет 5 : 6,8. Какой элемент образует указанные соединения?


1.3. Методы решения задач на определение формулы химического вещества на основании данных о химических реакциях, протекающих с его участием

Рассмотрим еще один тип задач, в которых определение состава химического вещества основано на данных о химических реакциях, протекающих с его участием.

Простейшими реакциями, рассматриваемыми в задачах этого типа, являются реакции полного окисления (горения) исходных веществ до более простых продуктов. Идея задач, анализирующих реакции горения, заключается в следующем: после сжигания образца неизвестного вещества определенной массы фиксируются массы всех образующихся продуктов. Алгоритм решения таких задач сводится к определению количества вещества каждого из компонентов, входящих в состав неизвестного вещества, и последующего его «конструирования» по рассчитанным величинам.

Отметим, что аналогичный алгоритм используется и для решения задач, рассматривающих другие химические реакции.

Разберем некоторые конкретные примеры.

 **Пример 1-9.** 6,8 г неизвестного вещества сожгли в избытке кислорода. При этом было получено 14,2 г P_2O_5 и 5,4 г воды. Определите состав и формулу неизвестного вещества.

Решение. Состав продуктов реакции (P_2O_5 и H_2O) позволяет утверждать, что в состав неизвестного вещества входят фосфор и водород, а также, вероятно, кислород. Для окончательного решения вопроса о качественном составе неизвестного вещества определим сначала количества фосфора и водорода, входящие в его состав.

$$\nu(P_2O_5) = m(P_2O_5) / M(P_2O_5) = 14,2 / 142 = 0,1 \text{ моль},$$

$$\nu(P) = 0,2 \text{ моль},$$

$$m(P) = M(P) \cdot \nu(P) = 31 \cdot 0,2 = 6,2 \text{ г},$$

$$\nu(H_2O) = m(H_2O) / M(H_2O) = 5,4 / 18 = 0,3 \text{ моль},$$

$$\nu(H) = 0,6 \text{ моль},$$

$$m(H) = M(H) \cdot \nu(H) = 1 \cdot 0,6 = 0,6 \text{ г}.$$

Суммируя массы фосфора и водорода, получаем:

$$m_{\Sigma} = m(P) + m(H) = 6,2 \text{ г} + 0,6 \text{ г} = 6,8 \text{ г},$$

что равно массе исходного образца. Следовательно, в состав неизвестного вещества входят только фосфор и водород, а кислород в нем не содержится.

Теперь непосредственно перейдем к установлению формулы неизвестного вещества. Из проведенных расчетов видно, что молярное соотношение компонентов в искомом соединении равно:

$$\nu(P) : \nu(H) = 0,2 : 0,6 = 1 : 3.$$

Очевидно, что неизвестное вещество — фосфин.

Ответ: PH_3 .

Пример 1-10. В результате сжигания 15,6 г неизвестного вещества в избытке кислорода было получено 8,8 г CO_2 , 5,6 г N_2 и 10,8 г воды. Определите состав и формулу неизвестного вещества.

Решение. Состав продуктов реакции (CO_2 , N_2 и H_2O) позволяет утверждать, что в состав неизвестного вещества входят углерод, азот и водород, а также, вероятно, кислород. Для окончательного решения вопроса о качественном составе неизвестного вещества определим сначала количества углерода, азота и водорода, входящие его состав.

$$\nu(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) / M(\text{CO}_2) = 8,8 / 44 = 0,2 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{C}) = 0,2 \text{ моль,}$$

$$m(\text{C}) = M(\text{C}) \cdot \nu(\text{C}) = 12 \cdot 0,2 = 2,4 \text{ г,}$$

$$\nu(\text{N}_2) = m(\text{N}_2) / M(\text{N}_2) = 5,6 / 28 = 0,2 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{N}) = 0,4 \text{ моль,}$$

$$m(\text{N}) = M(\text{N}) \cdot \nu(\text{N}) = 14 \cdot 0,4 = 5,6 \text{ г,}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 10,8 / 18 = 0,6 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{H}) = 1,2 \text{ моль,}$$

$$m(\text{H}) = M(\text{H}) \cdot \nu(\text{H}) = 1 \cdot 1,2 = 1,2 \text{ г.}$$

Суммируя массы углерода, азота и водорода, получаем:

$$m_{\Sigma} = m(\text{C}) + m(\text{N}) + m(\text{H}) = 2,4 \text{ г} + 5,6 \text{ г} + 1,2 \text{ г} = 9,2 \text{ г,}$$

что не равно массе исходного образца. Следовательно, в состав неизвестного вещества входят не только углерод, азот и водород, но и кислород, масса которого составляет

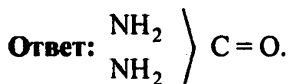
$$m(\text{O}) = m_{\text{обр}} - m_{\Sigma} = 15,6 - 9,2 = 6,4 \text{ г,}$$

$$\nu(\text{O}) = m(\text{O}) / M(\text{O}) = 6,4 / 16,0 = 0,4 \text{ моль.}$$

Теперь непосредственно перейдем к установлению формулы неизвестного вещества. Из проведенных расчетов видно, что молярное соотношение компонентов в искомом соединении равно:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{N}) : \nu(\text{O}) : \nu(\text{H}) = 0,2 : 0,4 : 0,4 : 1,2 = 1 : 2 : 2 : 6.$$

Очевидно, что полученному соотношению компонентов наилучшим образом отвечает карбамат аммония $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — продукт взаимодействия диоксида углерода с аммиаком.



Пример 1-11. При разложении 49 г неизвестного вещества выделилось 13,44 л кислорода и осталось твердое вещество, содержащее 52,35 % калия и 47,65 % хлора. Определите формулу неизвестного вещества.

Решение. Задачи подобного типа состоят, как правило, из двух частей. Решение первой из них основано на рассмотренном выше алгоритме установления формулы химического вещества по количественному составу одного из продуктов реакции. Решение же второй части задачи предполагает «конструирование» неизвестного вещества на основании данных о количественных соотношениях между продуктами указанной химической реакции.

I. Предположим, что мы имеем 100 г твердофазного продукта, образовавшегося в результате разложения неизвестного вещества. В 100 г вещества содержится 52,35 г калия и 47,65 г хлора. Определим количества веществ, соответствующие этим массам:

$$\nu(K) = m(K) / M(K) = 52,35 / 39 = 1,342 \text{ моль,}$$

$$\nu(Cl) = m(Cl) / M(Cl) = 47,65 / 35,5 = 1,342 \text{ моль.}$$

Следовательно, твердофазный продукт имеет состав KCl, т. к. $\nu(K) / \nu(Cl) = 1,342 : 1,342 = 1 : 1$.

II. Определим массу кислорода, выделяющуюся при разложении:

$$\nu(O_2) = V(O_2) / 22,4 = 0,6 \text{ моль,}$$

$$\nu(O) = 1,2 \text{ моль,}$$

$$m(O_2) = M(O_2) \cdot \nu(O_2) = 32 \cdot 0,6 = 19,2 \text{ г.}$$

Следовательно, масса неизвестного вещества $m = 49$ г формируется из следующих величин масс образующих его компонентов: 29,8 г KCl и 19,2 г кислорода, молярное соотношение которых составляет

$$\nu(KCl) : \nu(O) = 0,4 : 1,2 = 1 : 3,$$

т. к. $\nu(KCl) = m(KCl) / M(KCl) = 29,8 / 74,5 = 0,4$ моль.

Таким образом, неизвестное вещество имеет формулу $KClO_3$.

Ответ: $KClO_3$.

Пример 1-12. Два элемента принадлежат одной группе четного периода периодической системы и образуют водородные соединения, высшие оксиды и гидраты высших оксидов одного и того же состава. Отношение молярных масс их водородных соединений равно 2,3824, высших оксидов — 1,5875 и гидратов высших оксидов — 1,4796. Определите эти элементы.

Решение. Обозначим молярные массы элементов через x и y ($x > y$). Тогда водородные соединения с общей формулой RH_n характеризуются соответствующими молярными массами — $(x + n)$ и $(y + n)$, высшие оксиды состава RO_{8-n} — $(x + 64 - 8n)$ и $(y + 64 - 8n)$, а гидраты последних состава $RO_{8-n} \cdot H_2O$ — $(x + 82 - 8n)$ и $(y + 82 - 8n)$.

Таким образом, получаем систему уравнений:

$$(x + n) / (y + n) = 2,3824,$$

$$(x + 64 - 8n) / (y + 64 - 8n) = 1,5875,$$

$$(x + 82 - 8n) / (y + 82 - 8n) = 1,4796,$$

решая которую получаем $x = 79$ г (селен) и $y = 32$ г (сера).

Ниже приведены задачи для самостоятельного решения с использованием разработанных алгоритмов.

1.37. При сжигании 6,75 г неизвестного вещества было израсходовано 10,0 г кислорода. В результате реакции образовалось 3,5 г азота, 11,0 г оксида углерода (IV) и 2,25 г воды. Установите формулу вещества, если его молярная масса равна 27 г/моль.

1.38. При сжигании 4,25 г неизвестного вещества было израсходовано 6,0 г кислорода. В результате реакции образовалось 3,5 г азота и 6,75 г воды. Установите формулу вещества, если его молярная масса равна 17 г/моль.

1.39. При сжигании 3,4 г неизвестного вещества было израсходовано 4,8 г кислорода. В результате реакции образовалось 1,8 г воды и 6,4 г оксида серы (IV). Установите формулу вещества, если его молярная масса равна 34 г/моль.

1.40. Установите формулу неизвестного вещества, если при сжигании 3,2 г этого вещества образуется 2,8 г азота и 3,6 г воды.

1.41. При сжигании 6,6 г неизвестного вещества образуется 2,8 г N_2 и 5,4 г воды. Установите формулу неизвестного вещества.

1.42. При сжигании 5,9 г неизвестного вещества образуется 1,4 г N_2 , 0,9 г воды, 4,4 г CO_2 и 6,4 г SO_2 . Установите формулу неизвестного вещества.

1.43. При сжигании 1,9 г неизвестного вещества образуется 0,7 г N_2 , 0,9 г воды, 1,1 г CO_2 и 1,6 г SO_2 . Установите формулу неизвестного вещества.

1.44. При сжигании 0,6 г неизвестного вещества образуется 0,28 г N_2 , 0,36 г воды и 0,44 г CO_2 . Установите формулу неизвестного вещества.

1.45. При сжигании 3,8 г неизвестного вещества образуется 2,2 г CO_2 и 6,4 г SO_2 . Установите формулу неизвестного вещества.

1.46. Установите формулу неизвестного вещества, если при термическом разложении его образца массой 8,45 г образуется твердый остаток, содержащий 89,54 % Ba и 10,46 % кислорода, и выделяется 0,56 л (н. у.) кислорода.

1.47. Установите формулу неизвестного вещества, если при термическом разложении его образца массой 7,38 г выделяется 1,12 л (н. у.) кислорода. Твердый остаток, образующийся при медленном охлаждении, содержит 73,24 % Sr и 26,76 % кислорода.

1.48. При термическом разложении образца неизвестного вещества массой 11,75 г образуется твердый остаток, содержащий 84,24 % Rb и 15,76 % кислорода, и выделяется 1,12 л (н. у.) кислорода. Установите формулу неизвестного вещества.

1.49. Установите формулу неизвестного вещества, если при термическом разложении его образца массой 8,4 г образуется твердый остаток, содержащий 43,4 % Na, 11,32 % C и 45,28 % кислорода. При этом выделяется 0,9 г воды и 1,12 л (н. у.) CO_2 .

1.50. Установите формулы двух медьсодержащих минералов, если при их термическом разложении в обоих случаях образуется твердый остаток, содержащий 80,0 % Cu и 20,0 % кислорода, а также выделяются вода и CO_2 : а) при разложении образца массой $m = 6,66$ г выделяется 0,54 г воды и 0,672 л CO_2 (н. у.); б) при разложении образца массой $m = 13,84$ г выделяется 0,72 г воды и 1,792 л CO_2 (н. у.).

1.51. Установить формулу магнийсодержащего минерала, если при термическом разложении его образца массой $m = 47,2$ г образуется твердый остаток, содержащий 60,0 % Mg и 40,0 % кислорода, а также выделяется 18,0 г воды и 6,72 л CO_2 (н. у.).

1.52. Два элемента принадлежат одной группе нечетного периода периодической системы и образуют водородные соединения, высшие оксиды и гидраты высших оксидов одного и того же состава. Отношение молярных масс их водородных соединений равно 2,0, высших оксидов — 1,315 и гидратов высших оксидов — 1,27. Определите эти элементы.

1.53. Два элемента, принадлежащие одной группе периодической системы, образуют водородные соединения и высшие оксиды одного и того же состава. Отношение молярных масс простых веществ равно 2,3333, их водородных соединений — 2,00 и высших оксидов — 1,3636. Определите эти элементы.

1.4. Задачи на установление формулы органического вещества и основные алгоритмы их решений

В этом разделе будут рассмотрены подходы к решению задач на установление формулы органического вещества. С некоторыми из них мы уже познакомились в предыдущих разделах. Так, в примере 1-12 применяется алгоритм решения, который уже использовался в разделе 1.1 (пример 1-1), а в примерах 1-13, 1-16 и 1-17 — алгоритм решения раздела 1.3 (примеры 1-9 и 1-10). Это и понятно, поскольку формулировки задач, разбираемых в соответствующих примерах, не отражают «специфики» органической химии, т. е. они «безразмерны» по отношению к рассматриваемому объекту. Алгоритмы решения задач на установление формулы вещества (см. разделы 1.1 и 1.3), разработанные для общего случая анализа систем R-H, R-H-O, R-H-N, R-H-N-O и т. п. (где R — любой химический элемент), можно, естественно, с успехом использовать и для определения формулы органического вещества, когда $R = C$.

Однако если в формулировке задачи неизвестное анализируемое вещество отнесено к тому или иному классу органических соединений, то при анализе задачи сразу же возникает особая «органическая» специфика, что требует разработки и применения соответствующих алгоритмов. В этом

случае специфика задач на установление формулы неизвестного вещества проявляется в возможности использования общих формул, соответствующих тому или иному классу органических соединений. Благодаря этому число неизвестных параметров, вводимых при решении задачи, заметно сокращается. Так, если неорганическое вещество состоит из R, H и O, то его формула может быть записана в виде $R_xH_yO_z$. Если решается задача об органическом веществе, состоящем из C, H и O (при этом класс органического вещества не указан), то ситуация остается неизменной и его формула записывается аналогичным образом: $C_xH_yO_z$. Однако если класс того же вещества, состоящего из C, H и O, указан (например, в задаче рассматривается насыщенная монокарбоновая кислота), то при решении можно использовать общую формулу для этого класса соединений: $C_nH_{2n+1}COOH$, для которых молярная масса также может быть представлена общей формулой: $M(C_nH_{2n+1}COOH) = 14n + 46$. Указанный подход создает дополнительные возможности и широко используется при решении задач, объектами которых являются органические вещества определенного класса.

Ниже приведены наиболее часто встречающиеся классы органических веществ, их общие формулы и соответствующие им общие формулы для молярных масс.

Класс органического соединения	Общая формула	Молярная масса
Алканы	C_nH_{2n+2}	$14n + 2$
Алкены или циклоалканы	C_nH_{2n}	$14n$
Алкины, алкадиены или циклоалкены	C_nH_{2n-2}	$14n - 2$
Циклоалкины или циклоалкадиены	C_nH_{2n-4}	$14n - 4$
Арены (бензол и его гомологи)	C_nH_{2n-6}	$14n - 6$
Арены с одной двойной связью в боковой цепи	C_nH_{2n-8}	$14n - 8$
Арены с одной тройной связью в боковой цепи	C_nH_{2n-10}	$14n - 10$
Спирты или простые эфиры	$C_nH_{2n+1}OH$	$14n + 18$
Альдегиды или кетоны	$C_nH_{2n+1}CON$	$14n + 30$
Монокарбоновые кислоты или сложные эфиры	$C_nH_{2n+1}COOH$	$14n + 46$
Ароматические спирты	$C_nH_{2n-7}OH$	$14n + 10$
Ароматические альдегиды	$C_nH_{2n-7}CON$	$14n + 22$
Ароматические кислоты	$C_nH_{2n-7}COOH$	$14n + 38$

Очевидно, что общие формулы и молярные массы по мере необходимости можно вывести для любого класса органических соединений, что и предлагается делать читателям при решении той или иной конкретной задачи.

○ **Пример 1-13.** Газообразный углеводород имеет такую же плотность, как углекислый газ, а массовая доля углерода и водорода нем составляет соответственно 81,8 % и 18,2 % по массе. Какое это соединение?

Решение. Возьмем 100 г неизвестного углеводорода. Тогда в выбранной навеске последнего будет содержаться: 81,8 г углерода и 18,2 г водорода. Определим количество вещества (углерода и водорода) в соответствующих им массах.

$$\nu(\text{C}) = m(\text{C}) / M(\text{C}) = 81,8 / 12 = 6,8167 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{H}) = m(\text{H}) / M(\text{H}) = 18,2 / 1 = 18,2 \text{ моль}.$$

Проведенные расчеты показывают, что молярное соотношение компонентов:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 6,8167 : 18,2 = 1 : 2,67 = 3 : 8.$$

позволяет приписать неизвестному углеводороду формулу C_3H_8 . Действительно, молярная масса этого вещества равна 44,0 г/моль = $M(\text{CO}_2)$, что отвечает условию задачи.

Ответ: C_3H_8 .

○ **Пример 1-14.** Образец органического вещества массой 2,15 г сожгли в избытке кислорода. Продуктами реакции являются оксид углерода (IV) объемом 3,36 л (н. у.) и вода массой 3,15 г. Плотность паров исходного вещества по водороду равна 43. Определите формулу вещества.

Решение. Состав продуктов реакции (CO_2 и H_2O) позволяет утверждать, что в состав неизвестного органического вещества входят углерод и водород, а также, вероятно, кислород. Для окончательного решения вопроса о качественном составе неизвестного вещества определим сначала массы углерода и водорода, входящие в его состав.

$$\nu(\text{CO}_2) = V(\text{CO}_2) / V_0 = 3,36 / 22,4 = 0,15 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{C}) = 0,15 \text{ моль},$$

$$m(\text{C}) = M(\text{C}) \cdot \nu(\text{C}) = 12 \cdot 0,15 = 1,8 \text{ г},$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 3,15 / 18 = 0,175 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{H}) = 0,35 \text{ моль},$$

$$m(\text{H}) = M(\text{H}) \cdot \nu(\text{H}) = 1 \cdot 0,35 = 0,35 \text{ г}.$$

Суммируя массы углерода и водорода, получаем:

$$m_{\Sigma} = m(\text{C}) + m(\text{H}) = 1,8 \text{ г} + 0,35 \text{ г} = 2,15 \text{ г},$$

что равно массе исходного образца. Следовательно, в состав неизвестного вещества входят только углерод и водород, а кислород в нем не содержится.

Теперь непосредственно перейдем к установлению формулы неизвестного вещества. Из проведенных расчетов видно, что молярное соотношение компонентов в искомом соединении равно:

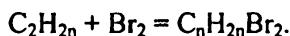
$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 0,15 : 0,35 = 3 : 7 = 6 : 14.$$

Очевидно, что неизвестное вещество — углеводород состава C_6H_{14} . Действительно, молярная масса этого соединения равна 86,0 г/моль ($12 \cdot 6 + 14$), что отвечает условию задачи ($43 \cdot 2$ г/моль).

Ответ: C_6H_{14} .

⬡ **Пример 1-15.** Установите формулу гомолога этилена, 1,68 г которого полностью обесцвечивают 128,0 г раствора брома в хлороформе (массовая доля брома в растворе составляет 5,0 %).

Решение. Общая формула этиленовых углеводородов — C_2H_{2n} , что соответствует молекулярной массе $M = 14n$. Взаимодействие этого углеводорода с бромом можно представить следующей реакцией:



Отсюда следует, что 14n г углеводорода реагирует со 160,0 г Br_2 , а 1,68 г углеводорода — с $m(Br_2) = 128,0 \text{ г} \cdot 0,05 = 6,4 \text{ г}$. Решая полученную пропорцию:

$$\begin{aligned} 14n \text{ г углеводорода} &— 160 \text{ г } Br_2, \\ 1,68 \text{ г углеводорода} &— 6,4 \text{ г } Br_2, \end{aligned}$$

получаем $n = 3$. Следовательно, этиленовый углеводород — пропен.

Ответ: пропен.

⬡ **Пример 1-16.** Углеводород с содержанием водорода 7,692 % по массе имеет плотность по воздуху 3,586. Определите формулу углеводорода, если известно, что он вступает в реакцию с бромом в молярном соотношении 1 : 1.

Решение. Возьмем 100 г неизвестного углеводорода. Тогда в выбранной навеске последнего будет содержаться: 92,308 г углерода и 7,692 г водорода. Определим количество вещества (углерода и водорода) в соответствующих им массах.

$$\nu(C) = m(C) / M(C) = 92,308 / 12 = 7,692 \text{ моль},$$

$$\nu(H) = m(H) / M(H) = 7,692 / 1 = 7,692 \text{ моль}.$$

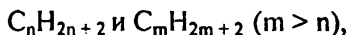
Проведенные расчеты показывают, что молярное соотношение компонентов:

$$\nu(C) : \nu(H) = 7,692 : 7,692 = 1 : 1$$

позволяет приписать неизвестному углеводороду простейшую формулу — CH . Молярная масса неизвестного вещества $M = 29,0 \cdot 3,586 = 104,0$ г/моль, следовательно, его формула — C_8H_8 . По-видимому, это — ареновый углеводород, формула которого отвечает стиролу.

⬡ **Пример 1-17.** Отношение молярных масс двух алканов составляет величину 1,9333. Отношение же молярных масс их монобромпроизводных равно 1,2569. Установите формулы исходных алканов.

Решение. Представим формулы исходных алканов в общем виде:



тогда формулы их монобромпроизводных можно записать следующим образом



Используя отношение молярных масс алканов и их монобромпроизводных, получаем систему уравнений:

$$M(C_mH_{2m+2}) / M(C_nH_{2n+2}) = (14m + 2) / (14n + 2) = 1,9333,$$

$$M(C_mH_{2m+1}Br) / M(C_nH_{2n+1}Br) = (14m + 81) / (14n + 81) = 1,2569,$$

решение которой позволяет определить значения $n = 2$, $m = 4$.

Ответ: C_2H_6 , C_4H_{10} .

Пример 1-18. Образец органического вещества массой 8,7 г сожгли в избытке кислорода. Продуктами реакции являются оксид углерода (IV) объемом 10,08 л (н. у.) и вода массой 8,1 г. Плотность паров исходного вещества по гелию равна 14,5. Определите формулу вещества, если известно, что анализируемое вещество не обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде и не взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра.

Решение. Состав продуктов реакции (CO_2 и H_2O) позволяет утверждать, что в состав неизвестного вещества входят углерод и водород, а также, вероятно, кислород. Для окончательного решения вопроса о качественном составе неизвестного вещества определим сначала количества углерода и водорода, входящие его состав.

$$\nu(CO_2) = V(CO_2) / V_0 = 10,08 / 22,4 = 0,45 \text{ моль,}$$

$$\nu(C) = 0,45 \text{ моль,}$$

$$m(C) = M(C) \cdot \nu(C) = 12 \cdot 0,45 = 5,4 \text{ г,}$$

$$\nu(H_2O) = m(H_2O) / M(H_2O) = 8,1 / 18 = 0,45 \text{ моль,}$$

$$\nu(H) = 0,9 \text{ моль,}$$

$$m(H) = M(H) \cdot \nu(H) = 1 \cdot 0,9 = 0,9 \text{ г.}$$

Суммируя массы углерода и водорода, получаем:

$$m_{\Sigma} = m(C) + m(H) = 5,4 \text{ г} + 0,9 \text{ г} = 6,3 \text{ г,}$$

что не равно массе исходного образца. Следовательно, в состав неизвестного вещества входят не только углерод и водород, но и кислород, масса которого составляет

$$m(O) = m_{\text{обр}} - m_{\Sigma} = 8,7 - 6,3 = 2,4 \text{ г,}$$

$$\nu(O) = m(O) / M(O) = 2,4 / 16,0 = 0,15 \text{ моль.}$$

Теперь перейдем непосредственно к установлению формулы неизвестного вещества. Из проведенных расчетов видно, что молярное соотношение компонентов в искомом соединении равно:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) = 0,45 : 0,9 : 0,15 = 3 : 6 : 1.$$

Очевидно, что полученному соотношению компонентов отвечает формула $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, а учитывая свойства этого вещества, приведенные в условии задачи, можно утверждать, что неизвестное органическое вещество — ацетон.

☞ **Пример 1-19.** Образец органического вещества массой 1,5 г сожгли в избытке кислорода. Продуктами реакции являются оксид углерода (IV) объемом 896 мл (н. у.), азот — 224 мл (н. у.) и вода массой 0,9 г. Плотность паров исходного вещества по воздуху равна 2,5862. Определите формулу вещества, если известно, что анализируемое вещество взаимодействует с равным числом молей NH_4OH , а полученный продукт — с удвоенным числом молей HCl .

Решение. Состав продуктов реакции (CO_2 , N_2 и H_2O) позволяет утверждать, что в состав неизвестного вещества входят углерод, азот и водород, а также, вероятно, кислород. Для окончательного решения вопроса о качественном составе неизвестного вещества определим сначала количества углерода, азота и водорода, входящие его состав.

$$\nu(\text{CO}_2) = V(\text{CO}_2) / V_0 = 0,896 / 22,4 = 0,04 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{C}) = 0,04 \text{ моль},$$

$$m(\text{C}) = M(\text{C}) \cdot \nu(\text{C}) = 12 \cdot 0,04 = 0,48 \text{ г},$$

$$\nu(\text{N}_2) = m(\text{N}_2) / M(\text{N}_2) = 0,224 / 28 = 0,008 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{N}) = 0,016 \text{ моль},$$

$$m(\text{N}) = M(\text{N}) \cdot \nu(\text{N}) = 14 \cdot 0,016 = 0,224 \text{ г},$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 0,9 / 18 = 0,05 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{H}) = 0,10 \text{ моль},$$

$$m(\text{H}) = M(\text{H}) \cdot \nu(\text{H}) = 1 \cdot 0,10 = 0,10 \text{ г}.$$

Суммируя массы углерода, азота и водорода, получаем:

$$m_{\Sigma} = m(\text{C}) + m(\text{N}) + m(\text{H}) = 0,48 \text{ г} + 0,224 \text{ г} + 0,10 \text{ г} = 0,804 \text{ г},$$

что не равно массе исходного образца. Следовательно, в состав неизвестного вещества входят не только углерод, азот и водород, но и кислород, масса которого составляет

$$m(\text{O}) = m_{\text{обр}} - m_{\Sigma} = 1,5 \text{ г} - 0,804 \text{ г} = 0,696 \text{ г},$$

$$\nu(\text{O}) = m(\text{O}) / M(\text{O}) = 0,696 / 16 = 0,0435 \text{ моль}.$$

Теперь непосредственно перейдем к установлению формулы неизвестного вещества. Из проведенных расчетов видно, что молярное соотношение компонентов в искомом соединении равно:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) : \nu(\text{N}) = 0,04 : 0,10 : 0,04 : 0,02 = 2 : 5 : 2 : 1.$$

Очевидно, что полученному соотношению компонентов отвечает формула $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ или, учитывая свойства этого вещества, приведенные в условии задачи, можно утверждать, что неизвестное органическое вещество — аминокислота $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{COOH}$.

Ниже приведены задачи для самостоятельного решения с использованием разработанных алгоритмов.

1.54. Вещество А содержит в своем составе только углерод (83,35 % по массе) и водород. Определить вещество А.

1.55. При сгорании вещества массой 8,5 г образовались оксид углерода (IV) массой 26,4 г и вода массой 11,7 г. Плотность паров вещества по воздуху равна 5,862. Определить формулу вещества.

1.56. Может ли химическое соединение содержать 25 % водорода? Если оно существует, то какие химические свойства для него характерны?

1.57. Может ли химическое соединение содержать: а) 40 % водорода; б) 50 % водорода? Если такие соединения существуют, то какими способами их можно получить?

1.58. При сжигании 3,6 г органического вещества, хлорирование которого приводит к единственному монохлорпроизводному, образовалось 11,0 г CO_2 и 5,4 г H_2O . Определите молекулярную формулу и строение исходного соединения.

1.59. Плотность неизвестного вещества по гелию равна 7. Установите формулу этого соединения, если в нем содержится 85,7 % углерода и 14,3 % водорода.

1.60. Из 4,48 л углеводорода этиленового ряда путем гидратации в присутствии катализатора при повышенном давлении получили 9,0 г одноатомного спирта, причем выход продукта реакции составил 75 % от теоретического. Установите формулы углеводорода и спирта.

1.61. Углеводород содержит 85,71 % углерода. Образец этого соединения массой 10,5 г занимает объем 5,6 л (н. у.). Определите структурную формулу этого соединения, если известно, что оно обесцвечивает бромную воду.

1.62. Для полного гидрирования 3,75 г этиленового углеводорода потребовался 1,5 л водорода (н. у.). Какой это углеводород?

1.63. Найдите молекулярную формулу этиленового углеводорода, зная, что после его взаимодействия с избытком бромоводорода относительная молекулярная масса продукта оказалась в 2,446 раз больше, чем у исходного углеводорода.

1.64. 7,0 г некоторого алкена реагирует с 20,0 г брома, а при окислении этого алкена перманганатом калия в водном растворе образуется симметричный двухатомный спирт. Определите алкен.

1.65. Три ненасыщенных углеводорода имеют одинаковый состав по массе и содержат 85,7 % углерода. Установить формулу этих углеводородов, если плотности их паров по воздуху равны 1,45, 1,93 и 2,41 соответственно.

1.66. Углеводород содержит 85,71 % углерода. Образец этого соединения массой 22,4 г занимает объем 8,96 л (н. у.). Определите структурную формулу этого соединения, если известно, что оно обесцвечивает водный раствор KMnO_4 и при гидрировании в присутствии катализатора дает смесь двух веществ.

1.67. Углеводород содержит 88,9 % углерода и его плотность по гелию составляет 13,5. Определите структурную формулу этого соединения, если известно, что: а) углеводород взаимодействует и б) углеводород не взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра.

1.68. Отношение молекулярных масс двух алкинов составляет величину 1,35. После их полного гидрирования отношение молекулярных масс алканов стало равным 1,3182. Установите формулы алкинов.

1.69. В результате сгорания 0,828 г органического соединения образовалось 1,584 г углекислого газа и 0,972 г воды. Плотность паров этого соединения по воздуху — 1,59. Установите формулу соединения.

1.70. При действии PCl_5 на предельный одноатомный спирт А образовалось новое вещество Б. Отношение молекулярных масс Б / А = 1,3083. Определите структурную формулу вещества А.

1.71. При взаимодействии 5,92 г алифатического спирта с металлическим натрием выделился водород в количестве, достаточном для гидрирования 896 мл этилена (н. у.). Установите формулу спирта.

1.72. Плотность газообразного органического соединения равна 1,34 г/л (н. у.). Массовые доли углерода и водорода в нем составляют соответственно 40,0 % и 6,7 % по массе, остальное — кислород. Установите формулу соединения.

1.73. При реакции аммиачного раствора оксида серебра с 3,3 г некоторого альдегида было получено 16,2 г металлического серебра. Установите формулу альдегида.

1.74. Массовая доля углерода в предельной одноосновной карбоновой кислоте составляет 54,6 %. Установите формулу кислоты.

1.75. При сгорании 3,52 г органического вещества А образовалось 1,792 л CO_2 (н. у.) и 1,44 мл воды. Плотность паров этого вещества по воздуху (в одинаковых условиях) равна 1,517 г/л. Приведите структурные формулы и названия веществ, удовлетворяющих условиям задачи.

1.76. Для сгорания 2 моль вещества потребовалось 4,5 моль кислорода и образовалось 2 моль углекислого газа, 1 моль азота и 5 моль воды. Установите формулу неизвестного вещества.

1.77. Установите формулу соединения, при сжигании 4,80 г которого было получено 2,88 г воды, 896 мл углекислого газа (н. у.) и 1,12 г азота.

1.78. При окислении 6,8 г органического вещества было получено 5,3 г карбоната натрия, 3,38 л углекислого газа (н. у.) и 4,5 г воды. Установите формулу неизвестного вещества.

1.79. При реакции 2,8 л (н. у.) оксида углерода (II) с гидроксидом натрия (при повышенных давлении и температуре) образуется 8,5 г соли. Установите формулу соли.

1.80. При полном окислении 7,68 г органического вещества было получено 4,48 л CO_2 (н. у.), 3,6 г воды и 4,24 г Na_2CO_3 . Установите формулу неизвестного вещества.

1-81. Анализ неизвестного соединения, состоящего из кальция, углерода, водорода и кислорода, проводили прокаливанием навески этого вещества на воздухе. При этом из 2,37 г вещества получили 0,84 г CaO , из 2,844 г — 3,168 г CO_2 , а из 1,264 г — 0,432 г воды. Найдите формулу исходного соединения.

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ГЛАВЫ 1

- | | |
|--|--|
| 1.1. а) SO_3 ; б) HNO_2 | 1.12. FeSO_4 |
| 1.2. а) криолит — Na_3AlF_6 ; | 1.13. Ag_3PO_4 |
| б) халькопирит — CuFeS_2 ; | 1.14. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ |
| в) ортоклаз — KAlSi_3O_8 ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) | 1.15. K_2MnO_4 |
| 1.3. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 1.16. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ |
| 1.4. $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ | 1.17. Cr |
| 1.5. Mn_2O_3 | 1.18. Na |
| 1.6. $\text{X} = \text{S}$ и $\text{Y} = \text{O}$ | 1.19. H_2SO_4 |
| 1.7. $\text{X} = \text{Na}$ и $\text{Y} = \text{B}$ | 1.20. KOH |
| 1.8. $\text{X} = \text{K}$, $\text{Y} = \text{S}$ и $\text{Z} = \text{O}$ | 1.21. Cu |
| 1.9. $\text{X} = \text{C}$, $\text{Y} = \text{H}$ и $\text{Z} = \text{O}$ | 1.22. P |
| 1.10. а) $\text{NO}_{1/2}$, $\text{N}_{1/2}\text{O}_{1/2}$, $\text{N}_{1/3}\text{O}_{1/2}$, $\text{N}_{1/4}\text{O}_{1/2}$, $\text{N}_{1/5}\text{O}_{1/2}$; б) $\text{NaO}_{1/2}$, $\text{Sr}_{1/2}\text{O}$, $\text{Al}_{1/3}\text{O}_{1/2}$, $\text{Mn}_{1/4}\text{O}_{1/2}$, $\text{V}_{1/5}\text{O}_{1/2}$, $\text{Cr}_{1/6}\text{O}_{1/2}$, $\text{Cl}_{1/7}\text{O}_{1/2}$; в) HCl , $\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2)$, $\text{H}(\text{SO}_4)_{1/2}$, $\text{H}(\text{HPO}_3)_{1/2}$, $\text{H}(\text{PO}_4)_{1/3}$; г) KOH , $\text{Ba}_{1/2}(\text{OH})$, $\text{Fe}_{1/3}(\text{OH})$; д) NaCl , $\text{Cu}_{1/2}(\text{SO}_4)_{1/2}$, $\text{Al}_{1/3}(\text{PO}_4)_{1/3}$, $\text{K}(\text{SO}_4)_{1/2}$, $\text{Cu}_{1/2}\text{Cl}$, $\text{Fe}_{1/3}\text{Cl}$, $\text{Ag}(\text{PO}_4)_{1/3}$, $\text{Cr}_{1/3}(\text{SO}_4)_{1/2}$, $\text{Ca}_{1/2}(\text{PO}_4)_{1/3}$ | 1.23. S |
| 1.11. BaCO_3 | 1.24. Zr |
| | 1.25. LiH |
| | 1.26. Zn |
| | 1.27. Fe , FeS |
| | 1.28. Ca_3N_2 |
| | 1.29. Mg_2C и TiC |
| | 1.30. Sr |

- 1.31. Ag
1.32. Fe
1.33. C
1.34. Соединение с водородом PH_3 , массовая доля кислорода — 56,34 %
1.35. Si
1.36. CaCO_3 и CaSO_4
1.37. HCN
1.38. NH_3
1.39. H_2S
1.40. N_2H_4
1.41. NH_2OH
1.42. HNCS
1.43. NH_4NCS
1.44. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
1.45. CS_2
1.46. BaO_2
1.47. SrCO_3
1.48. RbO_2
1.49. NaHCO_3
1.50. а) малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$;
б) азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
1.51. Белая магнезия
 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1.52. Фосфор и азот
1.53. Кремний и углерод
1.54. C_5H_{12}
1.55. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
1.56. CH_4
1.57. а) CD_4 ; б) CT_4
1.58. 2,2-диметилпропан
1.59. C_2H_4
1.60. Пропен и пропанол-2
1.61. C_3H_6
1.62. Бутен
1.63. Бутен
1.64. Бутен-2
1.65. C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10}
1.66. Метилциклопропан
1.67. а) бутин-1; б) бутин-2
1.68. C_3H_4 и C_4H_6
1.69. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
1.70. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
1.71. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
1.72. Формальдегид
1.73. CH_3CHO
1.74. CH_3COOH
1.75. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ (енол);
 $\text{CH}_3-\text{HC}=\text{O}$ (этаналь);
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$ (оксид этилена)
1.76. CH_3NH_2
1.77. Мочевина
1.78. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
1.79. Формиат натрия
1.80. $\text{C}_2\text{H}_3\text{COONa}$
1.81. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$

ГЛАВА 2

Газовые законы

2.1. Основные соотношения

Параметры состояния газов (давление P , объем V и температура T) связаны между собой следующими фундаментальными соотношениями.

Закон Бойля—Мариотта (описывает поведение идеального газа при изотермических условиях $T = \text{const}$):

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ или } PV = \text{const.} \quad (2.1)$$

Закон Гей-Люссака (описывает поведение идеального газа при изобарических условиях $P = \text{const}$):

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ или } \frac{V}{T} = \text{const.} \quad (2.2)$$

Закон Шарля (описывает поведение идеального газа при изохорических условиях $V = \text{const}$):

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \text{ или } \frac{P}{T} = \text{const.} \quad (2.3)$$

Объединенный газовый закон описывает поведение идеального газа при одновременном изменении трех его параметров состояния:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ или } \frac{PV}{T} = \text{const.} \quad (2.4)$$

Отметим, что все перечисленные законы справедливы только для постоянного числа молей рассматриваемого газа.

Для одного моля газа уравнение (2.4) можно записать в виде соотношения

$$PV = RT, \quad (2.5)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Величина R может быть рассчитана, учитывая, что 1 моль любого газа при нормальных условиях $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 273$ К ($t = 0^\circ$ С) занимает объем 22,4 л:

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \text{ л}}{273 \text{ К} \cdot \text{моль}} = \frac{1,013 \text{ Н/м}^2 \cdot 22,4 \text{ м}^3}{273 \text{ К} \cdot \text{моль}} = 8,314 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Величину R оценить не только в системе СИ, но и для тех случаев, когда основные параметры состояния газовой системы (P , V) приведены с использованием внесистемных единиц.

Так, если значение давления приводится в атмосферах, то величина R равна

$$R = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л}}{273 \text{ К} \cdot \text{моль}} = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Если величина давления дается в миллиметрах ртутного столба (мм рт. ст.), то

$$R = \frac{760 \text{ мм рт.ст.} \cdot 22,4 \text{ л}}{273 \text{ К} \cdot \text{моль}} = 62,36 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{л/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Уравнение Клапейрона—Менделеева:

$$PV = \nu RT = \frac{m}{M} RT, \quad (2.6)$$

где ν — число молей газа; m — масса газа; M — молекулярная масса газа.

Из уравнения Клапейрона-Менделеева можно вывести ряд важных следствий

1. При постоянных P и T из уравнения (2.6) следует закон *Авогадро* — в равных объемах газов при постоянных P и T содержится одинаковое число молекул:

$$V = \left(\frac{RT}{P} \right) \cdot \nu = \text{const} \cdot \nu. \quad (2.7)$$

2. При постоянных P и T уравнение (2.6) можно представить в следующем виде

$$\rho = \frac{m}{V} = \left(\frac{P}{RT} \right) \cdot M = \text{const} \cdot M. \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) означает, что при указанных условиях величина плотности газа ρ определяется только его молекулярной массой. Это позволяет ввести понятие относительной плотности одного газа по другому:

$$D_i = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}. \quad (2.9)$$

3. При постоянных V и T из уравнения (2.6) следует:

$$P = \left(\frac{RT}{V} \right) \cdot v = \text{const} \cdot v. \quad (2.10)$$

Это означает, что глубина протекания химической газовой реакции в замкнутом сосуде ($V = \text{const}$) при $T = \text{const}$ полностью определяется давлением, поскольку оно зависит только от общего числа молей газа, присутствующих в системе.

4. Все рассуждения и выкладки, приведенные для одного газа, полностью сохраняются для смеси газов. В этом случае вводится понятие средней молярной массы:

$$M_{\text{ср}} = \frac{m_{\text{общ}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{m_1 + m_2 + \dots}{v_1 + v_2 + \dots} = \frac{v_1 M_1 + v_2 M_2 + \dots}{v_1 + v_2 + \dots} = \frac{V_1 M_1 + V_2 M_2 + \dots}{V_1 + V_2 + \dots}. \quad (2.11)$$

Отметим, что переход от числа молей к парциальным объемам V_i (парциальный объем — объем, который занимал бы данный компонент газовой смеси при соответствующих P и T) возможен, поскольку газы в смеси находятся при одинаковых условиях и к ним применим закон Авогадро.

Часто для оценки относительной плотности одного газа по другому в качестве газа-сравнителя используется воздух (см. уравнение (2.9)). Для этого используется величина средней молекулярной массы воздуха, которая может быть оценена:

$$M_{\text{ср}} = 28 \cdot 0,79 + 32 \cdot 0,21 = 22,12 + 6,72 = 28,84 \approx 29 \text{ г/моль}$$

(в приведенном расчете 0,79 и 0,21 — объемные доли азота и кислорода соответственно).

2.2. Алгоритмы решения задач с использованием газовых законов

Задачи, приведенные в этом разделе, можно разделить на две группы.

К *первой* из них нужно отнести задачи, решение которых следует искать на основе трех рассмотренных выше физических законов (Бойля—Мариотта, Гей-Люссака, Шарля). Естественно, что в «чистом» виде физические законы, устанавливающие те или иные корреляции между физическими параметрами состояния системы, в явном виде не связаны с химическими параметрами этой системы (например, с числом молей ее компонентов).

Взаимосвязь между физическими и химическими параметрами системы успешно достигается благодаря использованию следствия из закона Авогадро (один моль газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л).

Ко второй группе относятся задачи, решение которых полностью основано на использовании уравнения Клапейрона—Менделеева.

Рассмотрим в качестве примера решение типичной задачи первой группы.

⬡ **Пример 2-1.** Смесь O_2 и CO_2 при $0^\circ C$ и $P = 84,04$ кПа находится в замкнутом реакторе объемом 13,5 л. После введения в систему свежеприготовленного CaO и длительной выдержки системы при $0^\circ C$ давление в системе понизилось до 50,42 кПа. Определить состав исходной газовой смеси.

Решение. Используя выражение для закона Бойля—Мариотта $P_1 V_1 = P_0 V_0$, где P_0 и V_0 — параметры, отвечающие нормальным условиям, получаем следующее численное соотношение:

$$84,04 \cdot 13,5 = 101,3 \cdot x, \text{ откуда } x = 11,2 \text{ л.}$$

Следовательно, общее число молей в исходной газовой смеси составляет величину $v = 11,2 \text{ л} / 22,4 \text{ л} = 0,5$ моль.

После поглощения CO_2 рассмотренное выше соотношение принимает вид:

$$50,42 \cdot 13,5 = 101,3 \cdot y, \text{ откуда } y = 6,72 \text{ л.}$$

Следовательно, число молей кислорода в исходной газовой смеси составляет величину $v(O_2) = 6,72 \text{ л} / 22,4 \text{ л} = 0,3$ моль, а число молей углекислого газа в исходной газовой смеси — $v(CO_2) = 0,5 - 0,3 = 0,2$ моль.

2.2.1. Закон Бойля—Мариотта

2.1. Азот N_2 при $0^\circ C$ и $P = 94,55$ кПа занимает объем 6,0 л. Определить массу N_2 .

2.2. Смесь O_2 и O_3 при $0^\circ C$ и $P = 81,04$ кПа занимала объем 7,0 л. После установления в смеси равновесия газ (при той же температуре) занял объем 8,0 л, при этом давление в системе составило 85,1 кПа. Определить состав исходной смеси.

2.2.2. Закон Гей-Люссака

2.3. NH_3 при $P = 101,3$ кПа и $t = 27^\circ C$ занимает объем 12,3 л. Определить массу NH_3 .

2.4. Смесь CO и CO_2 при 101,3 кПа и $t = 68^\circ C$ занимает объем 14,0 л. После охлаждения до $12^\circ C$ и длительного выдерживания газовой смеси

над свежеприготовленным СаО объем газа окончательно занял 4,68 л (при том же давлении). Определить состав исходной смеси.

2.5. Смесь NO и NO₂ при 101,3 кПа и $t = 50^\circ\text{C}$ занимает объем 10,6 л. После охлаждения до 30°C и длительного выдерживания газовой смеси над водой объем газа окончательно занял 5,19 л (при том же давлении). Найти состав исходной смеси, считая, что давление насыщенного водяного пара составляет 31,82 мм рт. ст. (как для чистой воды), а полученный водный раствор является разбавленным.

2.2.3. Закон Шарля

2.6. 1 моль кислорода O₂ при $t = 27^\circ\text{C}$ занимает объем $V = 22,4$ л. Определите давление в системе.

2.7. 2,232 моль азота N₂ при $t = 127^\circ\text{C}$ занимает объем $V = 50$ л. Определите давление в системе.

2.2.4. Уравнение Клапейрона—Менделеева

Уравнение Клапейрона—Менделеева непосредственно связывает физические и химические параметры системы, а его использование столь очевидно, что не требует специального разбора. Тем не менее убедимся в правильности его применения на ранее разобранный пример.

🔗 **Пример 2-2.** Смесь O₂ и CO₂ при 0°C и $P = 84,04$ кПа находится в замкнутом реакторе объемом 13,5 л. После введения в систему свежеприготовленного СаО и длительной выдержки системы при 0°C давление в системе понизилось до 50,42 кПа. Определить состав исходной смеси.

Решение. Пользуясь следствием из уравнения Клапейрона—Менделеева для постоянных V и T :

$$P = \left(\frac{RT}{V} \right) \cdot \nu,$$

получаем соотношение, связывающее давления и количества газов в исходном (P_1, ν_1) и конечном (P_2, ν_2) состояниях:

$$P_1 / P_2 = \nu_1 / \nu_2. \quad (1)$$

Из уравнения Клапейрона—Менделеева находим общее число молей в исходной смеси

$$\nu_1 = P_1 V / RT,$$

откуда $\nu_1 = 0,5$ моль.

Используя выражение (1), рассчитываем количество кислорода $v_2 = 0,3$ моль, содержащегося в реакторе после поглощения CO_2 . Следовательно, количества CO_2 и O_2 в исходной смеси соответственно равны 0,2 моль и 0,3 моль.

Ответ: $v_1(\text{CO}_2) = 0,2$ моль; $v_2(\text{O}_2) = 0,3$ моль.

Предлагаем несколько задач для самостоятельного решения.

2.8. Масса 0,327 л газа при 13°C и давлении $1,040 \cdot 10^5$ Па равна 0,828 г. Вычислите молярную массу газа.

2.9. При 17°C и давлении $1,040 \cdot 10^5$ Па масса $0,624 \cdot 10^3 \text{ м}^3$ газа равна $1,56 \cdot 10^{-3}$ кг. Определите молярную массу газа.


2.10. Рассчитайте молярную массу газа, если 7,0 г его при 20°C и $0,253 \cdot 10^5$ Па занимают объем 22,18 л.

2.11. Какой объем, измеренный при нормальных условиях (н. у.), займет 0,01 моль газа, находящегося при 50°C и давлении $0,839 \cdot 10^5$ Па?

2.12. Смесь NO_2 и N_2O_4 , помещенная в замкнутый сосуд объемом 3 л при $t = 50^\circ\text{C}$, характеризовалась давлением 179 кПа. После охлаждения системы до 2°C и установления в ней равновесия давление стало равным 83,8 кПа. Определите состав исходной смеси, если процесс димеризации при 2°C полностью завершен.

2.2.5. Вычисление относительной плотности газа по его молярной массе

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу.

 **Пример 2-3.** Вычислите относительную плотность диоксида серы по воздуху.

Решение. Из закона Авогадро следует, что относительная плотность одного газа по другому равна отношению молярных масс этих газов, т. е. $D = M_1 / M_2$. Принимая $M_1 = M_{\text{SO}_2}$, а $M_2 = M_{\text{возд.}}$, получаем:

$$D_{\text{возд.}}(\text{SO}_2) = M_{\text{SO}_2} / M_{\text{возд.}} = 64 / 29 = 2,21.$$

Ответ: $D_{\text{возд.}}(\text{SO}_2) = 2,21$.

Ниже приводятся несколько задач подобного типа для самостоятельного решения.

2.13. Вычислите плотность этана по водороду и воздуху.

2.14. Масса 1 л азота (н. у.) равна 1,251 г. Вычислите плотность азота по водороду и воздуху.

2.15. При н. у. масса $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ газа равна $1,806 \cdot 10^{-3}$ кг. Определите молярную массу газа, а также плотность его по диоксиду углерода и метану.

2.2.6. Определение средней молярной массы и относительной плотности смеси газов

Рассмотрим в качестве примера следующие задачи.

⬡ **Пример 2-4.** Вычислите молярную массу газовой смеси, состоящей из 70 % азота и 30 % кислорода по объему.

Решение. Из следствия закона Авогадро вытекает, что 1 моль данной смеси содержит 0,7 моль азота и 0,3 моль кислорода (объемная доля газа в смеси газов равна его мольной доле)

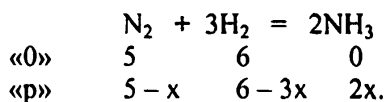
Среднюю молярную массу газовой смеси рассчитываем по уравнению:

$$\begin{aligned} M &= (v_{N_2} \cdot M_{N_2} + v_{O_2} \cdot M_{O_2}) / (v_{N_2} + v_{O_2}) = \\ &= (0,7 \cdot 28 + 0,3 \cdot 32) / (0,7 + 0,3) = 29,2 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: 29,2 г/моль.

⬡ **Пример 2-5.** Газовую смесь, состоящую из 5 л азота и 6 л водорода, пропустили через катализатор. После реакции объем смеси составил 10 л. Определите относительную плотность по гелию полученной смеси.

Решение. Запишем исходные «0» и конечные (равновесные) «р» объемы реагентов и продуктов реакции, принимая, что в реакцию вступило x л азота:



Общий объем полученной смеси равен $5 - x + 6 - 3x + 2x = 10$ л, откуда $x = 0,5$ л. Таким образом, конечная смесь состоит из 4,5 л N_2 , 4,5 л H_2 и 1 л NH_3 . Средняя молярная масса конечной смеси составляет:

$$M = (4,5 \cdot 28 + 4,5 \cdot 2 + 1 \cdot 17) / 10 = 15,2 \text{ г/моль.}$$

Относительная плотность по гелию равна:

$$D(He) = 15,2 / 4 = 3,8.$$

Ответ: $D(He) = 3,8$.

Ниже приводятся несколько задач подобного типа для самостоятельного решения.

2.16. Вычислите среднюю молярную массу смеси газов, состоящей из 80 % метана и 20 % кислорода (по объему).

2.17. Вычислите плотность по гелию газовой смеси, состоящей из 15 л метана и 5 л пропана.

2.18. Рассчитайте среднюю молярную массу и плотность по диоксиду углерода смеси газов, содержащей по объему 38 % фосгена COCl_2 и 62 % диоксида углерода.

2.19. Вычислите плотность по метану газовой смеси, содержащей 10 % кислорода, 40 % диоксида углерода и 50 % азота.

2.20. После пропускания через катализатор газовой смеси из 10 л азота и 10 л водорода объем газов составил 18 л. Найдите среднюю молярную массу конечной смеси.

2.21. Газовую смесь оксида и диоксида азота объемом 2 л смешали с 5 л воздуха. После реакции объем смеси составил 6,75 л. Определите относительную плотность по водороду полученной смеси.


2.22. В замкнутом реакторе взорвали 300 мл смеси кислорода с водородом. После охлаждения продуктов реакции объем смеси стал равен 120 мл. Оставшийся газ горит. Определите плотность (н. у.) исходной смеси.

2.23. 55 мл смеси метана, водорода и азота смешали с 90 мл кислорода. После реакции объем составил 52 мл. При пропускании продуктов реакции через раствор гидроксида калия объем уменьшился до 16 мл. Определите молярную массу исходной газовой смеси.

2.24. При полном сжигании смеси метана и этана израсходовано 19 л кислорода и образовалось 10,64 л CO_2 (н. у.). Определите плотность (н. у.) исходной газовой смеси.

2.2.7. Определение состава газовой смеси по ее молярной массе и плотности

Рассмотрим в качестве примеров следующие задачи

 **Пример 2-6.** Вычислите массовые и объемные доли кислорода и озона в газовой смеси, если ее средняя молярная масса равна 36 г/моль.

Решение. Возьмем 1 моль газовой смеси и обозначим число молей кислорода через x , а число молей озона через $1 - x$. Тогда масса 1 моля равна:

$$32x + 48(1 - x) = 36 \text{ г/моль.}$$

Решая уравнение, получаем $x = 0,75$ моль, а $1 - x = 0,25$ моль.

Следовательно, объемные доли кислорода и озона соответственно равны 0,75 (или 75 %) и 0,25 (или 25 %).

Находим массовые доли газов:

$$\omega(\text{O}_2) = 0,75 \cdot 32 / 36 = 24 / 36 = 0,67 \text{ или } 67 \%,$$

$$\omega(\text{O}_3) = 0,25 \cdot 48 / 36 = 12 / 36 = 0,33 \text{ или } 33 \%.$$

Ответ: 67 % O_2 и 33 % O_3 .

○ **Пример 2-7.** Рассчитайте массовые доли газов в смеси, состоящей из азота и фтороводорода, если плотность ее при нормальном давлении и температуре 70°С равна 0,886 г/л.

Решение. Используя уравнение Клапейрона—Менделеева, рассчитаем среднюю молярную массу смеси:

$$M = mRT / VP = \rho RT / P = 24,93 \text{ г/моль.}$$

Возьмем 1 моль газовой смеси и обозначим число молей азота через x , а число молей HF через $1 - x$, тогда масса 1 моля смеси равна:

$$M = 28x + 20(1 - x) = 24,93 \text{ г/моль.}$$

Решая уравнение, получаем:

$$x = 0,62 \text{ моль,}$$

$$1 - x = 0,38 \text{ моль.}$$

Находим массовые доли азота и фтороводорода:

$$\omega(N_2) = 0,62 \cdot 28 / 24,93 = 17,36 / 24,93 = 0,696 \text{ или } 69,6 \%,$$

$$\omega(HF) = 0,38 \cdot 20 / 24,93 = 7,6 / 24,93 = 0,304 \text{ или } 30,4 \%.$$

Ответ: 69,6 % N_2 и 30,4 % HF.

Приведем еще один пример.

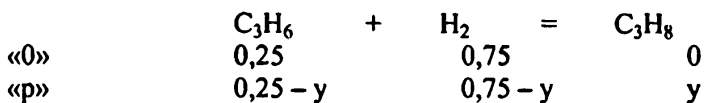
○ **Пример 2-8.** При каталитическом гидрировании смеси пропена и водорода с плотностью по гелию 3 образовалась газовая смесь с плотностью по гелию 3,125. Определите объемную долю пропана в конечной смеси.

Решение. Возьмем 1 моль газовой смеси и обозначим число молей пропена через x , а число молей водорода через $1 - x$, тогда масса 1 моля смеси равна:

$$M = 42x + 2 \cdot (1 - x) = 4 \cdot 3 = 12 \text{ г/моль,}$$

откуда $x = 0,25$ моль, а $1 - x = 0,75$ моль.

Запишем исходные «0» и конечные (равновесные) «р» концентрации реагентов и продуктов реакции, принимая, что в реакцию вступило y моль пропена:



Общее число молей в конечной газовой смеси составляет $(1 - y)$, а средняя молярная масса ее равна $3,125 \cdot 4 = 12,5$ г/моль. Поскольку массы конечной и исходной смесей равны (12 г), выражение для молярной массы конечной смеси примет вид:

$$12 / (1 - y) = 12,5, \text{ откуда } y = 0,2 \text{ моль.}$$

Следовательно, молярная и объемная доли пропана равны $0,2 / 0,8 = 0,25$ (или 25 %).

Ответ: 25 % C_3H_8 .

Ниже приводятся несколько задач подобного типа для самостоятельного решения.

2.25. Вычислите объемные доли азота и этана в газовой смеси, плотность которой по гелию равна 7,4.

2.26. Вычислите массовые доли азота и кислорода в газовой смеси, плотность которой по неону равна 1,44.

2.27. Вычислите объемные доли азота и диоксида углерода в газовой смеси, плотность которой при н. у. равна 1,464 г/л.

2.28. При растворении смеси карбида алюминия и карбоната кальция в соляной кислоте образовалась смесь газов, плотность по водороду которой равна 13,6. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

2.29. При растворении смеси карбида и нитрида кальция в воде образовалась смесь газов, плотность которой при н. у. равна 0,839 г/л. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

2.30. После сжигания смеси циклобутана и кислорода с плотностью по водороду 17,2 и последующего охлаждения газообразных продуктов давление в сосуде упало на 30 %. Определите объемные доли газов в конечной смеси.

2.31. Смесь формальдегида и водорода с плотностью по водороду 3,8 пропустили над никелевым катализатором, после чего плотность по водороду стала равной 4,75. Определите объемную долю паров метанола в конечной смеси.

Итак, мы рассмотрели с вами решения типичных задач этого раздела. Теперь попробуйте использовать полученные навыки для самостоятельного решения предлагаемых задач.

2.32. В открытом сосуде газ находится при температуре 27°С. Какая часть газа останется в сосуде, если повысить температуру на 100°С?

2.33. Дано 380 мл газа при 17°С и давлении 780 мм рт. ст. Привести объем к нормальным условиям.

2.34. Сосуд объемом 30 л заполнили газом массой 60,6 г при давлении внутри сосуда 122 кПа и температуре 18°С. Определить молярную массу газа.

2.35. В сосуде емкостью 10 л при температуре 22°С и давлении 250 кПа находится аммиак. Определить массу газа.

2.36. В баллоне емкостью 50 л при 17°С находится аргон под давлением 8 атм. Вычислить массу аргона.

2.37. В баллоне емкостью 28 л содержится смесь: 4 молей азота, 3 молей кислорода, 2 молей диоксида углерода и 1 моля монооксида углерода. Вычислите: 1) общее давление в баллоне; 2) процентный состав смеси по объему; 3) процентный состав смеси по массе.

2.38. Какой объем воздуха расходуется при сгорании смеси 3 л этана и 3 л пропана?

2.39. Какой объем при 21°С и 765 мм рт. ст. займет водород, необходимый для превращения 7,5 г NiO в металлический никель?

2.40. После сжигания в замкнутом сосуде 2,5 л смеси водорода, кислорода и азота и последующего охлаждения продуктов реакции объем газов стал равным 1,6 л. К полученной смеси добавили 2,5 л воздуха и опять подожгли. После охлаждения объем смеси оказался равным 3,2 л. Определите относительную плотность по воздуху исходной смеси.

2.41. 9 л аммиака при давлении 620 кПа пропустили над раскаленным оксидом мели (II) при температуре 400°С. Какой объем займут продукты реакции после их охлаждения до 27°С при постоянном давлении? Какой объем 20 % HNO₃ ($\rho = 1,12$ г/мл) потребуется для растворения твердого продукта реакции?

2.42. В сосуд объемом 5 л поместили алкан массой 0,58 г. Затем в реактор ввели 2,24 л кислорода (н. у.). После полного сгорания углеводорода давление внутри реактора при температуре 250°С составило 108,6 кПа. Определить формулу алкана.

2.43. При дегидрировании бутана объемом 10 л выделилось 20 л водорода. Установить формулу продукта.

2.44. Газообразное органическое вещество массой 1,24 г пропущено последовательно через трубки, заполненные оксидом меди (II) при 400°С, оксидом фосфора (V) и твердым гидроксидом калия, нанесенными на инертный носитель и взятыми в избытке. Масса первой трубки уменьшилась на 2,88 г, а массы второй и третьей трубок возросли, соответственно, на 0,2 г и 1,76 г. После пропускания газа через трубку было получено 540 мл газа при 25°С и 95 кПа. Установить формулу исходного вещества.

2.45. При сжигании паров одноатомного спирта в избытке кислорода (относительная плотность смеси по гелию — 8,7) образовалась смесь с относительной плотностью по гелию 7,25. Определить формулу спирта.

2.46. 1,74 г предельного альдегида сожгли в сосуде объемом 5,8 л в атмосфере кислорода объемом 9,4 л (н. у.). После полного сгорания альдегида при 227°С давление составило 344 кПа. Определить формулу альдегида.

2.47. При сжигании паров предельного альдегида в избытке кислорода с относительной плотностью газовой смеси по гелию, равной 9, образовалась смесь газов с плотностью по гелию 7,83. Определить формулу альдегида.

2.48. Пары монокарбоновой кислоты сожгли в избытке кислорода при 200°С и давлении 101,3 кПа в замкнутом реакторе объемом 5 л. Масса газовой смеси составляла 5 г. Определить формулу неизвестной кислоты, если после сжигания и охлаждения газообразных продуктов их относительная плотность по воздуху составляла 1,36.

2.49. При сгорании предельной монокарбоновой кислоты образовалось 11,2 л углекислого газа. На образование соли из такого же количества кислоты требуется 5 г гидроксида натрия. Определите формулу кислоты.

2.50. Газовая смесь, состоящая из циклоалкана и кислорода с относительной плотностью по неону, равной 1,72, была сожжена и охлаждена до комнатной температуры. Давление в сосуде составило 70 % от исходного. Определите формулу циклоалкана.

2.51. При полном сгорании монокарбоновой кислоты было израсходовано 67,2 л кислорода. При этом образовалась газовая смесь с плотностью по водороду 18,1. Определите формулу кислоты.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

2.52. При н. у. масса диоксида углерода объемом 20 л равна:

- 1) 45,6 г 2) 39,3 г 3) 24,5 г 4) 12,8 г

2.53. При н. у. объем, занимаемый азотом массой 5,6 г, составляет:

- 1) 4,48 л 2) 3,36 л 3) 2,24 л 4) 2,0 л

2.54. Объем, занимаемый аммиаком массой 68 г при температуре 27° С и давлении 200 кПа, составляет:

- 1) 30 л 2) 44,8 л 3) 50 л 4) 56 л

2.55. Молярная масса газа массой 2,39 г в баллоне объемом 0,9 л при давлении 750 мм рт. ст. и температуре 17° С, составляет:

- 1) 71 г/моль 2) 64 г/моль 3) 44 г/моль 4) 30 г/моль

2.56. Молярная масса газа массой 0,83 г, занимающего объем 0,4 л при температуре 77° С и давлении $1,04 \cdot 10^5$ Па, равна:

- 1) 40 г/моль 2) 46 г/моль 3) 58 г/моль 4) 60 г/моль

2.57. Молярная масса газа массой $1,61 \cdot 10^{-3}$ кг, занимающего объем $0,623 \cdot 10^{-3}$ м³ при 17° С и давлении 10^4 кПа, составляет:

- 1) 32 г/моль 2) 44 г/моль 3) 60 г/моль 4) 64 г/моль

2.58. Масса аммиака, занимающего объем 10 л при температуре 22° С и давлении 250 кПа, равна:

- 1) 14,6 г 2) 17,3 г 3) 28,2 г 4) 34 г

2.59. Масса аргона, занимающего объем 50 л при 17° С под давлением 8 атм., равна:

- 1) 465 г 2) 673 г 3) 350 г 4) 287 г

2.60. Если при 17°C и давлении 780 мм рт. ст. газ занимает объем 380 мл, то при н. у. объем соответствует величине:

- 1) 451 мл 2) 278 мл 3) 367 мл 4) 323 мл

2.61. Какая из приведенных химических формул соответствует газу, масса 4 л которого при температуре 93°C и давлении 101,3 кПа составляет 7,73 г?

- 1) Ar 2) C_4H_{10} 3) Cl_2 4) Xe

2.62. Объем азота массой 400 г при давлении 810,4 кПа и температуре 7°C равен:

- 1) 36 л 2) 47 л 3) 41 л 4) 28 л

2.63. Температура, при которой масса 5 л кислорода при нормальном давлении составляет 5 г, равна:

- 1) 117°C 2) 58°C 3) 390°C 4) 258°C

2.64. Какая из приведенных формул соответствует газу, масса 0,87 л которого при температуре 17°C и давлении 100 кПа равна 2,31 г?

- 1) CO_2 2) SO_2 3) C_4H_{10} 4) O_2

2.65. Давление кислорода массой 160 г при 27°C в баллоне емкостью 20 л равно:

- 1) 457 кПа 2) 195 кПа 3) 101,3 кПа 4) 623 кПа

2.66. Газообразовательному веществу, масса 8,96 л которого при н. у. составляет 32,4 г, соответствует формула:

- 1) Kг 2) HBr 3) Cl_2 4) O_3

2.67. Масса азота в сосуде объемом 5 л при температуре 25°C и давлении 96,4 кПа равна:

- 1) 5,45 г 2) 3,8 г 3) 1,87 г 4) 7,25 г

2.68. Какой из приведенных газов при температуре 25°C и давлении 1,5 атм. имеет плотность, равную 5,15 г/л?

- 1) HI 2) C_4H_{10} 3) Kr 4) Xe

2.69. Установите соответствие между химической формулой газа и его относительной плотностью по гелию:

- | | |
|-------------------------|---------|
| 1) H_2S | А) 4 |
| 2) NO_2 | Б) 4,25 |
| 3) NH_3 | В) 8,5 |
| 4) CH_4 | Г) 11,5 |

2.70. Установите соответствие между химической формулой газа и его плотностью (г/л) при нормальных условиях:

- | | |
|---------------------------|---------|
| 1) CO_2 | А) 1,87 |
| 2) SO_2 | Б) 1,96 |
| 3) C_3H_6 | В) 2,86 |
| 4) Cl_2 | Г) 3,17 |

2.71. Если плотность галогеноводорода по водороду равна 40,5, то плотность его по воздуху составляет величину:

- | | | | |
|---------|---------|--------|--------|
| 1) 2,79 | 2) 5,78 | 3) 6,0 | 4) 6,5 |
|---------|---------|--------|--------|

2.72. Температура, при которой плотность азота равна плотности аммиака (н. у.), при нормальном давлении, соответствует величине:

- | | | | |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1) 151°C | 2) 177°C | 3) 218°C | 4) 231°C |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|

2.73. Давление, при котором плотность CO равна плотности CO_2 (н. у.) при неизменной температуре, соответствует величине:

- | | | | |
|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 1) 278,6 кПа | 2) 227,8 кПа | 3) 159,2 кПа | 4) 64,5 кПа |
|--------------|--------------|--------------|-------------|

2.74. Давление газовой смеси объемом 11,2 л, содержащей 14 г азота, 8,5 г аммиака и 1 г водорода, при 0°C равно:

- | | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| 1) 252 кПа | 2) 304 кПа | 3) 356 кПа | 4) 370 кПа |
|------------|------------|------------|------------|

2.75. Объем газовой смеси, содержащей хлор массой 8,87 г и кислород массой 3,84 г, при н. у. равен:

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1) 4,48 л | 2) 5,49 л | 3) 11,2 л | 4) 16,4 л |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

2.76. Плотность по гелию газовой смеси, полученной при смешении 5 л смеси CO и CO_2 (плотность по гелию 8,4) с 8 л CO_2 , равна:

- | | | | |
|--------|--------|-------|--------|
| 1) 8,4 | 2) 4,2 | 3) 10 | 4) 5,1 |
|--------|--------|-------|--------|

2.77. Масса 50 л смеси азота и водорода с равными массовыми долями при 27°C и давлении 100 кПа равна:

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1) 7,46 г | 2) 5,73 г | 3) 5,02 г | 4) 4,95 г |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

2.78. Установите соответствие между газовой смесью (в объемных %) и ее плотностью по воздуху:

- | | |
|---|----------|
| 1) 25 % C_3H_8 , 75 % NO | А) 1,406 |
| 2) 40 % NO , 60 % NO_2 | Б) 1,155 |
| 3) 20 % CO , 80 % CO_2 | В) 0,338 |
| 4) 30 % N_2 , 70 % H_2 | Г) 1,365 |

2.79. Средняя молярная масса газовой смеси, содержащей метан и оксид азота (II), равна 26,5 г/моль. Это означает, что объемная доля метана в смеси равна:

- 1) 30 % 2) 25 % 3) 40 % 4) 50 %

2.80. Плотность при н. у. газовой смеси, содержащей N_2 и O_2 , равна 1,29 г/л. Это означает, что молярная доля азота в смеси равна:

- 1) 55 % 2) 68 % 3) 77,5 % 4) 85 %

2.81. Относительная плотность по водороду газовой смеси, состоящей из этана и пропана, равна 16,4. Это означает, что массовая доля этана в смеси равна:

- 1) 73,2 % 2) 65,8 % 3) 53,5 % 4) 41,4 %

2.82. Установите соответствие между химической формулой газообразного углеводорода и молярной массой газовой смеси, полученной при добавлении к 1 л углеводорода 3 л кислорода:

- | | |
|-------------|---------|
| 1) C_2H_6 | А) 30,5 |
| 2) C_3H_8 | Б) 31,5 |
| 3) C_2H_2 | В) 35 |
| 4) C_2H_4 | Г) 28 |
| 5) CH_4 | Д) 31 |

2.83. Установите соответствие между формулой газообразного вещества и плотностью (г/л) газовой смеси, полученной после смешения газа с равным объемом кислорода при 27°С и давлении 100 кПа:

- | | |
|-----------|----------|
| 1) NO_2 | А) 0,682 |
| 2) NH_3 | Б) 1,764 |
| 3) CO | В) 0,983 |
| 4) H_2 | Г) 1,203 |

2.84. Установите соответствие между газовой смесью (в объемных %) и газом, добавление которого не изменяет плотность смеси:

- | | |
|---------------------------------|-------------|
| 1) 37,5 % SO_2 , 67,5 % O_2 | А) C_2H_2 |
| 2) 25 % CH_4 , 75 % O_2 | Б) Ar |
| 3) 50 % O_3 , 50 % O_2 | В) CO_2 |
| 4) 40 % Ne, 60 % NO | Г) CO |

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ И ТЕСТАМ ГЛАВЫ 2

2.1. 7,0 г

2.2. $v(O_2) = 0,15$, $v(O_3) = 0,10$

2.3. 8,5 г

2.4. $v(CO) = 0,2$ моля, $v(CO_2) = 0,3$ моля

2.5. $v(NO) = 0,2$ моля, $v(NO_2) = 0,2$ моля

2.6. 111,3 кПа

2.7. 148,4 кПа

2.8. 57,8 г/моль

- 2.9. 57,9 г/моль
2.10. 30,35 г/моль
2.11. 0,32 л
2.12. $\nu(\text{NO}_2) = 0,18$ моля,
 $\nu(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,02$ моля
2.13. 15,0; 1,03
2.14. 14,0; 0,966
2.15. 1,84; 5,06; 80,9
2.16. 19,2 г/моль
2.17. 5,75
2.18. 64,9 г/моль; 1,475
2.19. 2,17
2.20. 16,65 г/моль
2.21. 16,9
2.22. 0,357
2.23. 15,4 г/моль
2.24. 1,17 г/л
2.25. 20 % N_2 , 80 % C_2H_6
2.26. 80 % N_2 и 20 % O_2
2.27. 70 % N_2 , 30 % CO_2
2.28. 42 % Al_4C_3 и 58 % CaC_2
2.29. 18 % CaC_2 , 82 % Ca_3N_2
2.30. 42,8 % O_2 , 57,2 % CO_2
2.31. 25 %
2.32. 0,75
2.33. 367,1 мл
2.34. 40 г/моль
2.35. 17,3 г
2.36. 672 г
2.37. 1) 810,6 кПа; 2) 40 % N_2 , 30 % O_2 ,
20 % CO_2 , 10 % CO ; 3) 34,57 % N_2 ;
29,63 % O_2 ; 27,16 % CO_2 ; 8,64 % O_2
2.38. 121,4 л
2.39. 3,6 л
2.40. 0,55
2.41. 2 л азота, 1125 мл 20 % HNO_3
2.42. Бутан
2.43. 1,3-бутадиен
2.44. Метиламин
2.45. Этанол
2.46. Пропаналь
2.47. $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$
2.48. CH_3COOH
2.49. $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
2.50. C_4H_8
2.51. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
2.52. 2
2.53. 1
2.54. 3
2.55. 2
2.56. 3
2.57. 3
2.58. 2
2.59. 2
2.60. 3
2.61. 2
2.62. 3
2.63. 1
2.64. 2
2.65. 4
2.66. 2
2.67. 1
2.68. 3
2.69. ВГБА
2.70. БВАГ
2.71. 1
2.72. 2
2.73. 3
2.74. 2
2.75. 2
2.76. 3
2.77. 1
2.78. БГАВ
2.79. 2
2.80. 3
2.81. 1
2.82. БВАДГ
2.83. БВГА
2.84. ВГБА

ГЛАВА 3

Строение атома и периодический закон

3.1. Основные представления о строении атома

К середине XIX в. — периода завершения второго химико-аналитического этапа развития химии — было неоспоримо доказано существование атомов и молекул и создано атомно-молекулярное учение, которое имело огромное значение для становления химии как науки. Однако основные положения научной концепции, сложившейся к тому времени, базировались на представлении о том, что атом — не только наименьшая, но и элементарная (т. е. неделимая) частица.

Прямым доказательством сложности строения атома стало открытие самопроизвольного распада атомов некоторых элементов, названное радиоактивностью. В 1896 г. французский физик Л. Беккерель обнаружил, что материалы, содержащие уран, засвечивают в темноте фотопластинку, ионизируют газы, вызывают свечение флюоресцирующих веществ. В дальнейшем выяснилось, что этой способностью обладает не только уран. Титанические усилия, связанные с переработкой огромных масс урановой смоляной руды, позволили П. Кюри и М. Склодовской открыть два новых радиоактивных элемента: полоний и радий. Последовавшее за этим установление природы α -, β - и γ -лучей, образующихся при радиоактивном распаде (Э. Резерфорд, 1899–1903), открытие ядер атомов диаметром 10 нм, занимающих незначительную долю объема атома (диаметр 10^{-1} нм) (Э. Резерфорд, 1909–1911), определение заряда электрона (Р. Милликен, 1909–1914) и доказательство дискретности его энергии в атоме (Дж. Франк, Г. Герц, 1912), установление заряда ядра, равного номеру элемента (Г. Мозли, 1913), и, наконец, открытие протона (Э. Резерфорд, 1920) и нейтрона (Дж. Чедвик, 1932) позволили предложить следующую модель строения атома:

1. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома (радиус атома водорода 0,046 нм, радиус протона — ядра атома водорода — $6,5 \cdot 10^{-7}$ нм).

2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре (масса электрона равна $1/836$ а. е. м.).

3. Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов (общее название — нуклоны). Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов соответствует его массовому числу.

4. Вокруг ядра по замкнутым орбитам вращаются электроны. Как видно из таблицы 3.1, их число равно положительному заряду ядра.

Различные виды атомов имеют общее название — нуклиды. Нуклиды достаточно характеризовать двумя числами из трех фундаментальных параметров: A — массовое число, Z — заряд ядра, равный числу протонов, и N — число нейтронов в ядре, тогда как третье определяется соотношениями:

$$Z = A - N, N = A - Z, A = Z + N.$$

Таблица 3.1

Свойства элементарных частиц, образующих атомы

Частица	Заряд		Масса	
	Кл	Условн. ед.	г	а. е. м.
Электрон	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон	0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

Перейдем к рассмотрению закономерностей поведения электронов в атоме.

Согласно квантовомеханическим представлениям о строении атома, электрон имеет двойственную природу. Он способен проявлять одновременно как свойства частиц, так и свойства волн: подобно частице электрон обладает определенной массой и зарядом; движущийся поток электронов проявляет волновые свойства, например, характеризуется способностью к дифракции. В отличие от обычных тел для электрона нельзя одновременно определить его координаты в атоме и скорость. Электрон может находиться в любой части околоядерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова. Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона достаточно велика, называют **орбиталью**.

В современной модели атома состояние в нем электрона определяется четырьмя энергетическими параметрами — **квантовыми числами**.

Главное квантовое число n определяет энергию электрона и степень его удаления от ядра; оно принимает любые целочисленные значения, начиная с 1 ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$).

Побочное (орбитальное) квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$ ($l = 0, 1, \dots, n - 1$). Каждому значению l соответствует орбиталь особой формы. При $l = 0$ атомная орбиталь, независимо от значения главного квантового числа, имеет сферическую форму (s-орбиталь). Значению $l = 1$ соответствует атомная орбиталь, имеющая форму гантели (p-орбиталь). Еще более сложную форму имеют орбитали, отвечающие высоким значениям l , равным 2, 3 и 4 (d-, f-, g-орбитали).

Магнитное квантовое число m определяет положение атомной орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля. Магнитное квантовое число связано с орбитальным квантовым числом, изменяясь от $-l$ до $+l$, включая 0. Следовательно, каждому значению l соответствует $2l + 1$ значений магнитного квантового числа.

Таблица 3.2

Распределение электронов по квантовым уровням

Энергетический уровень n	Энергетический подуровень l	Орбиталь m	Число электронов на данном уровне и подуровне	Суммарное число орбиталей n^2	Предельное число электронов на энергетических подуровнях	Предельное число электронов на энергетических уровнях $2n^2$
1	0s	0	1s	1	2	2
2	0s 1p	0 +1, 0, -1	2s2p	$\left. \begin{matrix} 1 \\ 3 \end{matrix} \right\} 4$	$\left. \begin{matrix} 2 \\ 6 \end{matrix} \right\}$	8
3	0s 1p 2d	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2	3s3p3d	$\left. \begin{matrix} 1 \\ 3 \\ 5 \end{matrix} \right\} 9$	$\left. \begin{matrix} 2 \\ 6 \\ 10 \end{matrix} \right\}$	18
4	0s 1p 2d 3f	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2 +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	4s4p 4d 4f	$\left. \begin{matrix} 1 \\ 3 \\ 5 \\ 7 \end{matrix} \right\} 16$	$\left. \begin{matrix} 2 \\ 6 \\ 10 \\ 14 \end{matrix} \right\}$	32

Спиновое квантовое число s может принимать лишь два возможных значения: $+1/2$ и $-1/2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона.

Схема распределения электронов по квантовым уровням представлена в табл. 3.2.

Подобно любой системе, атомы стремятся к минимуму энергии. Это достигается при определенном состоянии электронов, т. е. при *определённом распределении электронов по орбиталям, которое можно оценить на основе следующих закономерностей:*

Принцип Паули: в атоме не может быть электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.

Правило Хунда: электроны располагаются на одинаковых орбиталях таким образом, чтобы суммарный спин был максимален.

Правило Клечковского: порядок заполнения энергетических состояний определяется стремлением атома к минимальному значению суммы главного и побочного квантовых чисел, причем в пределах фиксированного значения $n + l$ в первую очередь заполняются состояния, отвечающие минимальным значениям n .

Пример. Рассмотрим применение правила Клечковского для определения распределения электронов по орбиталям для атомов калия ($Z = 19$) и скандия ($Z = 21$).

1. Предшествующий калию элемент аргон ($Z = 18$) имеет следующее распределение электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

При распределении электронов по орбиталям в атоме К в соответствии с правилом Клечковского предпочтение отдается орбитали $4s$ (сумма квантовых чисел $n + l$ равна $4 + 0 = 4$) по сравнению с орбиталью $3d$ (сумма квантовых чисел $n + l$ равна $3 + 2 = 5$), как орбитали, имеющей минимальное значение $n + l$.

Следовательно, для атома К: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

2. Предшествующий скандию элемент кальций ($Z = 20$) имеет следующее распределение электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

Из орбиталей $3d$ ($n + l$ равно $3 + 2 = 5$) и $4p$ ($n + l$ равно $4 + 1 = 5$) при распределении электронов в атоме Sc по орбиталям предпочтение следует отдать орбитали $3d$ как орбитали, имеющей минимальное значение $n = 3$ при одинаковых суммах квантовых чисел $n + l$, равных 5.

Атом скандия характеризуется следующим распределением электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.

В табл. 3.3 представлены электронные конфигурации атомов первых тридцати элементов периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.

Таблица 3.3

*Электронные конфигурации атомов первых тридцати элементов
периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева*

Порядковый номер элемента	Химический элемент	Число электронов на данном уровне и подуровне			
		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f
1	H	1			
2	He	2			
3	Li	2	1		
4	Be	2	2		
5	B	2	2 1		
6	C	2	2 2		
7	N	2	2 3		
8	O	2	2 4		
9	F	2	2 5		
10	Ne	2	2 6		
11	Na	2	2 6	1	
12	Mg	2	2 6	2	
13	Al	2	2 6	2 1	
14	Si	2	2 6	2 2	
15	P	2	2 6	2 3	
16	S	2	2 6	2 4	
17	Cl	2	2 6	2 5	
18	Ar	2	2 6	2 6	
19	K	2	2 6	2 6	1
20	Ca	2	2 6	2 6	2
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2
23	V	2	2 6	2 6 3	2
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2
27	Co	2	2 6	2 6 7	2
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2

3.2. Периодический закон и строение атома

Данные о строении ядра и о распределении электронов в атомах (см. табл. 3.3) позволяют рассмотреть периодическую систему химических элементов Д. И. Менделеева с фундаментальных физических позиций.

Из данных о строении ядра следует, что однозначным признаком химического элемента является заряд ядра Z , определяемый числом протонов в ядре и равный атомному номеру элемента в периодической таблице химических элементов Д. И. Менделеева. Относительные атомные массы элементов, приводимые в периодической таблице, представляют собой усредненные значения из относительных атомных масс изотопов, составляющих естественную, природную смесь.

Общее число электронов в электронейтральных атомах равно числу протонов в ядре, т. е. атомному номеру элемента Z . Число энергетических уровней, на которых располагаются электроны в атоме, определяется номером периода. Чем больше номер периода, тем больше энергетических уровней, на которых располагаются электроны, и тем больше внешние энергетические уровни удалены от ядра.

Число элементов в периоде определяется формулами:

- для нечетных периодов

$$L_n = \frac{(n+1)^2}{2};$$

- для четных периодов

$$L_n = \frac{(n+2)^2}{2};$$

где L_n — число элементов в периоде, n — номер периода.

Приведенные формулы позволяют легко определить, что в 1-м периоде должно содержаться 2 элемента, во 2-м и 3-м — по 8, в 4-м и 5-м — по 18, в 6-м — 32, в незавершенном 7-м периоде также должно быть 32 элемента. Итак, число элементов в периодах совпадает с максимальным числом электронов на энергетических уровнях 2–8–18–32 (см. табл. 3.2).

Число *главных подгрупп* также определяется максимальным числом электронов на энергетическом уровне 8. Число *переходных элементов* в 4-м (от ${}_{21}\text{Sc}$ до ${}_{30}\text{Zn}$), 5-м (от ${}_{39}\text{Y}$ до ${}_{48}\text{Cd}$) и 6-м (${}_{57}\text{La}$ и от ${}_{72}\text{Hf}$ до ${}_{80}\text{Hg}$) периодах равно 10 и определяется разностью между максимальными числами электронов на третьем и втором энергетических уровнях: $18 - 8 = 10$, т. е. равно максимальному числу электронов на d-подуровне (см. табл. 3.2).

Так как в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева одна из *побочных подгрупп* содержит сразу три переходных элемента (для каждого из больших периодов), близких по химическим свойствам:

4-й период — Fe–Co–Ni,

5-й период — Ru–Rh–Pd,

6-й период — Os–Ir–Pt,

то число побочных подгрупп, так же как и главных, равно 8.

По аналогии с переходными элементами число лантаноидов и актиноидов, вынесенных внизу периодической системы в виде самостоятельных рядов, должно быть равно разности между максимальными числами электронов на четвертом и третьем энергетических уровнях: $32 - 18 = 14$, т. е. равно максимальному числу электронов на f-подуровне (см. табл. 3.1). Таким образом, строгая периодичность расположения элементов в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева полностью объясняется последовательным характером заполнения энергетических уровней.

Следующим важнейшим выводом, который следует из анализа данных, приведенных в табл. 3.3, является вывод о периодическом изменении характера заполнения электронами внешних энергетических уровней, что и вызывает периодические изменения химических свойств элементов и их соединений.

Так, 2-й период состоит из следующих 8 элементов:



При переходе от лития к неону заряд ядра постепенно увеличивается (от $Z = 3$ до $Z = 10$), что вызывает увеличение сил притяжения электронов к ядру. В результате радиусы атомов R уменьшаются:

Элемент:	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
R , нм	0,136	0,101	0,086	0,077	0,074	0,072	0,071	0,070

Поэтому способность атомов отдавать электроны (типично металлические свойства), ярко выраженная у атомов лития, постепенно ослабевает при переходе от лития к фтору. Последний является уже типичным неметаллом, т. е. элементом, атомы которого способны присоединять электроны.

Начиная со следующего за неоном элемента — натрия ($Z = 11$), электронные структуры элементов повторяются. Поэтому внешние электронные конфигурации для элементов-аналогов могут быть представлены в общем виде:

- для лития и натрия — ns^1 (n — номер периода),
- для бериллия и магния — ns^2 ,
- для бора и алюминия — $ns^2 np^1$,
- для углерода и кремния — $ns^2 np^2$ и т. д.

В 4-м периоде появляются переходные элементы, которые принадлежат побочным подгруппам.

Элементы, принадлежащие одной и той же подгруппе, имеют идентичный характер расположения электронов на внешних электронных уровнях, а принадлежащие разным подгруппам одной и той же группы — сходный. Например, галогены (главная подгруппа VII группы) имеют идентичную электронную конфигурацию $ns^2 np^5$, а элементы побочной подгруппы — $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^5 ns^2$.

Сходство указанных элементов заключается в наличии у атомов как главной, так и побочной подгруппы 7 валентных электронов: $ns^2 np^5$ и $(n-1)d^5 ns^2$, но их расположение по подуровням существенно различается: все валентные электроны элементов главной подгруппы расположены на двух подуровнях одного уровня n , а элементов побочной — на двух подуровнях двух различных уровней $(n-1)$ и n .

Таким образом, наиболее важным выводом, следующим из сопоставления данных, приведенных в табл. 3.3, с периодической системой химических элементов Д. И. Менделеева, является вывод о строгой периодичности изменения электронных конфигураций атомов элементов в их естественном ряду, что отвечает периодичности изменения их свойств.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

3.1. Число электронов в атоме равно:

- 1) порядковому номеру элемента
- 2) массовому числу атома
- 3) номеру группы
- 4) общему числу протонов и нейтронов

3.2. Установите соответствие между химическим элементом и числом протонов, содержащихся в его атоме:

- | | |
|-------|-------|
| 1) Mg | А) 24 |
| 2) Ar | Б) 35 |
| 3) Cr | В) 18 |
| 4) Br | Г) 12 |

3.3. Установите соответствие между химическим элементом и числом нейтронов, содержащихся в его атоме:

- | | |
|---------------------|-------|
| 1) ^{37}Cl | А) 13 |
| 2) ^{17}O | Б) 16 |
| 3) ^{30}Si | В) 20 |
| 4) ^{25}Mg | Г) 9 |

3.4. Установите соответствие между химическим элементом и числом нейтронов, содержащихся в его атоме:

- | | |
|---------------------|-------|
| 1) ^{40}Ar | А) 8 |
| 2) ^{40}K | Б) 12 |
| 3) ^{22}Ne | В) 22 |
| 4) ^{15}N | Г) 21 |

3.5. Установите соответствие между химическим элементом и числом энергетических уровней в его атоме:

- | | |
|-------|------|
| 1) Fe | А) 2 |
| 2) Mg | Б) 5 |
| 3) Rb | В) 4 |
| 4) Be | Г) 3 |

3.6. В каком ряду химические элементы расположены в порядке возрастания числа энергетических уровней в атоме:

- | | |
|-----------------|-------------------|
| 1) Be, B, C, N | 2) Mg, Ca, Sr, Ba |
| 3) S, P, Si, Al | 4) Cs, Rb, K, Na |

3.7. Установите соответствие между энергетическим подуровнем в атоме и предельным числом электронов, находящихся на нем:

- | | |
|-----------------|-------|
| 1) p-подуровень | А) 14 |
| 2) s-подуровень | Б) 10 |
| 3) f-подуровень | В) 2 |
| 4) d-подуровень | Г) 6 |

3.8. Максимальное число электронов на третьем энергетическом уровне атома равно:

- | | |
|------|-------|
| 1) 3 | 2) 6 |
| 3) 8 | 4) 18 |

3.9. s-подуровень заполняется в атоме:

- | | |
|-----------|-------------|
| 1) хлора | 2) углерода |
| 3) натрия | 4) фосфора |

3.10. p-подуровень заполняется в атоме:

- | | |
|-------------|-----------|
| 1) магния | 2) натрия |
| 3) алюминия | 4) железа |

3.11. d-подуровень заполняется в атоме:

- | | |
|------------|------------|
| 1) калия | 2) кремния |
| 3) скандия | 4) серы |

3.12. f-подуровень заполняется в атоме:

- | | |
|----------|-----------|
| 1) цезия | 2) ниобия |
| 3) церия | 4) бария |

3.13. Установите соответствие химическим элементом и электронной конфигурацией атома:

- | | |
|-------|-------------------------------|
| 1) Na | А) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ |
| 2) Si | Б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ |
| 3) Al | В) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ |
| 4) Mg | Г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ |

3.14. Установите соответствие между химическим элементом и электронной конфигурацией атома:

- | | |
|------|-------------------------------|
| 1) P | А) $1s^2 2s^2 2p^5$ |
| 2) C | Б) $1s^2 2s^2 2p^1$ |
| 3) B | В) $1s^2 2s^2 2p^2$ |
| 4) F | Г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ |

3.15. Установите соответствие между химическим элементом и электронной конфигурацией атома:

- | | |
|-------|----------------------------|
| 1) V | А) $[\text{Kr}] 5s^1 4d^4$ |
| 2) Ti | Б) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$ |
| 3) Zr | В) $[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$ |
| 4) Nb | Г) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ |

3.16. Установите соответствие между порядковым номером элемента и электронной конфигурацией атома:

- | | |
|-------|----------------------------|
| 1) 13 | А) $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ |
| 2) 15 | Б) $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ |
| 3) 20 | В) $[\text{Kr}] 5s^1$ |
| 4) 37 | Г) $[\text{Ar}] 4s^2$ |

3.17. Установите соответствие между химическим элементом и числом свободных p-орбиталей в его атоме:

- | | |
|-------|------|
| 1) S | А) 3 |
| 2) Be | Б) 0 |
| 3) Al | В) 1 |
| 4) C | Г) 2 |

3.18. Установите соответствие между порядковым номером элемента и числом свободных d-орбиталей в его атоме:

- | | |
|-------|------|
| 1) 23 | А) 4 |
| 2) 24 | Б) 3 |
| 3) 39 | В) 2 |
| 4) 41 | Г) 1 |
| 5) 40 | Д) 0 |

3.19. Установите соответствие между химическим элементом и числом свободных f-орбиталей в его атоме:

- | | |
|-------|------|
| 1) Ce | A) 1 |
| 2) Nd | Б) 3 |
| 3) U | В) 2 |
| 4) Pu | Г) 5 |
| 5) Pm | Д) 4 |

3.20. Какой из атомов в основном состоянии содержит большее число неспаренных электронов?

- | | | |
|-------|------|------|
| 1) Li | 2) C | 5) F |
| 3) N | 4) O | |

3.21. Установите соответствие между элементом и числом неспаренных электронов в основном состоянии его атома:

- | | |
|-------|------|
| 1) Al | A) 3 |
| 2) S | Б) 1 |
| 3) P | В) 2 |
| 4) Ca | Г) 0 |

3.22. Установите соответствие между порядковым номером элемента и числом неспаренных d-электронов в основном состоянии его атома:

- | | |
|-------|------|
| 1) 30 | A) 5 |
| 2) 28 | Б) 4 |
| 3) 42 | В) 3 |
| 4) 44 | Г) 2 |
| 5) 26 | Д) 0 |

3.23. Число неспаренных электронов в ионе Co^{3+} равно:

- | | |
|------|------|
| 1) 1 | 2) 2 |
| 3) 3 | 4) 4 |

3.24. Число элементов, у которых электронные конфигурации соответствуют основному состоянию атома, равно:

O: $1s^2 2p^6$;
B: $1s^2 2s^1 2p^2$;
Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;
C: $1s^2 2s^1 2p^3$,

- | | |
|------|------|
| 1) 1 | 2) 2 |
| 3) 3 | 4) 4 |

3.25. В максимально возбужденном состоянии число заполненных d-орбиталей в атоме хлора равно:

- | | |
|------|------|
| 1) 0 | 2) 1 |
| 3) 2 | 4) 3 |

3.26. Число энергетических уровней и число валентных электронов соответственно равны:

а) в атоме мышьяка:

- | | |
|----------|----------|
| 1) 4 и 6 | 2) 2 и 5 |
| 3) 3 и 7 | 4) 4 и 5 |

б) в атоме марганца:

- | | |
|----------|----------|
| 1) 3 и 5 | 2) 4 и 7 |
| 3) 2 и 6 | 4) 3 и 6 |

в) в атоме стронция:

- | | |
|----------|----------|
| 1) 4 и 6 | 2) 3 и 3 |
| 3) 2 и 5 | 4) 5 и 2 |

3.27. Установите соответствие между химическим элементом и конфигурацией внешних электронов в его атоме:

- | | |
|----|-----------------------------------|
| Ce | А) $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^5ns^2$ |
| As | Б) ns^2np^5 |
| Ge | В) ns^2np^3 |
| Ti | Г) $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^2ns^2$ |
| Mn | Д) ns^2np^2 |
| Sb | Е) $(n-2)f^2(n-1)s^2(n-1)p^6ns^2$ |

3.28. В атоме хлора валентными являются орбитали:

- | | |
|----------------|-------------------|
| 1) только 3p | 2) только 3s и 3p |
| 3) 2p, 3s и 3p | 4) 3s, 3p и 3d |

3.29. Установите соответствие между химическим элементом и конфигурацией валентных электронов в его атоме:

- | | |
|-------|------------------|
| 1) Co | А) $6s^26p^2$ |
| 2) N | Б) $3d^{10}4s^1$ |
| 3) Cu | В) $3s^23p^5$ |
| 4) Cl | Г) $3d^74s^2$ |
| 5) Pb | Д) $2s^22p^3$ |

3.30. Число нейтронов у атома элемента с конфигурацией валентных электронов $3d^54s^1$ равно:

- | | |
|-------|-------|
| 1) 27 | 2) 28 |
| 3) 30 | 4) 31 |

3.31. Установите соответствие между формулой частицы и ее электронной конфигурацией:

- | | |
|-------------|---------------------------|
| 1) N^{+5} | А) $1s^22s^22p^6$ |
| 2) Cl | Б) $1s^22s^22p^63s^2$ |
| 3) S^{+6} | В) $1s^22s^22p^63s^23p^5$ |
| 4) P^{+3} | Г) $1s^2$ |

3.32. Установите соответствие между формулой частицы и числом протонов и электронов, содержащихся в ней:

- | | |
|------------------------|------------|
| 1) ClO_4^- | А) 57 и 59 |
| 2) CrO_4^{2-} | Б) 49 и 50 |
| 3) MnO_4^- | В) 48 и 50 |
| 4) SO_4^{2-} | Г) 56 и 58 |

3.33. Установите соответствие между формулой частицы и ее электронной конфигурацией:

- | | |
|--------------------|-------------------------------|
| 1) P^{1+} | А) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ |
| 2) P^{5+} | Б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ |
| 3) S^{2-} | В) $1s^2 2s^2 2p^6$ |
| 4) S^{4+} | Г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ |

3.34. Какая из частиц имеет электронную конфигурацию атома аргона?

- | | |
|--------------------|------------------|
| 1) S^{2-} | 2) Cl |
| 3) K | 4) Na^+ |

3.35. Электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$ катиона и аниона имеет молекула:

- | | |
|-----------------|------------------|
| 1) BeO | 2) LiF |
| 3) MgO | 4) NaCl |

3.36. Электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ катиона и аниона имеет молекула:

- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1) MgS | 2) CaS |
| 3) KBr | 4) CaO |

3.37. Электронные конфигурации катиона $1s^2$ и аниона $1s^2 2s^2 2p^6$ имеет молекула:

- | | |
|------------------|-----------------|
| 1) LiCl | 2) BeO |
| 3) NaF | 4) MgO |

3.38. В ряду химических элементов Li , Na , K , Rb , Cs металлические свойства:

- | | |
|----------------------------|------------------|
| 1) возрастают | 2) убывают |
| 3) изменяются периодически | 4) не изменяются |

3.39. В ряду химических элементов Si, Ge, Sn, Pb неметаллические свойства:

- 1) возрастают 2) убывают
3) изменяются периодически 4) не изменяются

3.40. В ряду химических элементов Вe, В, С, N

- 1) возрастают атомные радиусы
- 2) увеличивается число энергетических уровней в атоме
- 3) увеличивается число протонов в атоме
- 4) уменьшается число валентных электронов

3.41. В каком ряду химические элементы расположены в порядке возрастания атомного радиуса:

- 1) Be, B, C, N
2) Rb, K, Na, Li
3) O, S, Se, Te
4) Mg, Al, Si, P

3.42. В каком ряду химические элементы расположены в порядке возрастания высшей степени окисления их атомов:

- 1) Si, P, S, Cl 2) Cs, Rb, K, Na
3) F, O, N, C 4) Ba, Sr, Ca, Mg

3.43. В каком ряду химические элементы расположены в порядке возрастания низшей степени окисления их атомов:

- 1) C, N, O, F
2) I, Br, Cl, F
3) Cl, S, P, Si
4) Na, K, Rb, Cs

3.44. Какая из конфигураций валентных электронов описывает атом элемента с наиболее выраженными металлическими свойствами?

- 1) $3s^2 3p^2$ 2) $4s^2$ 3) $3s^2 3p^6$ 4) $3d^6 4s^1$

3.45. Какая из конфигураций валентных электронов описывает атом элемента, являющегося наиболее сильным окислителем?

- 1) $2s^2 2p^5$ 2) $3s^2 3p^5$ 3) $4s^2 4p^5$ 4) $5s^2 5p^5$

3.46. Какая из конфигураций валентных электронов соответствует иону с наиболее выраженными восстановительными свойствами?

- 1) $2s^2 2p^6$ 2) $3s^2 3p^6$ 3) $4s^2 4p^6$ 4) $5s^2 5p^6$

3.47. 3-47 Какая из конфигураций валентных электронов описывает атом элемента, образующего высший оксид состава RO_2 ?

- 1) ns^2np^5 2) ns^2np^4 3) ns^2np^3 4) ns^2np^2

ОТВЕТЫ К ТЕСТАМ ГЛАВЫ 3

3.1. 1	3.11. 3	3.21. БВАГ	3.31. ГВАБ	3.41. 3
3.2. ГВАБ	3.12. 3	3.22. ДГАВБ	3.32. БГАВ	3.42. 1
3.3. ВГБА	3.13. БАГВ	3.23. 4	3.33. ГВАБ	3.43. 3
3.4. ВГБА	3.14. ГВБА	3.24. 1	3.34. 1	3.44. 4
3.5. ВГБА	3.15. БГВА	3.25. 4	3.35. 3	3.45. 1
3.6. 2	3.16. БАГВ	3.26. а) 4 б) 2 в) 4	3.36. 2	3.46. 4
3.7. ГВАБ	3.17. БАГВ	3.27. ЕВДГАВ	3.37. 2	3.47. 4
3.8. 4	3.18. ВДАГБ	3.28. 4	3.38. 1	
3.9. 3	3.19. ГЕДАВ	3.29. ГДБВА	3.39. 2	
3.10. 3	3.20. 3	3.30. 2	3.40. 3	

ГЛАВА 4

Растворы

Наиболее распространенными физико-химическими системами являются *растворы*, среди которых заметно выделяются *истинные растворы*. Самая характерная особенность истинного раствора состоит в том, что *растворенное вещество* находится в нем в виде атомов, молекул или ионов, равномерно окруженных атомами, молекулами или ионами *растворителя*. Иначе говоря, истинные растворы однофазны, т. е. в них отсутствует граница раздела между растворителем и растворенным веществом.

Растворы могут существовать в любом из агрегатных состояний: газообразном, жидком и твердом. Например, воздух можно рассматривать как раствор кислорода и других газов (углекислый газ, благородные газы) в азоте. Морская вода — это водный раствор различных солей в воде. Металлические сплавы — *твердые растворы* одних металлов в других.

Итак, любой раствор состоит, как минимум, из двух индивидуальных веществ, одно из которых считают растворителем, а другое — растворенным веществом. Однако такое деление очень условно, а для веществ, смешивающихся в любых соотношениях (например, вода — серная кислота, серебро — золото), лишено смысла.

Способность к образованию растворов выражена в различной степени у различных индивидуальных веществ. Одни вещества способны растворяться друг в друге неограниченно (вода — спирт), другие — лишь в ограниченных количествах (подавляющее большинство солей, кислот и оснований в воде).

Растворимость веществ существенно зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления. Различная растворимость веществ тесно связана с характером взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества.

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре уже больше не растворяется, т. е. раствор, находящийся в равновесии с растворенным веществом, называется *насыщенным*, а раствор, в котором еще можно растворить некоторое количество данного вещества, — *ненасыщенным*. Для подавляющего большинства растворов растворимость растворенных

веществ в воде увеличивается с повышением температуры. Если раствор, насыщенный при нагревании, осторожно охладить до комнатной температуры так, чтобы растворенное вещество не выделилось в виде отдельной фазы, то образуется *пересыщенный раствор*. Таким образом, пересыщенным называется раствор, в котором при данной температуре содержится большее количество растворенного вещества, чем в насыщенном растворе. Пересыщенный раствор нестабилен (часто также встречается термин «метастабилен»), и при изменении условий (например, энергичное встряхивание раствора «соль — вода» или внесение в него кристаллика той же соли — затравки для кристаллизации) образуется насыщенный раствор и выпадают кристаллы соли, находящейся в пересыщенном растворе в избытке.

Для различных практических расчетов в химии широко используются внесистемные единицы, характеризующие концентрацию раствора, — массовая и молярная доли.

Массовой долей ω растворенного вещества называется отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})}. \quad (4.1)$$

Массовая доля в этом случае выражается в долях единицы. Однако в подавляющем большинстве случаев при решении задач массовая доля выражается в процентах (% по массе или в мас. %). Тогда для расчетов используют соотношение:

$$\omega = \frac{m(\text{в-ва}) \cdot 100}{m(\text{р-ра})}. \quad (4.2)$$

Например, для сплава Вуда, содержащего 4 мас. ч. Вi, 2 мас. ч. Рb, 1 мас. ч. Sn и 1 мас. ч. Cd, массовая доля компонентов твердого раствора соответственно равна 0,50 : 0,25 : 0,125 : 0,125 (4 : 8; 2 : 8; 1 : 8; 1 : 8).

Молярная доля x_i — отношение числа молей данного вещества в растворе к общему числу молей веществ, образующих раствор (в общем случае число компонентов раствора $i \geq 2$):

$$x_i = \frac{v_i}{\sum v_i}, \quad (4.3)$$

где v_i — число молей i -компонента, $\sum v_i$ — общее число молей.

Например, для сплава Вуда, массовое содержание компонентов в котором приведено выше, можно показать, что на 1,00 моль Вi приходится 0,505 моль Рb, 0,440 моль Sn и 0,467 моль Cd, при этом молярные доли компонентов будут соответственно равны: 0,4146; 0,2094; 0,1824 и 0,1936 ($\sum v_i = 2,412$ моль).

Необходимо также напомнить еще об одной внесистемной величине, широко применяемой при практических расчетах, — растворимости.

Растворимость вещества показывает сколько безводного вещества в граммах может раствориться в 100 г растворителя (или, реже, сколько безводного вещества в граммах может раствориться в 1,0 л растворителя). Единицами растворимости являются грамм вещества на 100 г растворителя или грамм вещества на литр растворителя (г/л).

Важной системной величиной (в системе СИ), количественно характеризующей концентрацию раствора, является *молярная концентрация* — число молей растворенного вещества в 1,0 л раствора.

$$c_M = \frac{v_i}{V(p-pa)}. \quad (4.4)$$

Например, раствор, содержащий 49,0 г серной кислоты в 1,0 л, имеет концентрацию 0,5 моль/л, т. к. молярная масса кислоты равна 98,0 г/моль, а раствор, содержащий 40,0 г гидроксида натрия в 0,5 л, имеет концентрацию 2,0 моль/л, т. к. молярная масса щелочи равна 40,0 г/моль.

4.1. Алгоритмы расчетов количественных характеристик растворов солей, кислот и оснований

Задачи этого типа являются, по-видимому, простейшими среди задач четвертого раздела. Действительно, все расчеты, проводимые при их решении, основаны на формуле (4.2):

$$\omega = \frac{m(v-va) \cdot 100}{m(p-pa)}$$

и формуле (4.4):

$$c_M = \frac{v_i}{V(p-pa)}.$$

Из формул видно, что для определения любого из параметров раствора [ω , $m(\text{вещества})$ или $m(\text{раствора})$ — формула (4.2); c_M , $v_i(\text{вещества})$ или $V(\text{раствора})$ — формула (4.4)] необходимо задать два других его параметра. Таким образом, может существовать три подтипа задач, решаемых с использованием уравнения (4.2), и три подтипа задач, решаемых с использованием уравнения (4.4). Однако реально на каждую из формул подтипов задач оказывается несколько больше — вместо массы раствора в тексте задачи могут быть даны:


- либо масса растворителя, необходимая для получения раствора [напомним, что $m(\text{раствора}) = m(\text{вещества}) + m(\text{растворителя})$];
- либо объем и плотность полученного раствора.

Таблица 4.1

	$m(\text{вещества})$	$m(\text{р-ля})$	$m(\text{р-ра})$	ω	Вариант
1	m_1	m_2	–	x	1а
	m_1	–	$m(\text{р-ра})$	x	1б
	m_1		$V(\text{р-ра}),$ $\rho(\text{р-ра})$	x	1в
2	m_1	x	–	ω	2а
	m_1	–	x	ω	2б
3	x	m_2	–	ω	3а
	x	–	$m(\text{р-ра})$	ω	3б
	x	–	$V(\text{р-ра}),$ $\rho(\text{р-ра})$	ω	3в

Все возможные варианты задач, решаемые с использованием уравнения (4.2), в виде заданных и неизвестных величин приведены в табл. 4.1.

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

 **Пример 4-1.** В какой массе воды следует растворить 11,7 г хлористого натрия, чтобы получить раствор NaCl с массовой долей 7,5 %?

Решение. Исходя из условий задачи и обозначив искомую величину (массу воды) через x , можно записать:

$$\omega = \frac{m(\text{в-ва}) \cdot 100}{m(\text{р-ра})} = 1170 / (11,7 + x) = 7,5.$$

Решение полученного соотношения дает $x = 144,3$ г.

Ответ: 144,3 г воды.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.1. В какой массе воды следует растворить 5,6 л йодоводорода (н. у.), чтобы получить раствор HI с массовой долей 8 %?

4.2. Какой объем хлора и водорода (н. у.) потребуется для получения 200 г соляной кислоты с массовой долей, равной 18,25 %?

4.3. Сколько молекул серного ангидрида и воды потребуется, чтобы приготовить 200 г раствора серной кислоты с массовой долей 12,25 %?

4.4. В какой массе воды следует растворить 0,5 моль серного ангидрида, чтобы получить раствор серной кислоты с массовой долей 10 %?

Таблица 4.2

	$m(\text{вещества})$	$m(\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{p-ра})$	c_M	Вариант
4	m_1	M_2	—	x	4а
	m_1	—	$m(\text{p-ра})$	x	4б
5	m_1	x	—	c_M	5а
	m_1	—	x	c_M	5б
6	x	M_2	—	c_M	6а
	x	—	$m(\text{p-ра})$	c_M	6б

4.5. 2,24 л (н. у.) оксида азота (IV) растворили в 94,6 г воды в присутствии кислорода. Найдите массовую долю кислоты в полученном растворе.

4.6. Какие объемы (н. у.) оксида азота (IV), кислорода и воды должны прореагировать, чтобы получить 1 моль азотной кислоты?

Среди задач, предложенных для самостоятельного решения (№ 4.1–4.6), естественно, приведены далеко не все варианты (см. крайнюю правую колонку в табл. 4.1), представляющие те или иные комбинации заданных и неизвестных параметров растворов. Авторы рекомендуют читателям определить варианты приведенных задач, составить задачи на все не приведенные варианты и решить их.

Теперь перейдем к задачам, в которых концентрация раствора задается величиной c_M — молярной концентрацией.

Рассуждения, аналогичные тем, которые привели нас к табл. 4.1, приводят и к табл. 4.2. В этой таблице приведены все возможные варианты задач, решаемых с использованием уравнения (4.4), в виде определенной комбинации заданных и неизвестных величин.

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

○ **Пример 4-2.** 50,0 г серной кислоты (49,0 %) растворили в воде, и объем раствора довели до 500,0 мл. Определите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Определим количество вещества в исходном растворе:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ г} \cdot 0,49 = 24,5 \text{ г},$$

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 24,5 \text{ г} / 98,0 \text{ г/моль} = 0,25 \text{ моль}.$$

Теперь для раствора, полученного после разбавления, можно записать следующую пропорцию:

$$\begin{aligned} 500 \text{ мл} &— 0,25 \text{ моль} \\ 1000 \text{ мл} &— c_M, \end{aligned}$$

решение которой позволяет определить искомую величину — $c_M = 0,5 \text{ М}$.

Ответ: 0,5 М.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.7. Определите массовую долю HCl в растворе соляной кислоты ($c_m = 8,0 \text{ M}$), плотность которого $\rho = 1,23 \text{ г/мл}$.

4.8. Определите молярную концентрацию 47,7 % раствора фосфорной кислоты, плотность которого $\rho = 1,315 \text{ г/мл}$.

4.9. Определите молярную концентрацию 49,0 % раствора серной кислоты, плотность которого $\rho = 1,385 \text{ г/мл}$.

4.10. 10 г гидроксида натрия растворили в воде, и объем раствора довели до 333,3 мл. Определите молярную концентрацию полученного раствора.

4.11. Для нейтрализации 40 мл 0,2 М раствора соляной кислоты потребовалось 32 мл раствора гидроксида калия. Рассчитайте молярную концентрацию раствора щелочи.

Среди задач, предложенных для самостоятельного решения (№ 4.7–4.11), естественно, приведены далеко не все варианты (см. крайнюю правую колонку в табл. 4.2), представляющие те или иные комбинации заданных и неизвестных параметров растворов. Авторы рекомендуют читателям определить варианты приведенных задач, составить задачи на все не приведенные варианты и решить их.

4.2. Алгоритмы расчетов количественных характеристик растворов веществ, образующих кристаллогидраты

Задачи, посвященные расчетам количественных характеристик растворов веществ, образующих кристаллогидраты, также решаются с использованием уравнения (4.2). Необходимо только подчеркнуть, что масса растворенного в растворе вещества и масса кристаллогидрата связаны между собой простым соотношением:

$$m(\text{вещества}) = \alpha \cdot m(\text{кристаллогидрата}),$$

где α — массовая доля соли в кристаллогидрате, которую легко можно оценить по формуле:

$$\alpha = M(\text{вещества}) / M(\text{кристаллогидрата}).$$

Все возможные варианты задач приведены в виде заданных и неизвестных величин в табл. 4.3 и табл. 4.4.

Таблица 4.3

	m(крист)	m(H ₂ O)	M(p-ра)	ω	Вариант
7	m ₁	m ₂	–	x	7a
	m ₁	–	M(p-ра)	x	7б
8	m ₁	x	–	ω	8a
	m ₁	–	x	ω	8б
9	x	m ₂	–	ω	9a
	x	–	M(p-ра)	ω	9б

Таблица 4.4

	m(крист)	m(H ₂ O)	M(p-ра)	c _М	Вариант
10	m ₁	m ₂	–	x	10a
	m ₁	–	M(p-ра)	x	10б
11	m ₁	x	–	c _М	11a
	m ₁	–	x	c _М	11б
12	x	m ₂	–	c _М	12a
	x	–	M(p-ра)	c _М	12б

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

⬡ **Пример 4-3.** Определите массовую долю и молярную концентрацию сульфата меди в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса в 750 г воды. Плотность полученного раствора ρ равна 1,04 г / мл.

Решение. Определим вначале массовую долю сульфата меди в кристаллогидрате:

$$\alpha = M(\text{вещества}) / M(\text{кристаллогидрата}) = 160 \text{ г} / 250 \text{ г} = 0,64.$$

Теперь запишем выражение для массовой доли сульфата меди в растворе:

$$\omega = (0,64 \cdot 50 \text{ г} \cdot 100) / (50 \text{ г} + 750 \text{ г}) = 3200 / 800 = 4,0 \, \%.$$

Определим объем раствора: $V = 800 \text{ г} / (1,04 \text{ г/мл}) = 769,23 \text{ мл}$, и число молей сульфата меди, находящееся в растворе: $\nu = (0,64 \cdot 50 \text{ г}) / (160 \text{ г/моль}) = 0,2 \text{ моль}$. Это позволяет составить следующую пропорцию:

$$\begin{array}{l} 769,23 \text{ мл раствора} \text{ — } 0,2 \text{ моль сульфата меди} \\ 1000,0 \text{ мл} \text{ — } c_{\text{М}} \end{array}$$

Решая эту пропорцию, получаем $c_{\text{М}} = 0,26 \text{ М}$.

Ответ: 4,0 %; $c_{\text{М}} = 0,26 \text{ М}$.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.12. Определите массу воды, в которой необходимо растворить 25 г медного купороса для получения 4 % раствора сульфата меди. Какова молярная концентрация сульфата меди в этом растворе, если его плотность ρ равна 1,04 г/мл?

4.13. Определите массу медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который нужно растворить в 375 г воды, чтобы получить 4 % раствор сульфата меди.

4.14. Определите массу воды и медного купороса, необходимых для приготовления 800 г 4 % раствора сульфата меди. Какова молярная концентрация сульфата меди в этом растворе, если его плотность ρ равна 1,051 г/мл?

4.15. Определите массовую долю раствора, полученного при растворении 60 г медного купороса в 870 г 2 % раствора сульфата меди. Какова молярная концентрация сульфата меди в полученном растворе, если его плотность ρ равна 1,062 г/мл?

4.16. Найдите массу раствора с массовой долей карбоната натрия 5 % и массу кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которые потребуются для приготовления 200 г 10 % раствора карбоната натрия.

4.17. Какую массу кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ необходимо прибавить к 250 мл раствора с массовой долей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 8 % (плотность 1,07 г/мл), чтобы получить 20 % раствор нитрата меди (плотность $\rho = 1,19$ г/мл)? Какова молярная концентрация полученного раствора?

4.18. В каком объеме раствора с массовой долей сульфата железа (II) 10 % (плотность 1,10 г/мл) надо растворить 27,8 г кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 15 % раствор FeSO_4 (плотность 1,156 г/мл)? Какова молярная концентрация FeSO_4 ?

4.19. При растворении 14 г неизвестного металла в разбавленной серной кислоте выделяется 5,6 л водорода и образуется соль MeSO_4 , из которой можно получить 69,5 г кристаллогидрата. Определите его формулу.

4.20. В результате реакции между металлической медью и концентрированной серной кислотой получили 75 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Какие массы меди и серной кислоты потребовались для этого, если медь перешла в продукт практически полностью, а серная кислота была использована лишь на 95 %?

Среди задач, предложенных для самостоятельного решения (4.12–4.20), естественно, приведены далеко не все варианты (см. крайнюю правую колонку в табл. 4.3 и табл. 4.4), представляющие те или иные комбинации заданных и неизвестных параметров растворов. Авторы рекомендуют читателям определить варианты приведенных задач, составить задачи на все не приведенные варианты и решить их.

4.3. Основные алгоритмы расчетов, проводимых на основании уравнений химических реакций, протекающих с избытком (недостатком) одного из компонентов

Рассмотрим один из важнейших алгоритмов расчетов, проводимых на основании уравнений химических реакций и учитывающих, что один из компонентов химического взаимодействия взят с избытком (недостатком) по сравнению со стехиометрическим соотношением.

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

☞ **Пример 4-4.** К 159 мл 10,0 % раствора CaCl_2 ($\rho = 1,05$ г/мл) добавлено 47 мл 25,0 % Na_2CO_3 ($\rho = 1,08$ г/мл). Определить массовую долю и молярную концентрацию соединений, содержащихся в растворе после завершения реакции, если плотность конечного раствора $\rho = 1,029$ г/мл.

Решение. Определим массу растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 :

$$m(\text{р-ра } \text{CaCl}_2) = 159 \text{ мл} \cdot 1,05 \text{ г/мл} = 167,0 \text{ г},$$

$$m(\text{р-ра } \text{Na}_2\text{CO}_3) = 47 \text{ мл} \cdot 1,08 \text{ г/мл} = 50,76 \text{ г},$$

а также массу солей, содержащихся в этих растворах:

$$m(\text{CaCl}_2) = 167,0 \text{ г} \cdot 0,10 = 16,7 \text{ г},$$

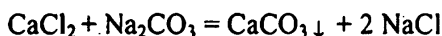
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50,76 \text{ г} \cdot 0,25 = 12,7 \text{ г}.$$

Вычислим количества веществ, содержащихся в соответствующих массах солей, учитывая, что их молярные массы равны $M(\text{CaCl}_2) = 111$ г/моль и $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль:

$$v(\text{CaCl}_2) = 16,7 \text{ г} / 111 \text{ г/моль} = 0,15 \text{ моль},$$

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 12,7 \text{ г} / 106 \text{ г/моль} = 0,12 \text{ моль}.$$

Теперь запишем уравнение реакции взаимодействия между CaCl_2 и Na_2CO_3 , отметив при этом непосредственно под каждым из веществ их начальное и конечное содержание в системе (в молях):



«О»	0,15	0,12	0	0
«к»	0,03	0	0,12	0,24

Анализ начального состояния системы (первая строка под уравнением реакции, индекс «О») показывает, что в избытке взят CaCl_2 (0,15 моля > 0,12 моля) и, следовательно, он остается в растворе после завершения реакции (в количестве 0,03 моля; вторая строка под уравнением реакции, индекс «к»). В растворе после завершения реакции также останется NaCl (0,24 моля). В то же время CaCO_3 , выпадающий в осадок, выделяется из раствора (0,12 моля). Поэтому масса раствора $m(\text{р-ра})$, обра-

зующегося после завершения реакции, равна сумме масс двух исходных растворов без массы образовавшегося CaCO_3 :

$$\begin{aligned} m(\text{p-ра}) &= m(\text{p-ра CaCl}_2) + m(\text{p-ра Na}_2\text{CO}_3) - m(\text{CaCO}_3) = \\ &= m(\text{p-ра CaCl}_2) + m(\text{p-ра Na}_2\text{CO}_3) - n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3) = \\ &= 167,0 \text{ г} + 50,76 \text{ г} - 0,12 \text{ моль} \cdot 100 \text{ г/моль} = 205,76 \text{ г}. \end{aligned}$$

Этот раствор занимает объем:

$$V(\text{p-ра}) = m(\text{p-ра}) / \rho(\text{p-ра}) = 205,76 \text{ г} / 1,029 \text{ г/мл} = 200,0 \text{ мл} = 0,2 \text{ л}.$$

Тогда массовые доли CaCl_2 и NaCl могут быть найдены по известным формулам:

$$\begin{aligned} \omega(\text{CaCl}_2) &= \frac{m(\text{CaCl}_2) \cdot 100}{m(\text{p-ра})} = \frac{v(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{CaCl}_2) \cdot 100}{m(\text{p-ра})} = \\ &= \frac{0,03 \cdot 111 \cdot 100}{205,76} = 1,62 \%, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega(\text{NaCl}) &= \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 100}{m(\text{p-ра})} = \frac{v(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot 100}{m(\text{p-ра})} = \\ &= \frac{0,24 \cdot 58,5 \cdot 100}{205,76} = 6,82 \%. \end{aligned}$$

Молярные же концентрации $c_{\text{M}}(\text{CaCl}_2)$ и $c_{\text{M}}(\text{NaCl})$ будут соответственно равны:

$$c_{\text{M}}(\text{CaCl}_2) = n(\text{CaCl}_2) / V(\text{p-ра}) = 0,03 \text{ моль} / 0,2 \text{ л} = 0,15 \text{ моль/л},$$

$$c_{\text{M}}(\text{NaCl}) = n(\text{NaCl}) / V(\text{p-ра}) = 0,24 \text{ моль} / 0,2 \text{ л} = 1,2 \text{ моль/л}.$$

Ответ: Массовые доли CaCl_2 и NaCl , оставшихся в растворе после реакции, равны 1,62 % и 6,82 % соответственно; их молярные концентрации равны $c_{\text{M}}(\text{CaCl}_2) = 0,15 \text{ моль/л}$ и $c_{\text{M}}(\text{NaCl}) = 1,2 \text{ моль/л}$.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.21. К 104,0 г 10,0 % раствора BaCl_2 добавили 91,6 мл 10,0 % H_2SO_4 (плотность $\rho = 1,07 \text{ г/мл}$). Определить массовую долю и молярную концентрацию соединений, содержащихся в растворе после завершения реакции, если плотность конечного раствора $\rho = 1,01 \text{ г/мл}$.

4.22. К 100,0 г 17,0 % раствора AgNO_3 добавили 100,0 г 5,5 М раствора HCl (плотность $\rho = 1,10 \text{ г/мл}$). Определить массовую долю и молярную концентрацию соединений, содержащихся в растворе после завершения реакции, если плотность конечного раствора $\rho = 1,02 \text{ г/мл}$.

4.23. К 200,0 г 0,45 М раствора BaCl_2 (плотность $\rho = 1,125 \text{ г/мл}$) добавили 20,0 г 1,1 М раствора Na_2SO_4 (плотность $\rho = 1,10 \text{ г/мл}$). Определить массовую долю и молярную концентрацию соединений, содержащихся в растворе после завершения реакции, если плотность конечного раствора $\rho = 1,025 \text{ г/мл}$.

4.24. Определите массу перманганата калия и объем раствора HCl с массовой долей 34 % (плотность $\rho = 1,17$ г/мл), если полученный при реакции между ними хлор окислил 28 г металлического железа до степени окисления III.

4.25. В закрытом сосуде емкостью 11,2 л, наполненного хлором при н. у., сгорело 4,6 г натрия. Найдите концентрацию газа (моль/л) в сосуде после реакции, а также отношение давлений газа до и после реакции, после того как газ приведен к прежней температуре. Объемом твердого вещества можно пренебречь.

4.26. При добавлении каких из перечисленных ниже растворов к 220 г раствора нитрата серебра с массовой долей 1,7 % массы осадков будут одинаковы: а) 7,3 г раствора HCl с массовой долей 2 %; б) 73 г такого же раствора; в) 100 г раствора хлорида натрия с массовой долей 10 %; г) 20 г такого же раствора; д) 10 мл раствора хлорида калия с концентрацией 0,1 моль/л; е) 100 мл такого же раствора?

4.27. В двух стаканах находится по 100 г раствора HCl с массовой долей 4 %. В один стакан добавили 5 г магния, в другой — 5 г цинка. Насколько будет различаться масса содержимого двух стаканов после завершения реакции? Какова массовая доля солей в полученных растворах?

4.28. В двух стаканах находится по 100 г раствора с массовой долей HCl 25 %. В один стакан добавили 10 г карбоната кальция, в другой — 8,4 г карбоната магния. Как будет различаться масса содержимого двух стаканов после завершения реакции? Какова массовая доля солей в полученных растворах?

4.29. При поглощении оксида азота (IV) в отсутствии кислорода избытком раствора KOH образовалось 40,4 г нитрата калия. Какое еще вещество образовалось и какова его масса?

4.30. При растворении оксида азота (IV) в воде в присутствии кислорода образовалась кислота, для нейтрализации которой потребовалось 3,2 г гидроксида натрия. Установите объем (н. у.) оксида азота (IV).

4.31. Для окисления 8,96 л (н. у.) аммиака в присутствии катализатора использовали кислород, полученный разложением бертолетовой соли KClO_3 . Продукт окислили далее кислородом воздуха, а затем растворили в 74,8 мл воды, также в присутствии кислорода. Какая потребовалась масса бертолетовой соли? Чему равна массовая доля конечного продукта в растворе?

Рассмотрим еще один вариант задач на «избыток—недостаток».

☞ **Пример 4-5.** Сколько $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 159,0 мл 10,0 % раствора CaCl_2 (плотность $\rho = 1,05$ г/мл), чтобы получить: 1) раствор с массовым содержанием хлорида кальция $\omega(\text{CaCl}_2) = 5,0$ %; 2) раствор с массовым содержанием хлорида натрия $\omega(\text{NaCl}) = 5,0$ %; 3) раствор с массовым содержанием карбоната натрия $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,0$ %?

Решение. Эта задача также относится к так называемым задачам на «избыток—недостаток». Однако отличие таких задач от задач «классического» типа заключается в неопределенности используемого количества одного из исходных компонентов реакции. Поэтому такие задачи требуют специфического подхода, который и рассмотрен ниже.

Сначала рассмотрим первое из условий задачи.

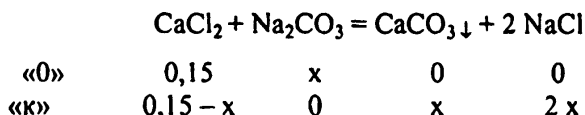
Для этого определим исходные величины, характеризующие раствор хлорида кальция:

$$m(\text{p-ра CaCl}_2) = 159 \text{ мл} \cdot 1,05 \text{ г/мл} = 167,0 \text{ г},$$

$$m(\text{CaCl}_2) = 167,0 \text{ г} \cdot 0,10 = 16,7 \text{ г},$$

$$v(\text{CaCl}_2) = 16,7 \text{ г} / 111 \text{ г/моль} = 0,15 \text{ моль}.$$

Теперь запишем уравнение реакции взаимодействия между CaCl_2 и Na_2CO_3 , отмечая, как обычно, при решении задач на «избыток—недостаток» непосредственно под каждым из веществ их начальное и конечное содержание в системе (в молях). При этом искомую по условию задачи величину — количество введенного в систему кристаллогидрата — десятиводного карбоната натрия $n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$, а, следовательно, и количество карбоната натрия в растворе $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ обозначим через x . Тогда:



Очевидно, что условие (1): $\omega(\text{CaCl}_2) = 5,0 \%$, сформулированное для конечного раствора, свидетельствует о существовании в исходном растворе избытка CaCl_2 ($0,15 \text{ моль} > x \text{ моль}$). Это позволяет следующим образом оценить количества веществ в конечном растворе (вторая строка под реакцией, индекс «к»). Исходя из этого, можно записать:

$$\omega(\text{CaCl}_2) = 5,0 \% = \frac{v(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{CaCl}_2) \cdot 100}{m(\text{p-ра})}.$$

В последнем выражении масса всего раствора может быть представлена соотношением:

$$\begin{aligned} m(\text{p-ра}) &= m(\text{p-ра CaCl}_2) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - m(\text{CaCO}_3) = \\ &= m(\text{p-ра CaCl}_2) + x \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - x \cdot M(\text{CaCO}_3) = \\ &= m(\text{p-ра CaCl}_2) + x \cdot \{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - M(\text{CaCO}_3)\} = \\ &= 167 \text{ г} + x \cdot (286 - 100) \text{ г} = (167 + 186 \cdot x) \text{ г}. \end{aligned}$$

И окончательно получаем:

$$\frac{(0,15 - x) \times 111 \times 100}{167 + 186x} = 5 \text{ или}$$

$$x = 0,069 \text{ моля и } m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 19,7 \text{ г}.$$

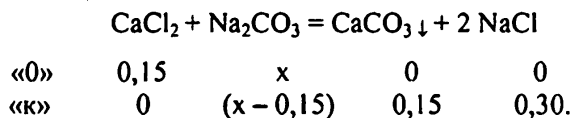
Аналогично решается задача и при условиях (2) и (3).

Для условия (2) можно записать:

$$\omega(\text{NaCl}) = 5,0 \% = \frac{v(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot 100}{m(\text{p-ра})} = \frac{2x \cdot 55,85 \cdot 100}{167 + 186x} \quad \text{или}$$

$$x = 0,0815 \text{ моля и } m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 23,3 \text{ г.}$$

Очевидно, что условие (3) будет выполняться только в том случае, когда $x \text{ моль} > 0,15 \text{ моль}$. Тогда, записав уравнение реакции взаимодействия между CaCl_2 и Na_2CO_3 , можно оценить конечное количество веществ в системе (в молях) следующим образом:



Для данного случая масса конечного раствора равна:

$$\begin{aligned} m(\text{p-ра}) &= m(\text{p-ра CaCl}_2) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - m(\text{CaCO}_3) = \\ &= m(\text{p-ра CaCl}_2) + x \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - 0,15 \cdot M(\text{CaCO}_3) = \\ &= 167 \text{ г} + 286 \cdot x \text{ г} - 15 \text{ г} = (152 + 286 \cdot x) \text{ г.} \end{aligned}$$

Проведенные оценки позволяют получить:

$$\begin{aligned} \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= 5,0 \% = \\ &= \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100}{m(\text{p-ра})} = \frac{v(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100}{m(\text{p-ра})} = \frac{(0,15 - x) \cdot 106 \cdot 100}{152 + 286x} \\ &\quad \text{или } x = 0,256 \text{ моля и } m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 73,3 \text{ г.} \end{aligned}$$

Интересно отметить, что для случая $x \text{ моль} > 0,15 \text{ моль}$ существует также второе решение для условия (2). Действительно:

$$\begin{aligned} \omega(\text{NaCl}) &= 5,0 \% = \\ &= \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 100}{m(\text{p-ра})} = \frac{v(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot 100}{m(\text{p-ра})} = \frac{0,30 \cdot 55,85 \cdot 100}{152 + 286x} \\ &\quad \text{или } x = 0,64 \text{ моля и } m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 183,0 \text{ г.} \end{aligned}$$

Ответ: Для получения растворов с заданным массовым содержанием соответствующих солей необходимо добавить следующие количества $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 1) 0,069 моль или 19,7 г; 2) 0,0815 моль или 23,3 г; 3) 0,256 моль или 73,3 г; 4) второе решение для условия (2): 0,64 моль или 183,0 г.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.32. Сколько грамм $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 47,0 мл 25,0 % раствора Na_2CO_3 (плотность $\rho = 1,08 \text{ г/мл}$) чтобы получить: 1) раствор с массовым содержанием карбоната натрия $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10,0 \%$; 2) раствор с массовым содержанием хлорида натрия $\omega(\text{NaCl}) = 5,0 \%$; 3) раствор с массовым содержанием хлорида кальция $\omega(\text{CaCl}_2) = 5,0 \%$?

4.33. Сколько грамм AgNO_3 необходимо добавить к 100,0 г 5,5 М раствора HCl (плотность $\rho = 1,10$ г/мл) чтобы получить: 1) раствор с массовым содержанием хлороводорода $\omega(\text{HCl}) = 5,0 \%$; 2) раствор с массовым содержанием азотной кислоты $\omega(\text{HNO}_3) = 3,0 \%$; 3) раствор с массовым содержанием нитрата серебра $\omega(\text{AgNO}_3) = 2,0 \%$?


4.34. Какой объём 2,2 М раствора HCl (плотность $\rho = 1,10$ г/мл) необходимо добавить к 200,0 г 8,5 % раствора AgNO_3 чтобы получить: 1) раствор с массовым содержанием нитрата серебра $\omega(\text{AgNO}_3) = 5,0 \%$, 2) раствор с массовым содержанием азотной кислоты $\omega(\text{HNO}_3) = 2,0 \%$, 3) раствор с массовым содержанием хлороводорода $\omega(\text{HCl}) = 2,0 \%$?

4.35. Сколько грамм $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 100,0 мл 40,0 % раствора H_2SO_4 (плотность $\rho = 1,30$ г/мл) чтобы получить: 1) раствор с массовым содержанием серной кислоты $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,0 \%$; 2) раствор с массовым содержанием хлороводорода $\omega(\text{HCl}) = 10,0 \%$; 3) раствор с массовым содержанием хлорида бария $\omega(\text{BaCl}_2) = 10,0 \%$?

4.4. Алгоритмы решения задач о процессах, связанных с изменением концентрации растворов солей, кислот и оснований

4.4.1. Выпаривание растворителя из растворов

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

 **Пример 4-6.** Определите массу воды, выделившуюся при упаривании 50,0 г 5,6 % раствора гидроксида калия, если в результате был получен 12,0 % раствор.

Решение. Определим массу гидроксида калия, находящуюся в исходном растворе: $m(\text{KOH}) = 50,0 \text{ г} \cdot 0,056 = 2,8 \text{ г}$. Тогда для раствора, полученного после упаривания, можно записать следующее уравнение:

$$\omega(\text{KOH}) = 12,0 \% = (2,8 \text{ г} \cdot 100) / (50 \text{ г} - x),$$

решение которого позволяет найти $x = 26,67 \text{ г}$.

Ответ: 26,67 г воды.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.36. Какую массу воды необходимо удалить из 200,0 г 10,0 % раствора сульфата калия для получения 20,0 % раствора?

4.37. 1,0 л 8,0 % раствора сульфата натрия (плотность $\rho = 1,07$ г/мл) упарили вдвое (по объему). Определите молярную концентрацию раствора.

4.38. 200 г 10,0 % раствора гидроксида калия нейтрализовали 10,0 % раствором соляной кислоты. Какую массу воды необходимо удалить из раствора для получения 20,0 % раствора хлорида калия?

4.39. Для нейтрализации 17,0 г 10,0 % раствора аммиака использовали 24,5 % раствор фосфорной кислоты. Определите массу воды, которую необходимо удалить из раствора, чтобы получить 23,0 % раствор дигидрофосфата аммония.


4.40. Для полного осаждения карбоната кальция к 100,0 г 10,6 % раствора карбоната натрия добавили 22,2 % раствор хлорида кальция. Какую массу воды необходимо удалить из фильтрата, чтобы получить 20,0 % раствор хлорида натрия?

4.41. 200,0 г раствора муравьиной кислоты нейтрализовали 382,0 мл 10,0 % раствора гидроксида калия (плотность $\rho = 1,1$ г/мл). Образовавшийся раствор упарили. Сколько граммов воды выделилось из раствора, если полученная после реакции массовая доля соли увеличилась вдвое?

4.42. Для полной нейтрализации 4,7 г фенола был использован 5,0 % раствор гидроксида калия. Сколько воды необходимо удалить из полученного раствора для получения 12,0 % соли?

4.4.2. Разбавление растворов

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

 **Пример 4-7.** В какой массе воды следует растворить 300 г 30,0 % раствора гидроксида калия, чтобы получить 10,0 % раствор?

Решение. Определим массу гидроксида калия, находящуюся в исходном растворе: $m(\text{KOH}) = 300,0 \text{ г} \cdot 0,3 = 90,0 \text{ г}$. Тогда для раствора, полученного после разбавления, можно записать следующее уравнение:

$$\omega(\text{KOH}) = 10,0 \% = (90,0 \text{ г} \cdot 100) / (300 \text{ г} + x),$$

решение которого позволяет найти $x = 600,0 \text{ г}$.

Ответ: 600,0 г воды.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.43. Какую массу воды необходимо добавить к 150,0 г 20,0 % раствора хлорида натрия, чтобы массовая доля соли уменьшилась вдвое?

4.44. 52,5 мл 30,0 % раствора азотной кислоты (плотность $\rho = 1,2$ г/мл) нейтрализовали 10,0 % раствором карбоната калия. Какую массу воды не-

обходимо добавить к образовавшемуся раствору, чтобы получить 7,0 % раствор нитрата калия?

4.45. 83,0 мл 8,0 % раствора сульфата натрия (плотность $\rho = 1,07$ г/мл) прореагировали с 20,0 % раствором хлорида бария до полного осаждения осадка. Сколько грамм воды необходимо добавить к фильтрату, чтобы получить 4,0 % раствор хлорида натрия?

4.46. К 138,2 мл 12,9 % раствора азотной кислоты (плотность $\rho = 1,06$ г/мл) осторожно прибавили 24,0 % раствор гидроксида натрия до полной нейтрализации. Сколько граммов воды необходимо добавить для получения 5,0 % раствора нитрата калия.


4.47. 150,0 г 15,0 % раствора гидроксида натрия смешали с эквимольным количеством 25,0 % раствора гидрокарбоната натрия. Сколько граммов воды необходимо добавить к полученному раствору, чтобы массовая доля содержащейся в нем соли уменьшилась вдвое?

4.48. К 150,0 г 2,0 % гидроксида натрия добавили 5,0 % раствор метилфенола до полной нейтрализации щелочи. Сколько граммов воды необходимо добавить к раствору соли, чтобы ее массовая доля составила 1,5 %?

4.49. Для полной нейтрализации 15,0 % раствора уксусной кислоты потребовалось 46,8 мл 20,0 % раствора гидроксида калия (плотность $\rho = 1,2$ г/мл). При разбавлении образовавшегося раствора массовая доля соли стала равной 5,0 %. Сколько граммов воды пошло на разбавление?

4.4.3. Смешение двух и более числа растворов. Квадрат Пирсона (правило креста)

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

 **Пример 4-8.** В каких соотношениях надо смешать растворы серной кислоты с массовыми долями 90,0 % и 8 % соответственно, чтобы приготовить 48,0 % раствор H_2SO_4 ?

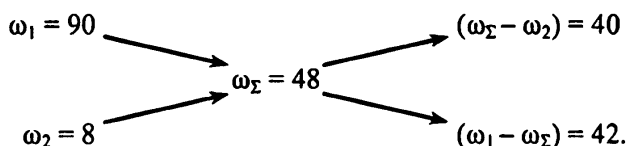
Решение. Предположим, что для приготовления 48,0 % раствора H_2SO_4 было взято 100 г раствора с массовой долей 90,0 % и x г раствора с массовой долей 8,0 %. Тогда можно записать:

$$\omega = 0,48 = m_{\Sigma}(\text{H}_2\text{SO}_4) / m_{\Sigma}(\text{раствора}) = (90 \text{ г} + 0,08 \cdot x \text{ г}) / (100 \text{ г} + x \text{ г}).$$

Решение этого уравнения дает $x = 105,0$ г и, следовательно, соотношение, в котором необходимо смешать растворы с массовыми долями 90,0 % и 8 %, составляет $100 : 105 = 20 : 21$.

Ответ: 20 : 21.

Этот же результат можно получить, используя так называемый квадрат Пирсона — закономерность, более известную как «правило креста». Использование этого приема заключается в следующем: в углах предполагаемого квадрата, прилежащих его левой стороне, записываются массовые доли смешиваемых растворов одного и того же вещества ω_1 и ω_2 . В центре квадрата — массовая доля раствора, получаемого в результате смешения, ω_{Σ} ($\omega_1 > \omega_{\Sigma} > \omega_2$). В углах квадрата, прилежащих его правой стороне, записываются соответствующие разности массовых долей $(\omega_{\Sigma} - \omega_2)$ и $(\omega_1 - \omega_{\Sigma})$. Полученные разности массовых долей и указывают, что для получения раствора с массовой долей ω_{Σ} необходимо смешать $(\omega_{\Sigma} - \omega_2)$ массовых частей более концентрированного раствора ω_1 и $(\omega_1 - \omega_{\Sigma})$ массовых частей раствора менее концентрированного ω_2 . Применение правила креста для рассматриваемого случая дает:



Таким образом, для получения раствора H_2SO_4 с массовой долей 48,0 % необходимо смешать 40 массовых частей раствора H_2SO_4 с массовой долей 90,0 % и 42 массовые части раствора H_2SO_4 с массовой долей 8,0 %. Сокращение дает окончательное соотношение масс смешиваемых растворов 20 : 21.

Ответ: 20 : 21.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.50. Какова молярная концентрация раствора, полученного при смешении 0,8 л 1,5 М NaOH и 0,4 л 0,6 М NaOH?

4.51. При 20°С смешано 0,7 л бензола (плотность $\rho = 0,879$ г/мл) и 0,8 л толуола (плотность $\rho = 0,867$ г/мл). Вычислите молярные доли каждого из веществ в полученном растворе.

4.52. Какой объем 30 % раствора соляной кислоты (плотность 1,149 г/мл) следует добавить к 5 л 0,5 М раствора HCl для получения 1 М раствора?

4.53. Смешали 800 мл 30 % раствора NaOH (плотность $\rho = 1,328$ г/мл) и 400 мл 14 % раствора NaOH (плотность $\rho = 1,153$ г/мл). Определите массовую долю полученного раствора.

4.54. Имеется 30 г раствора с массовой долей некоторого вещества 10 % и 100 г раствора с массовой долей того же вещества 50 %. Какую массу каждого из растворов следует взять, чтобы приготовить как можно больше раствора с массовой долей этого вещества 40 %?

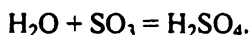
4.55. Какие объемы растворов некоторого вещества с массовой долей его 20 % (плотность $\rho = 1,2$ г/мл) и 5 % (плотность $\rho = 1,05$ г/мл) следует взять, чтобы приготовить 2 л раствора с массовой долей этого вещества 10 % (плотность $\rho = 1,10$ г/мл)?

4.4.4. Изменение концентрации серной кислоты растворением оксида серы (VI). Образование олеума

Рассмотрим в качестве примера следующие задачи:

○ Пример 4-9. В какой массе 32,0 % раствора серной кислоты следует растворить 40,0 г серного ангидрида, чтобы получить раствор с массовой долей кислоты 50,0 %?

Решение. Рассмотрим реакцию взаимодействия оксида серы (VI) с водой, которая протекает при растворении SO_3 в разбавленном растворе серной кислоты (32,0 %):



Из реакции видно, что растворение 40 г (0,5 моль) оксида серы (VI) в разбавленном растворе серной кислоты (32,0 %) приводит к дополнительному образованию 0,5 моль H_2SO_4 (49,0 г). Следовательно, обозначив массу исходного раствора за x , можно записать:

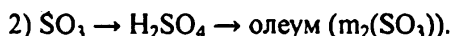
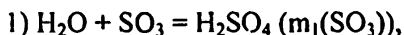
$$0,5 = (0,32x + 49) / (x + 40).$$

Решая полученное уравнение, находим, что масса исходного раствора должна быть равна 161,1 г.

Ответ: 161,1 г.

○ Пример 4-10. Какую массу SO_3 необходимо добавить к 200 мл 80 % H_2SO_4 (плотность $\rho = 1,732$ г/мл), чтобы получить олеум с массовой долей $\text{SO}_3 = 20$ %? Полученный результат подтвердить, используя квадрат Пирсона (правило креста).

Решение. Образование олеума из концентрированной серной кислоты можно представить двумя процессами. Первый из них — химическая реакция взаимодействия оксида серы (VI) с водой ($m_1(\text{SO}_3)$) и получение 100,0 % серной кислоты. Второй процесс — растворение оксида серы (VI) в 100,0 % серной кислоте ($m_2(\text{SO}_3)$):



Сначала оценим величину $m_1(\text{SO}_3)$. Для этого проведем несложные расчеты:

$$m(\text{р-ра } \text{H}_2\text{SO}_4) = 200 \cdot 1,732 = 346,4 \text{ г},$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 346,4 \cdot 0,2 = 69,28 \text{ г},$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = v(\text{SO}_3) = 69,28 \text{ г} / (18,0 \text{ г/моль}) = 3,85 \text{ моль},$$

$$m_1(\text{SO}_3) = 3,85 \cdot 80 = 307,9 \text{ г} — \text{масса } \text{SO}_3,$$

необходимая для получения 100,0 % серной кислоты.

Теперь запишем условие получения олеума с массовой долей $\text{SO}_3 = 20\%$:

$$0,2 = x / (346,4 + 307,9 + x),$$

$$x = m_2(\text{SO}_3) = 163,6,$$

$$m_1(\text{SO}_3) + m_2(\text{SO}_3) = 307,9 + 163,6 = 471,5 \text{ г},$$

$$m_{\Sigma}(\text{SO}_3) = 471,5 \text{ г}.$$

Попробуем подтвердить полученный результат, используя квадрат Пирсона (правило креста). Очевидно, что в общем виде квадрат Пирсона для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_3$ будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{array}{ccc} \omega_1(\text{SO}_3 \text{ в } 80\% \text{ р-ре } \text{H}_2\text{SO}_4) & & \omega_2 - \omega_3 \\ & \omega_3(\text{SO}_3 \text{ в } 20\% \text{ олеуме}) & \\ \omega_2(\text{SO}_3 \text{ в } \text{SO}_3) & & \omega_3 - \omega_1. \end{array}$$

Проведем количественные оценки величин, которые фигурируют в квадрате Пирсона:

$$\omega(\text{SO}_3 \text{ в } 100\% \text{ H}_2\text{SO}_4) = 80 / 98 = 0,8163,$$

$$\omega_1(\text{SO}_3 \text{ в } 80\% \text{ р-ре } \text{H}_2\text{SO}_4) = 80 \cdot 0,8163 = 65,306,$$

$$\omega_3(\text{SO}_3 \text{ в } 20\% \text{ олеуме}) = 65,306 + 20 = 85,306.$$

Расположим полученные величины и проведем соответствующие вычисления:

$$\begin{array}{ccccc} 65,306 & & & 14,694 & - & 346,4 \\ & \searrow & & \swarrow & & \\ & & 85,306 & & & \\ & \swarrow & & \searrow & & \\ 100,0 & & & 20,0 & - & x. \end{array}$$

Решение пропорции, которую составляют три цифры, записанные справа, и неизвестная величина x , дает

$$x = m_{\Sigma}(\text{SO}_3) = 20 \cdot 346,4 / 14,694 = 471,5 \text{ г}.$$

Ответ: таким образом, оба использованных подхода дают одинаковые результаты $m_{\Sigma}(\text{SO}_3) = 471,5 \text{ г}$.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.56. Определите массу $5,0\%$ раствора серной кислоты, в котором нужно растворить $120,0 \text{ г}$ серного ангидрида, чтобы получить $73,5\%$ раствор серной кислоты.

4.57. Определите массу серного ангидрида и $49,0\%$ раствора серной кислоты, необходимых для приготовления $900,0 \text{ г}$ $83,3\%$ раствора серной кислоты.

4.58. К $40,0 \text{ г}$ $12,0\%$ раствора серной кислоты добавили 4 г оксида серы (VI). Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.

4.59. Какую массу оксида серы (VI) нужно растворить в 100,0 г 91,0 % раствора серной кислоты для того, чтобы получить 30,0 % олеум? Полученный результат подтвердить, используя квадрат Пирсона (правило креста).

4.60. В какой массе воды необходимо растворить 300 г 25,0 % олеума, чтобы получить 80,0 % раствор H_2SO_4 ? Полученный результат подтвердить, используя квадрат Пирсона (правило креста).

4.61. Какую массу SO_3 необходимо добавить к 300 мл 90 % H_2SO_4 (плотность $\rho = 1,82$ г/мл), чтобы получить олеум с массовой долей $\text{SO}_3 = 30$ %? Полученный результат подтвердить, используя квадрат Пирсона (правило креста).

4.62. В какой массе воды необходимо растворить 400 г 20 % олеума, чтобы получить 90 % раствор H_2SO_4 ? Полученный результат подтвердить, используя квадрат Пирсона (правило креста).

4.4.5. Кристаллизация из раствора солей

а) *Определение растворимости вещества.*

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

○ **Пример 4-11.** Вычислите растворимость хлорида натрия в воде при 40°С, если в 500 г раствора при этой температуре растворяется 133,43 г соли.

Решение. Согласно определению, растворимость вещества — масса безводного вещества, которая может раствориться в 100 г растворителя. Из условия задачи следует, что 133,43 г хлорида натрия растворено в массе воды равной $m(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ г} - 133,43 \text{ г} = 366,57 \text{ г}$. Тогда, используя условия задачи и определение растворимости, можно записать следующую пропорцию:

$$\begin{array}{l} 133,43 \text{ г хлорида натрия} \text{ — } 366,57 \text{ г воды} \\ x \text{ г хлорида натрия} \text{ — } 100,0 \text{ г воды,} \end{array}$$

решение которой дает $x = 36,4$ г.

Ответ: растворимость хлорида натрия при 40°С — 36,4 г.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.63. Вычислите растворимость нитрата бария в воде при 20°С, если в 545 г раствора при этой температуре растворяется 45 г соли.

4.64. Вычислите растворимость нитрата бария в воде при 20°С, если массовая доля насыщенного при этой температуре раствора равна 8,26 %.

4.65. Вычислите растворимость хлорида бария в воде при 0°С, если при этой температуре в 13,1 г раствора содержится 3,1 г BaCl_2 .


4.66. Вычислите массовую долю и растворимость сульфата калия при 0°C , если при этой температуре 50,0 г раствора содержит 3,44 г сульфата калия.

4.67. Определите массовую долю и растворимость CoCl_2 , если 500,0 г его раствора при 20°C содержат 173,0 г соли.

4.68. Растворимость сульфата кальция в воде при 100°C равна 159 г. Какая масса хлорида кальция содержится в 1,35 кг раствора?

б) Определение массы выпавших кристаллов при охлаждении раствора, насыщенного при повышенной температуре.

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

 **Пример 4-12.** Растворимость хлорида натрия при 0°C и 80°C равна соответственно 35,7 г и 38,1 г. Какая масса хлорида натрия выпадет в осадок, если охладить 500 г насыщенного раствора хлорида натрия от 80°C до 0°C ?

Решение. Определим массовые доли хлорида натрия в насыщенных водных растворах при 0°C и 80°C :

$$\omega(0^{\circ}\text{C}) = 35,7 \text{ г} / 135,7 \text{ г} = 26,30 \%,$$

$$\omega(80^{\circ}\text{C}) = 38,1 \text{ г} / 138,1 \text{ г} = 27,59 \%.$$

В 500 г насыщенного раствора хлорида натрия при 80°C будет растворено $m(\text{NaCl}) = 500 \text{ г} \cdot 0,2759 = 137,95 \text{ г}$. При охлаждении этого раствора до 0°C из него выпадет x г хлорида натрия. Этот процесс можно выразить следующим соотношением:

$$\omega(0^{\circ}\text{C}) = (137,95 \text{ г} - x) / (500 \text{ г} - x) = 0,263.$$

Решение этого уравнения дает $x = 8,75 \text{ г}$.

Ответ: при охлаждении выпадет 8,75 г хлорида натрия.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.69. Растворимость хлорида натрия при 20°C и 100°C равна соответственно 35,9 г и 39,4 г. Какая масса хлорида натрия выпадет в осадок, если охладить 1000 г раствора от 100°C до 20°C ?

4.70. Определите массу карбоната калия, выпавшего в осадок из 770 г насыщенного при 100°C раствора и охлажденного до 0°C , если в 100 г растворителя при 100°C растворяется 155 г соли, а при 0°C — 111 г.

4.71. Массовая доля дихромата калия в насыщенных при 18°C и 78°C растворах составляет соответственно 10 и 40 %. Найдите массу соли, которая выделится из насыщенного при 78°C раствора массой 300 г, если его охладить до 18°C .

4.72. Сколько граммов бертолетовой соли KClO_3 выкристаллизуется из 700 г насыщенного при 80°C раствора, если его охладить до 20°C ? Растворимость KClO_3 при 20°C и 80°C равна соответственно 5 г и 40 г на 100 г воды.

4.73. Массовая доля некоторой соли в ее насыщенном при комнатной температуре растворе равна 20 %. Найдите массу соли, которая выпадет в осадок при охлаждении 250 г раствора (массовая доля этой соли в растворе при повышенной температуре — 30 %).

4.74. Сколько граммов хлорида аммония выделится из раствора, насыщенного при 100°C и охлажденного до 0°C , если во взятом растворе было 50 мл воды? Растворимость хлорида аммония при 100°C и 0°C равна соответственно 78,6 г и 29,4 г на 100 г воды.

4.75. Растворимость бромиды калия при 20°C и 80°C равна соответственно 65,0 г и 95,0 г на 100 г воды. Найдите массу насыщенного при 80°C раствора, из которого при охлаждении до 20°C выпадает 150 г KBr . Сколько граммов воды и бромиды калия следует взять для приготовления такого раствора?

4.76. К 50 мл раствора HCl с массовой долей 20 % (плотность $\rho = 1,1$ г/мл) прибавили столько раствора с массовой долей NaOH 10 %, сколько потребовалось для полной нейтрализации кислоты. Затем раствор охладил до 0°C . Выпали ли кристаллы NaCl , если при 0°C массовая доля этой соли в насыщенном растворе составляет 26,3 %?

4.77. Растворимость AlCl_3 при 0°C равна 44,9 г, а при 80°C — 48,6 г. Какова масса соли, выпадающей в осадок, если 400 г раствора хлорида алюминия охладить от 80 до 0°C ?

4.78. Определите количество нитрата серебра, который выкристаллизуется при охлаждении 600 г насыщенного при 60°C раствора до 10°C . Растворимость нитрата серебра равна при 60°C 525 г, а при 10°C — 170 г в 100 г воды.

4.4.6. Кристаллизация из растворов солей, образующих кристаллогидраты

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

⬡ **Пример 4-13.** Определите количество кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который выкристаллизовался при охлаждении 513,2 г насыщенного при 80°C раствора сульфата натрия до 10°C . Растворимость безводного сульфата натрия при 80°C равна 28,3 г, а при 10°C — 9,0 г в 100 г воды.

Решение. Определим массовые доли сульфата натрия в насыщенных водных растворах при 10°С и 80°С:

$$\omega(10^\circ\text{C}) = 9,0 \text{ г} / 109,0 \text{ г} = 8,26 \%,$$

$$\omega(80^\circ\text{C}) = 28,3 \text{ г} / 128,3 \text{ г} = 22,06 \%.$$

В 513,2 г насыщенного раствора сульфата натрия при 80°С будет растворено $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 513,2 \text{ г} \cdot 0,2206 = 113,2 \text{ г}$. При охлаждении этого раствора до 10°С из него выпадет $x \text{ г}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Учитывая, что массовая доля соли в кристаллогидрате равна

$$\alpha = M(\text{вещества}) / M(\text{кристаллогидрата}) = 142,0 \text{ г} / 322,0 \text{ г} = 0,441,$$

этот процесс можно выразить следующим соотношением:

$$\omega(10^\circ\text{C}) = (113,2 \text{ г} - \alpha \cdot x) / (513,2 \text{ г} - x) = 0,0826.$$

Решение этого уравнения дает $x = 197,6 \text{ г}$.

Ответ: при охлаждении выпадет 197,6 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.79. Определите массу кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который выкристаллизуется при охлаждении 821 г насыщенного при 80°С раствора сульфата магния до 20°С. Растворимость безводного сульфата магния при 80°С равна 64,2 г, а при 20°С — 44,5 г в 100 г воды.

4.80. Массовая доля карбоната натрия в его насыщенном при 8°С и 70°С растворе составляет соответственно 10 и 30 %. Вычислите массу кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который выпадет из 200 г насыщенного при 70°С раствора при его охлаждении до 8°С.

4.81. Сколько граммов воды и пентагидрата сульфата меди необходимо взять для приготовления насыщенного при 100°С раствора, при охлаждении которого до 0°С можно получить 1,0 моль перекристаллизованного кристаллогидрата? Растворимость сульфата меди при 100°С составляет 73,6 г, а при 0°С — 14,8 г.

4.82. Сколько граммов воды и гептагидрата сульфата магния необходимо взять для приготовления насыщенного при 90°С раствора, при охлаждении которого до 10°С можно получить 0,5 моль перекристаллизованного кристаллогидрата? Растворимость сульфата магния при 90°С составляет 55,7 г, а при 10°С — 30,05 г.

4.83. Сколько граммов воды и гептагидрата сульфата кобальта необходимо взять для приготовления насыщенного при 60°С раствора, при охлаждении которого до 0°С можно получить 0,8 моль перекристаллизованного кристаллогидрата? Растворимость сульфата кобальта при 60°С составляет 56,0 г, а при 0°С — 24,7 г.

4.84. Сколько граммов воды и гептагидрата сульфата цинка необходимо взять для приготовления насыщенного при 55°С раствора, при ох-

лаждении которого до 0°C можно получить 1,0 моль перекристаллизованного кристаллогидрата? Растворимость сульфата цинка при 55°C составляет 80,0 г, а при 0°C — 41,6 г.

4.85. Сколько нужно взять воды и кристаллогидрата состава $\text{AB} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 200$) для получения насыщенного при 80°C раствора, при охлаждении которого до 40°C выпадает 0,5 молей кристаллогидрата состава $\text{AB} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$? Растворимость безводной соли АВ: 80 г при 80°C и 40 г при 40°C .

4.86. Сколько нужно взять воды и кристаллогидрата состава $\text{CD} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 250$) для получения насыщенного при 70°C раствора, при охлаждении которого до 30°C выпадает 0,5 молей кристаллогидрата состава $\text{CD} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$? Растворимость безводной соли CD: 70 г при 70°C и 20 г при 30°C .

4.87. Сколько нужно взять воды и кристаллогидрата состава $\text{EF} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 300$) для получения насыщенного при 90°C раствора, при охлаждении которого до 40°C выпадает 0,5 молей кристаллогидрата состава $\text{EF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$? Растворимость безводной соли EF: 60 г при 90°C и 20 г при 40°C .

4.88. Сколько нужно взять воды и кристаллогидрата состава $\text{KL} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 400$) для получения насыщенного при 90°C раствора, при охлаждении которого до 40°C выпадает 0,5 молей кристаллогидрата состава $\text{KL} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$? Растворимость безводной соли KL: 90 г при 90°C и 60 г при 40°C .

Рассмотрим еще один тип задач на кристаллизацию кристаллогидратов:

Пример 4-14. Хлорид железа (III) образует три кристаллогидрата: $\text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 128,1 г смеси $\text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, содержащей 0,6 моль безводной соли, нагрели до 80°C . При этом кристаллогидраты расплавились и образовали гомогенный раствор. После испарения из раствора 5,4 г воды, систему охладили до комнатной температуры. При этом образовалась равновесная смесь кристаллогидратов. Определите качественный и количественный состав системы после охлаждения.

Решение. Обозначим число молей $\text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси через x , а число молей $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ — через y .

Тогда получаем систему уравнений:

$$\begin{aligned} 225,5x + 207,5y &= 128,1, \\ x + y &= 0,6. \end{aligned}$$

Решая систему, получаем: $x = 0,2$, $y = 0,4$.

Масса безводной соли в системе составляет $m(\text{FeCl}_3) = 0,6 \cdot 162,5 = 97,5$ г.

После испарения части воды в системе остается масса, равная

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 128,1 - 97,5 - 5,4 = 25,2 \text{ г или}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 25,2 / 18 = 1,4 \text{ моль.}$$

При этом на 1 моль соли приходится

$$n = 1,4 / 0,6 = 2,333 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}.$$

Следовательно, после испарения 5,4 г воды и охлаждения система состоит из $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2,5 > 2,333 > 2$).

Обозначим число молей $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в системе после охлаждения через z , а число молей $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — через u . Тогда получаем систему уравнений:

$$\begin{aligned} 2,5z + 2u &= 1,4, \\ z + u &= 0,6. \end{aligned}$$

Решая систему, получаем: $z = 0,4$, $u = 0,2$.

Ответ: Конечная масса смеси кристаллогидратов равна $128,1 - 5,4 = 122,7$ г, из которых масса $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,4 \cdot 207,5 = 83,0$ г, а масса $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,2 \cdot 198,5 = 39,7$ г.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.89. Нитрат кобальта (II) образует три кристаллогидрата: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 127,2 г смеси $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащей 0,4 моль безводной соли, нагрели до 100°C . При этом кристаллогидраты расплавились и образовали гомогенный раствор. После испарения из раствора 27,0 г воды, систему охладили до комнатной температуры. При этом образовалась равновесная смесь кристаллогидратов. Определите качественный и количественный состав системы после охлаждения.

4.90. Нитрат магния образует три кристаллогидрата: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 138,8 г смеси $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащей 0,5 моль безводной соли, нагрели до 130°C . При этом кристаллогидраты расплавились и образовали гомогенный раствор. После испарения из раствора 32,4 г воды, систему охладили до комнатной температуры. При этом образовалась равновесная смесь кристаллогидратов. Определите качественный и количественный состав системы после охлаждения.

4.91. Нитрат кадмия образует три кристаллогидрата: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 132,2 г смеси $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, содержащей 0,4 моль безводной соли, нагрели до 60°C . При этом кристаллогидраты расплавились и образовали гомогенный раствор. После испарения из системы 16,2 г воды, систему охладили до комнатной температуры. При этом образовалась равновесная смесь кристаллогидратов. Определите качественный и количественный состав системы после охлаждения.

4.92. Хлорид железа (III) образует три кристаллогидрата: $\text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 101,95 г смеси $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

содержащей 0,5 моль безводной соли, нагрели до 80°С. При этом кристаллогидраты расплавились и образовали гомогенный раствор. После того, как к раствору добавили 4,5 г воды, систему охладили до комнатной температуры. При этом образовалась равновесная смесь кристаллогидратов. Определите качественный и количественный состав системы после охлаждения.

4.93. Нитрат кобальта (II) образует три кристаллогидрата: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 192,9 г смеси $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащей 0,7 моль безводной соли, нагрели до 100°С. При этом кристаллогидраты расплавились и образовали гомогенный раствор. После того, как к раствору добавили 19,8 г воды, систему охладили до комнатной температуры. При этом образовалась равновесная смесь кристаллогидратов. Определите качественный и количественный состав системы после охлаждения.

4.94. Нитрат магния образует три кристаллогидрата: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 124,8 г смеси $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащей 0,6 моль безводной соли, нагрели до 130°С. При этом кристаллогидраты расплавились и образовали гомогенный раствор. После того, как к раствору добавили 39,6 г воды, систему охладили до комнатной температуры. При этом образовалась равновесная смесь кристаллогидратов. Определите качественный и количественный состав системы после охлаждения.

4.95. Нитрат кадмия образует три кристаллогидрата: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 150,4 г смеси $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащей 0,5 моль безводной соли, нагрели до 60°С. При этом кристаллогидраты расплавились и образовали гомогенный раствор. После того, как к раствору добавили 17,1 г воды, систему охладили до комнатной температуры. При этом образовалась равновесная смесь кристаллогидратов. Определите качественный и количественный состав системы после охлаждения.

4.5. Жесткость воды и методы ее устранения

Жесткость воды обусловлена наличием в ней солей кальция и магния. Различают временную (или карбонатную) и постоянную жесткость воды. Временная жесткость, вызванная присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, устраняется кипячением:



При этом образуется осадок труднорастворимого карбоната кальция (магния), содержание кальция (магния) в воде снижается, и жесткость воды уменьшается.

Наличие в воде нитратов и хлоридов кальция и магния обуславливает постоянную жесткость воды. Эти соли не выделяются в осадок при кипячении, и для их устранения воду подвергают специальной химической очистке.

Различают кальциевую жесткость, обуславливаемую содержанием в воде кальциевых солей, и магниевую, связанную с наличием магниевых солей. Суммарную кальциевую и магниевую жесткость называют общей жесткостью.

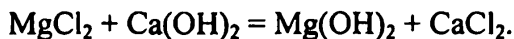
Общую жесткость воды обычно определяют по формуле:

$$\text{Общ. ж.} = [\text{Ca}^{2+}] / 20,04 + [\text{Mg}^{2+}] / 12,16,$$

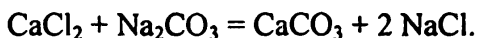
где $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ — содержание кальция и магния (мг) в 1 л воды. Следовательно, общая жесткость воды — параметр, устанавливающий число миллимолей эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} в одном литре раствора (ммоль экв/л), поскольку 20,04 и 12,16 — величины $M(\text{Ca}) / 2$ и $M(\text{Mg}) / 2$ соответственно.

В настоящее время разработаны методы, позволяющие определять общую жесткость воды без отдельного определения содержания ионов кальция и магния. В этом случае находят сумму миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в 1 л воды.

Для умягчения воды (для устранения жесткости — выделения ионов кальция и магния) чаще всего применяют два метода: осаждение или ионный обмен. Для осаждения ионов кальция и магния используют преимущественно соду, известь или фосфат натрия. Известь осаждает магний в виде гидроксида:



Сода образует труднорастворимый карбонат кальция:



Для устранения временной жесткости методом осаждения используют известковый, натронный и содовый методы:

Известковый метод:

- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O},$
 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Натронный метод:

- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O},$
 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Содовый метод:

- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaHCO}_3,$
 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3 + 2\text{NaHCO}_3.$

Для удаления солей, обуславливающих постоянную жесткость, используют содовый и фосфатный методы:

Содовый метод:

- $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$,
 $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Фосфатный метод:

- $3\text{CaSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$,
 $3\text{MgSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$.

В настоящее время для очистки воды широко применяют иониты — неплавкие и нерастворимые (или малорастворимые) вещества, которые ограниченно набухают в воде и содержат в своей структуре функциональные группы кислотного и основного характера, способные обмениваться на ионы веществ, растворенных в воде. Чаще всего иониты представляют собой твердые высокомолекулярные поликислоты или полиоснования или их соли. В зависимости от характера функциональных групп иониты могут обмениваться катионами (катиониты) или анионами (аниониты).

а) Определение общей жесткости воды по массе содержащихся в воде солей.

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

○ **Пример 4-15.** Жесткость некоторого образца воды обуславливается только гидрокарбонатом железа. При кипячении 0,25 л воды в осадок выпадает 4,0 мг FeCO_3 . Чему равна жесткость воды?

Решение. Поскольку при кипячении 0,25 л воды в осадок выпадает 4,0 мг FeCO_3 , то из 1,0 л будет выпадать 16,0 мг/л карбоната железа (II). Указанная масса соответствует $\nu(\text{FeCO}_3) = (0,016 \text{ г/л}) / (116 \text{ г/моль}) = 0,138 \text{ ммоль/л}$ или 0,276 ммоль экв/л.

Ответ: 0,276 ммоль экв/л.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.96. Чему равна жесткость (в ммоль экв/л) 0,005 М хлорида кальция?

4.97. Рассчитайте общую жесткость воды (ммоль экв/л), если в 0,15 л воды содержится 16,20 мг гидрокарбоната кальция, 2,92 мг гидрокарбоната магния, 11,10 мг хлорида кальция и 9,50 мг хлорида магния.

4.98. Определите жесткость воды, в 5,0 л которой содержится 2,22 г хлорида кальция.

4.99. Образец воды объемом 1 л содержит 48,6 мг гидрокарбоната кальция и 29,6 мг сульфата магния. Какое количество Ca^{2+} и Mg^{2+} содержится в 1 л образца воды?

4.100. Карбонатная жесткость воды равна 40 ммоль экв/л. При кипячении 30 л этой воды выделилось 54,2 г осадка — смесь карбоната кальция и основного карбоната магния. Определите состав осадка.

б) Определение временной и постоянной жесткости воды по количеству реагентов, необходимых для устранения жесткости.

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

Пример 4-16. При действии на 5,0 л воды раствором, содержащим 10,6 г соды, образовалось 9,04 г карбонатов кальция и магния. Определите жесткость воды и состав осадка карбонатов.

Решение. Для осаждения карбонатов кальция и магния было использовано $\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10,6 \text{ г} / (106,0 \text{ г/моль}) = 0,1 \text{ моль}$, что равно 0,2 моль эквивалентов или 200 ммоль эквивалентов. Следовательно, жесткость воды составляет 200 ммоль экв / 5 л = 40,0 ммоль экв/л.

Для определения состава осадка карбонатов обозначим число молей карбоната кальция через x , а число молей карбоната магния через y . Тогда, учитывая, что найденная величина $\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ моль}$ равна суммарному числу молей осажденных карбонатов, можно составить следующую пропорцию:

$$\begin{aligned}x + y &= 0,1, \\100x + 84y &= 9,04,\end{aligned}$$

решая которую получаем $x = 0,04$ и $y = 0,06$. Откуда следует, что массы карбонатов в осадке соответственно равны $m(\text{CaCO}_3) = 4,0 \text{ г}$ и $m(\text{MgCO}_3) = 5,04 \text{ г}$.

Ответ: 40,0 ммоль экв/л; 4,0 г CaCO_3 и 5,04 г MgCO_3 .

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

4.101. На осаждение карбонатов из 1,0 л воды израсходовали 0,53 г соды. Определите жесткость воды.

4.102. Для устранения общей жесткости по известково-содовому методу к 50 л воды добавлено 7,4 г гидроксида кальция и 5,3 г карбоната натрия. Рассчитайте временную и постоянную жесткость воды.

4.103. Какую массу гашеной извести надо прибавить к 2,5 л воды, чтобы устранить ее временную жесткость, равную 4,43 ммоль экв/л?

4.104. Для умягчения 100 л воды потребовалось 12,72 г карбоната натрия. Чему равна жесткость воды (ммоль экв/л)?

4.105. Жесткость некоторого образца воды обуславливается только нитратом кальция. При обработке 0,25 л образца воды карбонатом натрия в осадок выпало 37,8 мг CaCO_3 . Чему равна жесткость воды?

4.106. Общая жесткость волжской воды равна 6,52 ммоль экв/л, а временная 3,32 ммоль экв/л. Какую массу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2CO_3 надо взять, чтобы устранить жесткость 5 л воды?

4.107. Некарбонатная жесткость воды равна 3,18 ммоль экв/л. Какую массу Na_3PO_4 надо взять, чтобы умягчить 1 м³ воды?

4.108. Чему равна постоянная жесткость воды, если для ее устранения к 25 л воды добавлено 21,6 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$?

4.109. Карбонатная жесткость воды равна 40 ммоль экв/л. Определить содержание гидрокарбоната кальция и магния в 20 л воды, если на их осаждение израсходовали 47,36 г гидроксида кальция.

4.110. Карбонатная жесткость воды равна 40 ммоль экв/л. При кипячении 30 л этой воды выделилось 54,2 г осадка — смесь карбоната кальция и основного карбоната магния. Определите состав осадка.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

4.111. Массовая доля соли в растворе, содержащем 50 г соли и 150 г воды, равна:

- 1) 33,3 % 2) 25 % 3) 50 % 4) 20 %

4.112. Масса воды, в которой нужно растворить 150 г нитрата натрия, чтобы получить 40 % раствор, равна:

- 1) 60 г 2) 225 г 3) 200 г 4) 250 г

4.113. Массовая доля соли, полученной при растворении 20 г соли в 180 г воды, равна:

- 1) 11 % 2) 9 % 3) 10 % 4) 5 %

4.114. Масса хлорида натрия, который нужно растворить в 300 г воды для получения 40 % раствора соли, равна:

- 1) 200 г 2) 250 г 3) 300 г 4) 450 г

4.115. Масса воды, в которой для приготовления 17,5 % раствора аммиака нужно растворить 22,4 л NH_3 (н. у.), равна:

- 1) 180 г 2) 160 г 3) 120 г 4) 80 г

4.116. Масса воды, которую необходимо прибавить к 200 г 2 % раствора КОН для получения 1 % раствора, равна:

- 1) 50 г 2) 100 г 3) 150 г 4) 200 г

4.117. Масса воды, которую необходимо добавить к 150 г 50 % раствора соли для получения 20 % раствора соли, равна:

- 1) 200 г 2) 225 г 3) 250 г 4) 300 г

4.118. Масса уксусного ангидрида, который нужно растворить в 450 г воды для получения 10 % раствора уксусной кислоты, равна:

- 1) 37,5 г 2) 45,2 г 3) 50 г 4) 41,8 г

4.119. Масса воды, которую необходимо добавить к 50 г медного купороса для получения 8 % раствора сульфата меди, равна:

- 1) 400 г 2) 350 г 3) 125 г 4) 75 г

4.120. Масса 12 % раствора нитрата калия, полученного растворением соли в 220 г воды, равна:

- 1) 230 г 2) 250 г 3) 300 г 4) 320 г

4.121. Масса 40 % раствора, при полном упаривании которого получено 60 г соли, равна:

- 1) 180 г 2) 150 г 3) 120 г 4) 100 г

4.122. В 40 мл раствора 37,8 % азотной кислоты (плотность 1,24 г/мл) масса HNO_3 равна:

- 1) 24,3 г 2) 37,5 г 3) 18,75 г 4) 12,15 г

4.123. Для приготовления 20 % раствора серной кислоты необходимо 1 моль серного ангидрида растворить в воде массой:

- 1) 320 г 2) 360 г 3) 410 г 4) 490 г

4.124. Массы воды и соли для приготовления 600 г 10 % раствора соответственно равны:

- 1) 540 и 60 г 2) 594 и 6 г 3) 500 и 100 г 4) 660 и 60 г

4.125. Молярная концентрация раствора KCl , в 0,02 л которого содержится 1,49 г соли, составляет:

- 1) 0,01 М 2) 0,1 М 3) 1 М 4) 2 М

4.126. Молярность 36 % раствора фосфорной кислоты (плотность 1,216 г/мл) равна:

- 1) 4,45 М 2) 4,65 М 3) 3,4 М 4) 3,0 М

4.127. Молярность 30 % раствора HNO_3 (плотность 1,18 г/мл) равна:

- 1) 4,0 М 2) 4,4 М 3) 4,45 М 4) 5,6 М

4.128. Массовая доля HCl в 3 М растворе с плотностью 1,05 г/мл равна:

- 1) 10,4 % 2) 11,5 % 3) 12,1 % 4) 25 %

4.129. Масса KOH , содержащаяся в 0,5 л 0,3 М раствора, равна:

- 1) 4,2 г 2) 8,4 г 3) 16 г 4) 34 г

4.130. Количество NaOH в 250 мл 0,1 М раствора равно:

- 1) 0,025 моль 2) 0,25 моль 3) 0,05 моль 4) 0,5 моль

4.131. Молярная концентрация сульфата меди в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса в 500 г воды (плотность 1,04 г/мл), равна:

- 1) 0,24 М 2) 0,38 М 3) 2,4 М 4) 3,8 М

4.132. Молярная концентрация сульфата меди в 0,5 л раствора, содержащего 50 г медного купороса, равна:

- 1) 0,02 М 2) 0,04 М 3) 0,2 М 4) 0,4 М

4.133. Массовая доля 9 М раствора NaOH (плотность 1,31 г/мл) равна:

- 1) 47,1 % 2) 35,3 % 3) 27,5 % 4) 2,75 %

4.134. Масса кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимая для приготовления 500 г 20 % раствора Na_2CO_3 , равна:

- 1) 250 г 2) 270 г 3) 100 г 4) 155 г

4.135. Для получения 7,6 % раствора сульфата железа (II) в 372 л воды необходимо растворить кристаллогидрат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой:

- 1) 30 г 2) 40 г 3) 60 г 4) 80 г

4.136. Масса $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащаяся в 500 мл 20%-го раствора сульфата магния (плотность 1,22 г/л), равна:

- 1) 305 г 2) 250 г 3) 245 г 4) 125 г

4.137. Массовая доля сульфата железа (II) в растворе, полученном при растворении 60 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 540 г воды, равна:

- 1) 10 % 2) 20,3 % 3) 5,5 % 4) 55 %

4.138. Объем сероводорода (н. у.), образующегося при действии 20 мл 20 % HCl (плотность 1,1 г/мл) на 4,4 г сульфида железа (II), равен:

- 1) 1,12 л 2) 2,24 л 3) 4,48 л 4) 5,56 л

4.139. Масса хлорида аммония, образовавшегося при взаимодействии 5,6 л аммиака и 4,48 л хлороводорода (н. у.), равна:

- 1) 13,4 г 2) 10,7 г 3) 5,35 г 4) 53,5 г

4.140. Массовая доля H_2SO_4 раствора, полученного добавлением 2 л воды к 0,5 л 98 % кислоты (плотность 1,84 г/мл), равна:

- 1) 23 % 2) 30 % 3) 35 % 4) 65 %

4.141. Молярность раствора, полученного при смешивании 0,4 л 2 М и 1,2 л 1,5 М растворов KOH, равна:

- 1) 5,6 М 2) 3,5 М 3) 1,75 М 4) 1,625 М

4.142. Объемы 2 М и 10 М растворов гидроксида натрия, необходимые для приготовления 400 мл 8 М раствора, равны:

- 1) 300 мл 2 М и 100 мл 10 М
- 2) 200 мл 2 М и 200 мл 10 М
- 3) 150 мл 2 М и 150 мл 10 М
- 4) 100 мл 2 М и 300 мл 10 М

4.143. Массы 1 % и 30 % растворов соляной кислоты, необходимые для приготовления 300 г 15 % раствора, равны:

- 1) 250 г 10 % и 50 г 30 %
- 2) 225 г 10 % и 75 г 30 %
- 3) 200 г 10 % и 100 г 30 %
- 4) 175 г 10 % и 125 г 30 %

4.144. Молярность раствора, полученного при смешении 0,4 л 6 М и 0,2 л 2 М растворов HCl равна:

- 1) 8 М
- 2) 4,7 М
- 3) 4,4 М
- 4) 4 М

4.145. Объем 30 % раствора HNO_3 (плотность 1,18 г/мл) для приготовления 10 л 0,5 М раствора этой кислоты равен:

- 1) 2 л
- 2) 1,2 л
- 3) 0,9 л
- 4) 0,75 л

4.146. Объем 24 % раствора KOH (плотность 1,218 г/мл), который можно приготовить из 0,5 л 48 % раствора KOH (плотность 1,51 г/мл), равен:

- 1) 2,2 л
- 2) 1,8 л
- 3) 1,24 л
- 4) 1,12 л

4.147. При 20°С в 120,2 г раствора сульфата меди содержится 20,2 г соли. Растворимость CuSO_4 при этой температуре равна:

- 1) 16,6
- 2) 20,2
- 3) 33,2
- 4) 40,4

4.148. При 0°С в 393 г раствора BaCl_2 содержится 93 г соли. Растворимость хлорида бария при этой температуре равна:

- 1) 24
- 2) 31
- 3) 43
- 4) 52

4.149. Растворимость K_2CO_3 при 0°С равна 111 г. Масса соли, содержащаяся в 1530 г раствора при этой температуре, равна:

- 1) 1700 г
- 2) 1420 г
- 3) 804 г
- 4) 402 г

4.150. Растворимость CuSO_4 при 100°С равна 77 г. Масса раствора, содержащая 385 г соли при этой температуре, равна:

- 1) 685 г
- 2) 500 г
- 3) 585 г
- 4) 885 г

4.151. Если при 80°С в 500 г раствора содержится 150 г соли, то ее растворимость при этой температуре и массовая доля равны соответственно:

- 1) 23 и 25 %
- 2) 43 и 30 %
- 3) 86 и 60 %
- 4) 60 и 86 %

4.152. Объем аммиака (н. у.), выделившегося при нагревании 300 г насыщенного при 10°С раствора аммиака (растворимость 67,9 г) до 50°С (растворимость 22,9 г) равен:

- 1) 88 л 2) 92 л 3) 104 л 4) 123 л

4.153. Масса кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпавшего в осадок при охлаждении 500 г раствора, насыщенного при 80°С, до 20°С (растворимость безводного MgSO_4 при 80°С равна 64,2 г, а при 20°С — 44,5 г) составляет:

- 1) 314,4 г 2) 186 г 3) 110 г 4) 57 г

4.154. При охлаждении насыщенного при 80°С раствора до 20°С выпало 100 г соли. Какую массу воды и соли необходимо взять, если растворимость соли при 80°С и 20°С соответственно составляет 45 и 7 г?

- 1) 262 г и 118 г 2) 281 г и 126 г
3) 225 г и 117 г 4) 138 г и 110 г

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ И ТЕСТАМ ГЛАВЫ 4

- 4.1. 368 г
4.2. 11,2 л каждого
4.3. $1,5 \cdot 10^{23}$ молекул SO_3 и $6,02 \cdot 10^{24}$ молекул H_2O
4.4. 450 г
4.5. 6,3 %
4.6. 22,4 л NO_2 , 5,6 л O_2 , 9 мл H_2O
4.7. 23,74 %
4.8. 6,4 М
4.9. 6,9 М
4.10. 0,75 М
4.11. 0,26 М
4.12. 375 г, $c_M = 0,26 \text{ М}$
4.13. 25 г
4.14. 750 г воды и 50 г медного купороса, $c_M = 0,263 \text{ М}$
4.15. 6,0 %, $c_M = 0,4 \text{ М}$
4.16. Соответственно 169 г и 31 г
4.17. 55,6 г, $c_M = 1,266 \text{ М}$
4.18. 210 мл, 1,14 М
4.19. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
4.20. 19,1 г меди, 61,9 г серной кислоты
4.21. $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,58 \%$ и $c_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,265 \text{ М}$,
 $\omega(\text{HCl}) = 1,92 \%$ и $c_M(\text{HCl}) = 0,53 \text{ М}$
4.22. $\omega(\text{HCl}) = 7,86 \%$
и $c_M(\text{HCl}) = 2,2 \text{ М}$,
 $\omega(\text{HNO}_3) = 3,39 \%$ и $c_M(\text{HNO}_3) = 0,55 \text{ М}$
4.23. $\omega(\text{BaCl}_2) = 5,80 \%$
и $c_M(\text{BaCl}_2) = 0,286 \text{ М}$,
 $\omega(\text{NaCl}) = 1,09 \%$ и $c_M(\text{NaCl}) = 0,19 \text{ М}$
4.24. 47,4 г KMnO_4 , 220 мл
4.25. 0,036 моль/л, 5 : 4
4.26. Массы осадков одинаковы для случаев б, в, г
4.27. Масса одинакова; 8,47 %
4.28. В первом на 1,6 г больше; 10,5 % и 9,1 %
4.29. 34 г KNO_2
4.30. 1792 мл
4.31. 40,8 г; 25,2 %
4.32. Для получения растворов с заданным массовым содержанием соответствующих веществ необходимо добавить следующие количества $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:
1) 14,2 г или 0,0648 моль;
2) 5,0 г или 0,02285 моль;
3) 33,4 г или 0,1525 моль
4.33. Для получения растворов с заданным массовым содержанием соответствующих веществ необходимо добавить следующие количества AgNO_3 :

- 1) 61,6 г или 0,362 моль;
 - 2) 7,684 г или 0,0452 моль;
 - 3) 87,125 г или 0,5125 моль
- 4.34. Для получения растворов с заданным массовым содержанием соответствующих веществ необходимо добавить следующие объемы 2,2 М раствора HCl:
- 1) 16,95 мл;
 - 2) 32,55 мл;
 - 3) 126,3 мл
- 4.35. Для получения растворов с заданным массовым содержанием соответствующих веществ необходимо добавить следующие количества $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
- 1) 95,88 г или 0,393 моль;
 - 2) 43,92 г или 0,18 моль;
 - 3) 147,37 г или 0,604 моль
- 4.36. 100 г воды
- 4.37. 1,2 М
- 4.38. 197,3 г воды
- 4.39. 7,0 г воды
- 4.40. 81,5 г воды
- 4.41. 310,0 г воды
- 4.42. 5,7 г воды
- 4.43. 150,0 г воды
- 4.44. 169,45 г воды
- 4.45. 17,1 г воды
- 4.46. 409,5 г воды
- 4.47. 338,5 г воды
- 4.48. 338,0 г воды
- 4.49. 255,6 г воды
- 4.50. 1,2 моль/л
- 4.51. 0,511; 0,489
- 4.52. 0,3 л
- 4.53. 25,15 %
- 4.54. Соответственно 30 г и 90 г
- 4.55. Соответственно 661 мл и 1397 мл
- 4.56. 85,8 г
- 4.57. 480 г раствора кислоты и 420 г ангидрида
- 4.58. 22,05 % H_2SO_4
- 4.59. 100 г
- 4.60. 96,1 г
- 4.61. 580,5 г
- 4.62. 64,46 г
- 4.63. 9 г
- 4.64. 9 г
- 4.65. 31 г
- 4.66. 6,88 %; 7,4 г
- 4.67. 34,6 %; 52,7 г
- 4.68. 828,8 г
- 4.69. 25,75 г
- 4.70. 132,9 г
- 4.71. 100 г
- 4.72. 175 г
- 4.73. 31,25 г
- 4.74. 24,6 г
- 4.75. 500 г воды; 475 г KBr
- 4.76. Нет
- 4.77. 11,6 г
- 4.78. 340 г
- 4.79. 312,2 г
- 4.80. 148,0 г
- 4.81. 287,5 г пентагидрата сульфата меди и 146,2 г воды
- 4.82. 182,8 г гептагидрата сульфата магния и 66,5 г воды
- 4.83. 321,5 г гептагидрата сульфата кобальта и 172,5 г воды
- 4.84. 403,2 г гептагидрата сульфата цинка и 105,7 г воды
- 4.85. 161,2 г кристаллогидрата и 38,49 г воды
- 4.86. 144,5 г кристаллогидрата и 29,4 г воды
- 4.87. 204,3 г кристаллогидрата и 79,0 г воды
- 4.88. 424,0 г кристаллогидрата и 68,2 г воды
- 4.89. Конечная масса смеси кристаллогидратов равна $127,2 - 27,0 = 100,2$ г, из которых масса $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,1 \cdot 291,0 = 29,1$ г, а $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,3 \cdot 237,0 = 71,1$ г
- 4.90. Конечная масса смеси кристаллогидратов равна $138,8 - 32,4 = 106,4$ г, из которых масса $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,2 \cdot 256,0 = 51,2$ г, а $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,3 \cdot 184,0 = 55,2$ г

4.91. Конечная масса смеси кристаллогидратов равна $132,2 - 16,2 = 116,0$ г, из которых масса $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,2 \cdot 308,0 = 61,6$ г, а $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,2 \cdot 272,0 = 54,4$ г	4.114. 1
4.92. Конечная масса смеси кристаллогидратов равна $101,95 + 4,5 = 106,45$ г, из которых масса $\text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,15 \cdot 225,5 = 33,825$ г, а $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,35 \cdot 207,5 = 72,625$ г	4.115. 4
4.93. Конечная масса смеси кристаллогидратов равна $192,9 + 19,8 = 212,7$ г, из которых масса $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,167 \cdot 345,0 = 57,5$ г, а $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,533 \cdot 291,0 = 155,2$ г	4.116. 4
4.94. Конечная масса смеси кристаллогидратов равна $124,8 + 39,6 = 164,4$ г, из которых масса $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,2 \cdot 310,0 = 62,0$ г, а $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,4 \cdot 256,0 = 102,4$ г	4.117. 2
4.95. Конечная масса смеси кристаллогидратов равна $150,4 + 17,1 = 167,5$ г, из которых масса $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,15 \cdot 398,0 = 59,7$ г, а $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ составляет $0,35 \cdot 308,0 = 107,8$ г	4.118. 4
4.96. 10 ммоль экв/л	4.119. 2
4.97. 2,56 ммоль экв/л	4.120. 2
4.98. 8 ммоль экв/л	4.121. 2
4.99. 0,6 ммоль экв/л и 0,4 ммоль экв/л	4.122. 3
4.100. 40 г CaCO_3 и 14,2 г $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	4.123. 3
4.101. 10 ммоль экв/л	4.124. 1
4.102. 4,0 ммоль экв/л; 2,0 ммоль экв/л	4.125. 3
4.103. 0,41 г	4.126. 1
4.104. 2,4 ммоль экв/л	4.127. 4
4.105. 3,024 ммоль экв/л	4.128. 1
4.106. 0,614 г и 0,85 г	4.129. 2
4.107. 173,8 г	4.130. 1
4.108. 4,52 ммоль/л	4.131. 2
4.109. 35,04 г $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и 25,92 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	4.132. 4
4.110. 40 г CaCO_3 и 14,2 г $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	4.133. 3
4.111. 2	4.134. 2
4.112. 2	4.135. 3
4.113. 3	4.136. 2
	4.137. 3
	4.138. 1
	4.139. 2
	4.140. 2
	4.141. 4
	4.142. 4
	4.143. 2
	4.144. 2
	4.145. 3
	4.146. 3
	4.147. 2
	4.148. 2
	4.149. 3
	4.150. 4
	4.151. 2
	4.152. 3
	4.153. 2
	4.154. 1

ГЛАВА 5

Смеси веществ

Существование исходных реагентов или продуктов реакции в виде смеси веществ — ситуация в химии довольно распространенная. Для решения задач «на смеси» необходимо знание ряда алгоритмов, которые будут рассмотрены ниже.

Наиболее простыми задачами «на смеси» являются задачи, в которых на смесь веществ действуют тем или иным реагентом, селективно взаимодействующим с одним из компонентов смеси. Состав смеси в этом случае устанавливают, используя необходимое число селективных реагентов, которое на единицу меньше, чем число компонентов смеси.

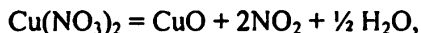
Рассмотрим в качестве примера следующую задачу.

☞ **Пример 5-1.** 23,6 г сплава меди с алюминием обработали раствором щелочи. Остаток растворили в концентрированной азотной кислоте, образовавшуюся при этом соль выделили и прокалили. Масса остатка после прокаливания составляет 16,0 г. Определите молярное соотношение меди и алюминия в исходной смеси и объем израсходованного 40 % раствора гидроксида натрия (плотность $\rho = 1,43$ г/мл).

Решение. Очевидно, что обработка сплава меди с алюминием раствором щелочи приведет к растворению алюминия, обладающего амфотерными свойствами. При этом твердым остатком взаимодействия, естественно, является медь, растворение которой в концентрированной азотной кислоте можно описать реакцией:



Дальнейшее прокаливание продукта реакции — нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ приводит к получению оксида меди CuO :



количество которого $\nu(\text{CuO}) = m(\text{CuO}) / M(\text{CuO}) = 16 \text{ г} / 80 \text{ г} = 0,2$ моль.

Из приведенных выше реакций видно, что:

$$\nu(\text{CuO}) = \nu[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,2 \text{ моль, следовательно,}$$

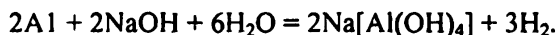
$$m(\text{Cu}) = 12,8 \text{ г, а } m(\text{Al}) = 23,6 \text{ г} - 12,8 \text{ г} = 10,8 \text{ г}$$

$$\text{или } \nu(\text{Al}) = m(\text{Al}) / M(\text{Al}) = 10,8 \text{ г} / 27 \text{ г} = 0,4 \text{ моль.}$$

Итак, молярное соотношение меди и алюминия в исходной смеси равно:

$$\nu(\text{Cu}) : \nu(\text{Al}) = 0,2 \text{ моль} : 0,4 \text{ моль} = 1 : 2.$$

Теперь определим объем израсходованного на растворение алюминия 40 % раствора гидроксида натрия:



Поскольку $\nu(\text{NaOH}) = \nu(\text{Al})$, то $m(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль} \cdot 0,4 \text{ моль} = 16 \text{ г}$.

Это отвечает массе раствора

$$m(\text{раствора}) = m(\text{NaOH}) / m(\text{раствора}) = 16 \text{ г} / 0,4 = 40 \text{ г}$$

и соответствующему объему раствора:

$$V = m(\text{раствора}) / \rho(\text{раствора}) = 40 \text{ г} / 1,43 \text{ г/мл} = 27,97 \text{ мл}.$$

Ответ: $\nu(\text{Cu}) : \nu(\text{Al}) = 1 : 2$ (0,2 моль и 0,4 моль); 27,97 мл.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

5.1. 6,0 г смеси серебра и хрома обработали концентрированной азотной кислотой, при этом выделилось 0,84 л газа (н. у.). Найдите массовую долю хрома в смеси.

5.2. Соли, образовавшиеся при взаимодействии 24,0 г железа и меди с хлором, обработали избытком горячего раствора щелочи. Осадок отделили, прокалили и получили 16,0 г черного порошка. Определите количественный состав исходной смеси.

5.3. Смесь медных и алюминиевых опилок обработали концентрированной азотной кислотой. Объем выделившегося газ равен 6,72 л (н. у.). При действии на такое же количество исходной смеси раствором гидроксида натрия также выделилось 6,72 л газа (н. у.). Каково молярное соотношение меди и алюминия в данной смеси металлов? Рассчитайте объем израсходованного 20 % раствора гидроксида натрия (плотность — 1,22 г/мл).

5.4. При действии концентрированной серной кислоты на смесь медных и железных опилок масса смеси уменьшилась на 25,53 %. Нерастворившийся остаток отделили и обработали соляной кислотой (без доступа воздуха), в результате чего было получено 63,5 г соли. Сколько граммов соли образовалось при действии концентрированной серной кислоты на исходную смесь?

5.5. При растворении смеси опилок меди, железа и золота в концентрированной азотной кислоте образовалось 13,44 л (н. у.) газа и 17,12 г нерастворившегося остатка. При растворении такой же навески исходной смеси в соляной кислоте выделилось 6,72 л газа (н. у.). Определите массовые доли металлов в исходной смеси.

5.6. Смесь порошков меди, алюминия и золота разделили на три равные части. Одну обработали соляной кислотой, при этом 5,17 г металла не

растворилось. Другую обработали концентрированной азотной кислотой — осталось 7,37 г металла. На третью действовали разбавленной азотной кислотой, в которой не растворилось 1,97 г металла. Определите массовые доли металлов в смеси.

5.7. Сплав алюминия и неизвестного двухвалентного металла растворили в концентрированной азотной кислоте. Объем выделившегося газа равен 8,96 л (н. у.). При обработке такого же количества сплава раствором щелочи выделилось 13,44 л газа (н. у.). Определите качественный и количественный состав сплава, а также молярное соотношение между металлами в исходной смеси, если известно, что при растворении в концентрированной серной кислоте 12,8 г неизвестного металла, входящего в состав сплава, выделяется 4,48 л оксида серы (IV) (н. у.). Рассчитайте объем израсходованного 25,0 % раствора гидроксида натрия (плотность 1,27 г/мл).

5.8. При действии избытка соляной кислоты на смесь алюминия с неизвестным металлом выделилось 13,44 л водорода (н. у.), а масса смеси уменьшилась вдвое. При действии на нерастворившийся остаток азотной кислоты выделилось 747 мл NO (н. у.). Найдите молярное соотношение между металлами в смеси.

5.9. После обработки 70,0 г смеси двух металлов концентрированной азотной кислотой получили соль (нитрат одного из металлов) и оксид азота (IV). При этом нерастворенными оказались 54,0 г второго металла, который может реагировать с раствором щелочи и образовать хлорид, реагируя с 67,2 л хлора (н. у.). Выделившийся оксид азота (IV) с гидроксидом калия образует смесь солей, одна из которых при разложении превращается во вторую соль с выделением 2,8 л кислорода (н. у.). Определите исходные металлы и их молярное соотношение в исходной смеси.

5.10. При действии щелочи на 44,85 г смеси двух металлов с близкими атомными массами выделилось 4,48 л газа (н. у.). Для окисления нерастворившегося остатка потребовалось 5,6 л кислорода (н. у.). Какие металлы находились в смеси и каковы их массы?

5.11. 13,5 г смеси трех металлов обработали избытком раствора щелочи, при этом выделилось 2,24 л газа (н. у.). Нерастворившийся металл массой 6,96 г обработали избытком разбавленной серной кислоты. При этом выделилось 1,008 л газа (н. у.) и осталось 4,44 г металла, который растворился в горячей концентрированной серной кислоте с выделением 1,568 мл газа (н. у.). Установите качественный и количественный состав смеси.

5.12. На растворение смеси цинка и оксида цинка израсходовано 132,8 мл 20 % раствора соляной кислоты (плотность — 1,1 г/мл). Выделившийся после сжигания газ образует 3,6 г воды. Определите массовую долю металла в смеси.

5.13. Смесь меди и оксида меди обработали 50,4 мл 36,5 % раствора HCl (плотность 1,19 г/мл). Нерастворившийся осадок отфильтровали и рас-

творили в концентрированной серной кислоте, при этом выделилось 5,6 л газа. Фильтрат нейтрализовали 30 % раствором гидроксида натрия (плотность 1,333 г/мл). Определите массовую долю металла в смеси и объем израсходованного 30 % раствора NaOH.

5.14. Смесь хлоридов алюминия и хрома (III) массой 81,7 г обработали избытком раствора гидроксида натрия и бромной воды. К образовавшемуся раствору добавили избыток раствора хлорида бария. При этом образовался желтый осадок массой 50,6 г. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

5.15. При нагревании смеси нитратов свинца и натрия образовалось 22,4 г оксида свинца и выделилось 6,72 л смеси газов. Определите массовую долю солей в исходной смеси.

5.16. Смесь хлорида натрия и гидрохлорида метиламина растворили в воде и обработали избытком раствора нитрата серебра. При этом образовалось 2,15 г осадка. Такое же количество исходной смеси обработали водным раствором гидроксида калия и нагрели. Выделившийся газ сожгли в избытке кислорода и образовавшиеся газообразные продукты пропустили в избыток известковой воды. Образовалось 0,5 г осадка. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

5.17. 10,62 г смеси фенола и бензойной кислоты обработали избытком бромной воды. При этом образовалось 33,1 г осадка. Определите массовую долю фенола в исходной смеси.

5.18. Некоторое количество смеси металлического железа с хлоридом железа (III) разделили на две равные части. Одну из них обработали соляной кислотой, в результате чего выделилось 6,72 л газа (н. у.). Другую обработали хлором при нагревании, на что потребовалось 42,6 г хлора для полного протекания реакции. Вычислите массу исходной смеси.

5.19. Некоторое количество смеси железа и бромида железа (II) разделили на две равные порции. Одну из них обработали соляной кислотой в условиях, при которых HBr остается в водном растворе, при этом выделилось 4,48 л газа (н. у.). Вторую порцию обработали хлором при нагревании, после чего масса твердого продукта оказалась на 0,1 г меньше массы исходного вещества. Найдите массовые доли компонентов в исходной смеси.

5.20. При взаимодействии 83,5 г смеси неизвестного металла II группы периодической системы элементов и его карбоната с соляной кислотой выделилось 11,2 л газов (н. у.). После сжигания смеси газов и конденсации водяных паров объем газов уменьшился до 5,6 л (н. у.). Назовите неизвестный металл и рассчитайте его массовую долю в смеси, если известно, что при прибавлении к хлориду исходного металла раствора натриевой соли хромовой кислоты образуется нерастворимая в воде соль, применяемая в качестве желтой минеральной краски.

5.21. Определите количественный состав смеси кремния, алюминия и карбоната кальция, если известно, что при ее обработке раствором щелочи выделяется 8,96 л газа (н. у.). При обработке такой же навески исходной смеси раствором соляной кислоты также выделяется 8,96 л газа (н. у.), пропускание которого через раствор гидроксида кальция приводит к образованию 8,1 г гидрокарбоната кальция.


5.22. Найдите массовую долю оксида алюминия и оксида железа (III) в смеси, если при обработке некоторого количества смеси щелочью ее масса уменьшилась на 2,0 г, а при восстановлении такого же ее количества водородом образовалось 2,7 г воды.

5.23. 55,75 г смеси CuO и Fe_2O_3 восстановили водородом. При действии на продукт избытка соляной кислоты выделилось 4,48 л водорода (н. у.). Какова масса меди, образовавшейся при восстановлении?

5.24. После прокаливания смеси безводных нитратов меди и свинца масса образовавшихся оксидов оказалась в два раза меньше массы исходной смеси. В нитратах и оксидах оба металла имеют степень окисления, равную II. Найдите массовые доли нитратов в исходной смеси.

5.25. 60 г смеси сульфата меди (II) и сульфата железа (III) обработали избытком горячего раствора гидроксида натрия. Выпавший осадок отделили, высушили, а затем прокалили в токе азота. При этом получили 17,875 г твердого остатка красного цвета. Определите количественный состав исходной смеси.

Далее проанализируем более сложную ситуацию, когда реагент одновременно взаимодействует с обоими компонентами смеси (естественно, что разбор задачи-примера проводится на простейшей, бинарной смеси). Для решения подобных задач существует изящный алгоритм, применение которого иллюстрируется следующим примером.

 **Пример 5-2.** 15 г сплава серебра с медью растворили в концентрированной азотной кислоте, получив раствор, содержащий 36,7 г нитратов этих металлов. Раствор разбавили водой и смешали с избытком раствора хлорида натрия. Какова масса выпавшего осадка?

Решение. Растворение сплава серебра с медью в концентрированной азотной кислоте можно описать следующими уравнениями реакций:



Предположим, что в сплаве содержится x молей серебра и y молей меди. Это позволяет (с учетом стехиометрических коэффициентов записанных реакций) составить систему, состоящую из двух уравнений:

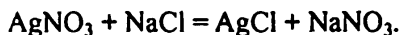
$$\begin{aligned}x \cdot M(\text{Ag}) + y \cdot M(\text{Cu}) &= m(\text{сплава}), \\x \cdot M(\text{AgNO}_3) + y \cdot M(\text{Cu(NO}_3)_2) &= m(\text{нитратов}),\end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}x \cdot 108 + y \cdot 64 &= 15,0, \\x \cdot 170 + y \cdot 188 &= 36,7.\end{aligned}$$

Решение этой системы дает: $x = 0,05$ и $y = 0,15$.

Полученное промежуточное решение, дающее состав исходной смеси, позволяет ответить на вопрос, поставленный в задаче. Действительно, добавление избытка раствора хлорида натрия к образовавшемуся раствору нитратов приводит к образованию осадка хлорида серебра:



Учитывая стехиометрические коэффициенты приведенного уравнения [$v(\text{AgNO}_3) = v(\text{AgCl})$], окончательно получаем:

$$m(\text{AgCl}) = x \cdot M(\text{AgCl}) = 0,05 \cdot 143,5 = 7,175 \text{ г.}$$

Ответ: 7,18 г AgCl.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

5.26. К 100 г водного раствора, содержащего 49 г смеси сульфатов натрия и калия, добавили избыток раствора хлорида бария. Выпавший осадок отделили, высушили. Масса его оказалась равной 69,9 г. Определите массовые доли солей в исходном растворе.

5.27. Прокаливание 51,9 г смеси нитратов меди (II) и свинца (II) привело к образованию продукта, который полностью растворили в азотной кислоте. При пропускании избытка сероводорода в образовавшийся раствор солей было получено 35,5 г черного осадка. Рассчитайте количества нитрата меди и нитрата свинца в исходной смеси солей.

5.28. Для анализа 14,0 г сплава серебра и меди его растворили в концентрированной азотной кислоте, раствор выпарили, и остаток прокалили. При прокаливании выделилось 6,16 л газа (н. у.). Каковы массовые доли металлов в сплаве?

5.29. Для анализа сплава бария с магнием навеску этого сплава растворили в разбавленной азотной кислоте, а к полученному раствору добавили избыток раствора сульфата натрия. Масса выпавшего осадка оказалась равной массе исходного сплава. Определите массовую долю магния в сплаве.

5.30. При действии избытка разбавленной азотной кислоты на 40 г смеси металлического железа, оксида железа (III) и кварцевого песка образовалось 96,8 г нитрата железа (III) и осталось 12,8 г нерастворившегося вещества. Какой объем раствора с массовой долей HCl 20 % (плотность $\rho = 1,10$ г/мл) потребовался бы для реакции с такой же массой смеси?

5.31. После нагревания 7,95 г смеси нитратов цинка и калия образовавшиеся газы были пропущены через воду, причем 0,672 л (н. у.) газа не поглотилось. Определите массу нитрата цинка в смеси.

5.32. Газы, образовавшиеся при нагревании 17 г смеси нитратов меди и свинца, были пропущены через воду. Для нейтрализации полученного раствора потребовалось 50 мл раствора 12,0 % раствора КОН (плотность 1,12 г/мл). Определите молярное соотношение нитратов свинца и меди в исходной смеси.

5.33. Для того, чтобы перевести в среднюю соль 9,5 г смеси гидрофосфата и дигидрофосфата натрия, потребовалось 10 г раствора с массовой долей гидроксида натрия 27,7 % (плотность $\rho = 1,3$ г/мл). Определите массу гидрофосфата натрия в смеси.

5.34. Для определения содержания P_2O_5 в удобрении, представляющем собой смесь нитрата и кислых фосфатов аммония, 20,0 г удобрения растворили в 480,0 г воды, а затем из полученного раствора взяли пробу для анализа массой 10,0 г. После добавления к пробе аммиака до нейтральной реакции в нее добавили избыток раствора ацетата кальция, в результате чего образовалось 0,372 г осадка. Вычислите массовую долю P_2O_5 в удобрении.

5.35. При действии избытка соляной кислоты на 8,03 г смеси карбонатов бария и натрия выделилось 1,12 л газа. Найдите массу осадка, который образуется после добавления к полученному раствору избытка сульфата калия.

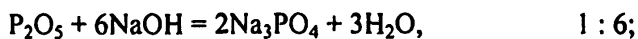
5.36. Определите состав газовой смеси (в молях), состоящей из азота, оксида углерода (II) и углекислого газа, если эта смесь смогла восстановить до металла 15,9 г оксида меди (II), после чего газ прореагировал с 50,0 мл раствора гидроксида натрия (массовая доля — 30 %; плотность — 1,333 г/мл), причем образовалась кислая соль и осталось 5,6 л непрореагировавшего газа (н. у.).

Алгоритм, аналогичный тому, который был рассмотрен в примере 5-2 в отношении смеси исходных веществ, можно с успехом применить и для определения состава смеси продуктов химической реакции.

Рассмотрим соответствующий пример.

○ **Пример 5-3.** Оксид фосфора (V), количественно выделенный из 15,5 г трикальцийфосфата, растворен в: а) 200 г 5,0 % раствора гидроксида натрия; б) 120 г 5,0 % раствора гидроксида натрия; в) 40 г 5,0 % раствора гидроксида натрия. Какие вещества и в каком количестве содержатся в образующихся растворах?

Решение. Рассмотрим реакцию взаимодействия оксида фосфора (V) с гидроксидом натрия. Очевидно, что состав образующегося продукта в значительной мере определяется соотношением количеств реагентов, вступающих в реакцию:



Действительно, для образования средней соли необходимо соотношение $\nu(\text{P}_2\text{O}_5) : \nu(\text{NaOH}) = 1 : 6$, для образования гидрофосфата — $1 : 4$ и, наконец, для образования дигидрофосфата — $1 : 2$. Поэтому для решения подобных задач прежде всего необходимо оценить задаваемое в условии задачи молярное соотношение реагентов.

Рассмотрим вариант а).

Масса трикальцийфосфата, равная 15,5 г, соответствует величине:

$$\nu[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = m[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] / M[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 15,5 / 310,0 = 0,05 \text{ моль.}$$

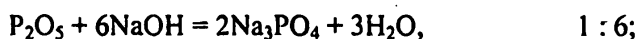
Поскольку из одного моля трикальцийфосфата при количественном выделении можно получить один моль оксида фосфора (V), то $\nu(\text{P}_2\text{O}_5) = \nu[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 0,05$ моль.

Число молей гидроксида натрия также можно легко оценить:

$$m(\text{NaOH}) = m(\text{раствора}) \cdot \omega(\text{NaOH}) = 200 \cdot 0,05 = 10 \text{ г,}$$

$$a \nu(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH}) / M(\text{NaOH}) = 10 / 40 = 0,25 \text{ моль.}$$

Следовательно, молярное соотношение реагентов в этом случае равно $\nu(\text{P}_2\text{O}_5) : \nu(\text{NaOH}) = 0,05 : 0,25 = 1 : 5$. Очевидно, что для решения задачи [случай а)] необходимо рассмотреть две реакции:



поскольку реальное соотношение реагентов — $1 : 5$ лежит между двумя соотношениями, необходимыми для получения того или иного продукта и приводимыми после записи каждой из реакций. Для решения задачи обозначим число молей P_2O_5 , идущих на образование Na_3PO_4 , через x , а число молей P_2O_5 , идущих на образование Na_2HPO_4 , через y . Тогда число молей NaOH , идущих на образование Na_3PO_4 , составит величину $6x$, а число молей NaOH , идущих на образование Na_2HPO_4 , — $4y$ и, следовательно, можно получить следующую систему уравнений:

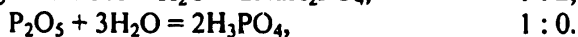
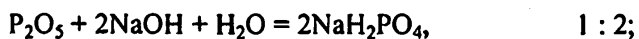
$$\begin{aligned} x + y &= 0,05, \\ 6x + 4y &= 0,25, \end{aligned}$$

решение которой дает $x = y = 0,025$ моль, т. е. количества образующихся Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 равны (по количеству молей). Массы же продуктов равны $m(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 4,1$ г и $m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 3,55$ г.

Вариант б) решается, в принципе, по схеме, аналогичной рассмотренной, и читателям предлагается самостоятельно рассмотреть этот случай.

Мы же рассмотрим решение задачи для случая в).

Для этого случая число молей $\nu(\text{P}_2\text{O}_5)$, как и в случае а), равно 0,05 моль, а $\nu(\text{NaOH}) = 0,05$ моль. Это означает, что соотношение реагентов $\nu(0,05) : \nu(\text{NaOH}) = 0,05 : 0,05 = 1 : 1$ и, поскольку часть P_2O_5 в реакции нейтрализации остается неиспользованной, для решения задачи необходимо рассмотреть следующие уравнения реакций:



Далее обозначим число молей P_2O_5 , идущих на образование NaH_2PO_4 , через x , а число молей P_2O_5 , идущих на образование H_3PO_4 , через y . Тогда число молей $NaOH$, идущих на образование NaH_2PO_4 , составит величину $2x$, и, следовательно, можно получить следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}x + y &= 0,05, \\ 2x &= 0,05,\end{aligned}$$

решение которой дает $x = y = 0,025$ моль, т. е. количества образующихся в этом случае NaH_2PO_4 и H_3PO_4 равны (по количеству молей). Массы же продуктов равны $m(NaH_2PO_4) = 3,0$ г и $m(H_3PO_4) = 2,45$ г.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

5.37. Продукты полного сгорания 4,48 л (н. у.) сероводорода в избытке кислорода поглощены 53,0 мл 16 % раствора гидроксида натрия (плотность 1,18 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.

5.38. Через раствор, содержащий 5,0 г едкого натра, пропустили 1,68 л сероводорода (н. у.). Какие соли образовались и в каком количестве?

5.39. Фосфор, количественно выделенный из 31,0 г трикальцийфосфата, окислен в атмосфере кислорода, и полученный продукт растворен в 200 г 8,4 % раствора гидроксида калия. Какие вещества и в каком количестве содержатся в образовавшемся растворе?

5.40. Углекислый газ, образовавшийся при сжигании 15 г угля, содержащего 20 % негорючих примесей, пропущен через 480 г 10 % раствора гидроксида натрия. Рассчитайте массы и массовые доли образовавшихся в растворе солей.

5.41. Образец свежеприготовленного сульфида хрома (III) массой 2,0 г внесли в 20,55 мл 10,0 % раствора гидроксида калия (плотность — 0,9 г/мл). Смесь, образовавшуюся после реакции, отфильтровали, и фильтрат разбавили до объема 50,0 мл. Определите молярные концентрации соединений, содержащихся в растворе после разбавления.

5.42. Образец свежеприготовленного сульфида алюминия массой 1,5 г внесли в 11,5 мл 20 % раствора гидроксида натрия (плотность — 1,22 г/мл). Смесь, образовавшуюся после реакции, отфильтровали, и фильтрат разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений, содержащихся в растворе после разбавления.

5.43. Пробу абсолютированного (обезвоженного) этанола, содержащего в качестве примеси 0,5 % оксида фосфора (V), сожгли в толстостенном металлическом сосуде в избытке кислорода. Оставшиеся после охлаждения реакционной смеси газы отделили, а полученный раствор нагрели до прекращения выделения газа, после чего к нему добавили равный по массе 0,5 % раствор гидроксида калия. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

5.44. Реактор объемом 40,0 л разделен герметической перегородкой на две равные части. Одна половина заполнена аммиаком под давлением 602,35 кПа, вторая — хлороводородом под давлением 180,625 кПа; температура обоих газов 17° С. Перегородку убрали. Оставшийся после окончания реакции газ был полностью поглощен 466 г 21,03 % раствора ортофосфорной кислоты. Определите, какие вещества содержатся в полученном растворе и каковы их массовые доли.

5.45. 16,6 г смеси этилового и пропилового спиртов обработали избытком натрия, при этом выделилось 3,36 л водорода (н. у.). Определите массовые доли спиртов в смеси. Какое количество этой смеси потребуется для получения такого объема водорода, который мог бы восстановить 24,6 г нитробензола до анилина?

5.46. Для полного гидролиза смеси этиловых эфиров уксусной и пропионовой кислот потребовалось 40 г 20 % раствора гидроксида натрия. При сжигании такого же количества исходной смеси веществ образовалось 20,16 л углекислого газа. Определите количественный состав смеси.

5.47. При обработке трех равных порций уксусной кислоты, содержащей примесь этилового спирта и ацетальдегида: а) избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделилось 11,2 л газа (н. у.); б) избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 2,16 г осадка; в) при нагревании с несколькими каплями концентрированной серной кислоты образовалось 0,88 г сложного эфира. Определите массовую долю примесей в уксусной кислоте.

5.48. При обработке 13,4 г эквимолекулярной смеси предельной одноосновной карбоновой кислоты и первичного спирта, имеющих одинаковое число атомов углерода в молекуле, избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился углекислый газ, объем которого в 6 раз меньше объема углекислого газа, полученного при сжигании того же количества этой смеси. Какие вещества и в каком количестве находятся в этой смеси?

5.49. При дегидрировании смеси циклогексана и циклогексена в бензол выделился водород в количестве, необходимом и достаточном для полного восстановления 36,9 г нитробензола в анилин. Найти массовые доли циклогексана и циклогексена в исходной смеси, если известно, что такое же количество этой смеси может обесцветить 480 г 10 % раствора брома в четыреххлористом углероде.

5.50. Эквимолекулярная смесь двух газообразных углеводородов (предельного и непредельного), содержащих одинаковое число атомов углерода в молекуле, может обесцветить 80 г 20 % раствора брома в четыреххлористом углероде. При сжигании того же количества смеси углеводородов образуется 13,44 л углекислого газа. Какие углеводороды и в каком количестве находятся в смеси?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

5.51. При действии избытка раствора соляной кислоты на смесь гидроксида и гидрокарбоната калия образовалось 44,7 г хлорида калия и выделилось 8,96 л газа. Массовая доля КОН в исходной смеси равна:

- 1) 62,1 % 2) 47,8 % 3) 35,3 % 4) 21,9 %

5.52. На растворение смеси цинка и оксида цинка было израсходовано 60 г 36,5 % раствора HCl. При этом выделилось 4,48 л газа. Массовая доля цинка в исходной смеси равна:

- 1) 38,4 % 2) 45,4 % 3) 61,6 % 4) 72,8 %

5.53. При действии избытка бромной воды на 10 г смеси олеиновой и пальмитиновой кислот образовалось 6,63 г продукта бромирования. Массовая доля пальмитиновой кислоты равна:

- 1) 27,3 % 2) 38,7 % 3) 57,7 % 4) 63,3 %

5.54. После прокаливании 100 г смеси карбоната натрия и гидрокарбоната натрия масса остатка составила 69 г. Массовые доли солей в исходной смеси соответственно равны:

- 1) 52 % и 48 % 2) 33 % и 57 % 3) 27 % и 73 % 4) 16 % и 84 %

5.55. 13,5 г смеси уксусной и аминоксусной кислот нейтрализовали 50 г раствора 7,3 % HCl. Масса КОН, необходимая для полной нейтрализации смеси, равна:

- 1) 33,6 г 2) 22,4 г 3) 11,2 г 4) 5,6 г

5.56. На реакцию смеси аланина и уксусной кислоты массой 100 г израсходовали 105 г раствора 10 % HCl. Массовая доля уксусной кислоты в исходной смеси:

- 1) 26,4 % 2) 37,5 % 3) 53,2 % 4) 74,4 %

5.57. При действии избытка соляной кислоты на смесь бензола и пиридина массой 5 г образовалась соль массой 5,8 г. Массовая доля бензола в исходной смеси равна:

- 1) 5 % 2) 12 % 3) 18 % 4) 21 %

5.58. При пропускании через смесь безводного этанола и аминоксусной кислоты тока сухого газообразного HCl получено 2,1 г твердого вещества. Количество спирта, вступившего в реакцию, равно:

- 1) 0,15 моль 2) 0,1 моль 3) 0,015 моль 4) 0,01 моль

5.59. При растворении 17,4 г смеси нитридов магния и кальция в воде образовалось 6,72 л газа (н. у.). Массовые доли веществ в исходной смеси:

1) 27,2 % и 72,8 %

2) 35,5 % и 64,5 %

3) 45 % и 55 %

4) 57,5 % и 42,5 %

5.60. При действии избытка соляной кислоты на смесь магния с алюминием масса выделившегося водорода составила 9,2 % от массы исходной смеси. Массовые доли металлов в исходной смеси равны:

1) 81,7 % и 18,3 %

2) 68,8 % и 31,2 %

3) 57,7 % и 42,3 %

4) 36 % и 64 %

5.61. При прокаливании смеси карбоната магния и карбоната кальция масса остатка составила 50,7 % от массы исходной смеси. Массовые доли солей в исходной смеси соответственно равны:

1) 63,2 % и 36,8 %

2) 57,3 % и 42,7 %

3) 48,2 % и 51,8 %

4) 34,5 % и 65,5 %

5.62. При растворении сплава лития и магния в разбавленной серной кислоте выделилось 0,2 г водорода, а из раствора было получено 11,5 г смеси безводных солей. Массовые доли металлов в смеси равны:

1) 36,8 % Li, 63,2 % Mg

3) 32 % Li, 68 % Mg

2) 35,2 % Li, 64,8 % Mg

4) 30 % Li, 70 % Mg

5.63. При растворении смеси цинка и карбоната цинка в соляной кислоте масса образовавшихся газов составила 20 % от массы исходной смеси. Массовые доли веществ в исходной смеси равны:

1) 54 % Zn, 36 % ZnO

3) 47,3 % Zn, 52,7 % ZnO

2) 51,8 % Zn, 48,2 % ZnO

4) 60 % Zn, 40 % ZnO

5.64. При действии избытка 60 % раствора азотной кислоты на 5,14 г смеси сульфида цинка и сульфида меди (I) выделилось 8,1 л бурого газа (н. у.). Массовые доли ZnS и Cu₂S в исходной смеси равны:

1) 37,7 % и 62,3 %

2) 43,2 % и 56,8 %

3) 50 % и 50 %

4) 57,2 % и 42,8 %

5.65. При полном сжигании 15,4 г смеси метана и этана образовалась газовая смесь, содержащая 44 г углекислого газа. Массовые доли метана и этана в исходной смеси соответственно равны:

1) 33,2 % и 66,8 %

3) 41,6 % и 58,4 %

2) 40,5 % и 59,5 %

4) 50 % и 50 %

5.66. В газовой смеси, полученной при полном сжигании 17 г смеси метана и этана, содержится 34,2 г воды. Мольные доли метана и этана в исходной смеси соответственно равны:

1) 27,5 % и 72,5 %

3) 55 % и 45 %

2) 35 % и 65 %

4) 62,5 % и 37,5 %

5.67. В газовой смеси, полученной при полном сжигании метана и этана, содержится 0,5 молей углекислого газа и 0,85 молей воды. Массовые и мольные доли метана и этана в исходной смеси соответственно равны:

- | | |
|---|---|
| 1) 41,5 % CH_4 , 58,5 % C_2H_6 ; | 57 % CH_4 , 43 % C_2H_6 |
| 2) 45,5 % CH_4 , 54,5 % C_2H_6 ; | 60 % CH_4 , 40 % C_2H_6 |
| 3) 50 % CH_4 , 50 % C_2H_6 , | 72 % CH_4 , 28 % C_2H_6 |
| 4) 62,3 % CH_4 , 37,7 % C_2H_6 , | 81 % CH_4 %, 19 % C_2H_6 |

5.68. При сгорании 11,2 л смеси бутана и пропана образуется 39,2 л углекислого газа. Мольные доли пропана и бутана в исходной смеси соответственно равны:

- | | |
|----------------|----------------|
| 1) 30 % и 70 % | 2) 38 % и 62 % |
| 3) 50 % и 50 % | 4) 67 % и 33 % |

5.69. При обработке 11,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов избытком аммиачного раствора оксида серебра выпало 86,4 г осадка. Масса альдегида в исходной смеси равна:

- | | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| 1) 9,1 г | 2) 5,4 г | 3) 3,0 г | 4) 2,5 г |
|----------|----------|----------|----------|

5.70. При обработке 11 г смеси этилового и пропилового спиртов избытком натрия выделилось 2,24 л водорода. Массовая доля этилового спирта в исходной смеси равна:

- | | | | |
|-----------|-----------|------------|---------|
| 1) 72,3 % | 2) 58,7 % | 3) 39,15 % | 4) 30 % |
|-----------|-----------|------------|---------|

5.71. При окислении подкисленным раствором KMnO_4 34 г смеси бензола, толуола и этилбензола образовалось 18,3 г бензойной кислоты и 1,12 л CO_2 . Массовые доли бензола, толуола и этилбензола соответственно равны:

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1) 66 %; 28 %; 6 % | 3) 57 %; 27 %; 16 % |
| 2) 60 %; 30 %; 10 % | 4) 43 %; 35 %; 20 % |

5.72. Газ, образовавшийся при прокаливании 12,8 г сульфида меди (I), пропустили через 200 мл 0,25 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (плотность 1 г/мл). Массовая доля вещества в полученном растворе и масса осадка соответственно равны:

- | |
|--|
| 1) 23 % $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$ и 12,1 г BaSO_3 |
| 2) 15 % $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$ и 9,3 г BaSO_3 |
| 3) 5,5 % $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$ и 6,8 г BaSO_3 |
| 4) 4,3 % $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$ и 4,3 г BaSO_3 |

5.73. Массовые доли солей в растворе, полученном при пропускании 5,6 л сернистого газа (н. у.) через 100 г 15 % раствора KOH , равны:

- | |
|--|
| 1) 45,2 % NaHSO_3 и 54,8 % Na_2SO_3 |
| 2) 38,2 % NaHSO_3 и 61,8 % Na_2SO_3 |

3) 27,3 % NaHSO_3 и 72,7 % Na_2SO_3

4) 20 % NaHSO_3 и 80 % Na_2SO_3

5.74. Массовые доли веществ в растворе, полученном при пропускании 2,24 л (н. у.) аммиака через 100 мл 20 % раствора H_3PO_4 (плотность 1,11 г/мл), равны:

1) 21 % NaH_2PO_4 , 22 % H_3PO_4

2) 10 % NaH_2PO_4 , 11 % H_3PO_4

3) 8,5 % NaH_2PO_4 , 7,8 % H_3PO_4

4) 6,2 % NaH_2PO_4 , 5,35 % H_3PO_4

5.75. Массовые доли солей в растворе, полученном при растворении в 100 г воды 2,84 г оксида фосфора (V) и 2,4 г гидроксида натрия, равны:

1) 3,3 % NaH_2PO_4 , 4,6 % Na_2HPO_4

2) 2,8 % NaH_2PO_4 , 3,6 % Na_2HPO_4

3) 2,3 % NaH_2PO_4 , 2,7 % Na_2HPO_4

4) 1,85 % NaH_2PO_4 , 2,3 % Na_2HPO_4

5.76. Отношение количеств солей, образовавшихся при растворении в воде смеси аммиака и оксида серы (IV) с плотностью по гелию 8,95, равно:

1) 1 : 3

2) 1 : 2

3) 1 : 1

4) 1 : 4

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ И ТЕСТАМ ГЛАВЫ 5

5.1. 32,5 %

5.2. 53,3 % Cu, 46,7 % Fe

5.3. $\nu(\text{Cu}) : \nu(\text{Al}) = 3 : 4$ (0,15 моль и 0,2 моль); 32,79 мл гидроксида натрия

5.4. 24,0 г

5.5. 52,9 % Cu, 46,3 % Fe и 0,8 % Au

5.6. 30,27 % Cu, 51,09 % Al и 18,64 % Au

5.7. Неизвестный металл — медь;
 $\nu(\text{Al}) : \nu(\text{Cu}) = 2 : 1$ (0,4 моль и 0,2 моль); 50,4 мл

5.8. $\nu(\text{Al}) : \nu(\text{Ag}) = 4 : 1$ (0,4 моль и 0,1 моль)

5.9. Медь и алюминий; $\nu(\text{Cu}) : \nu(\text{Al}) = 1 : 8$ (0,25 моль и 2,0 моль)

5.10. 13,1 г цинка и 31,75 г меди

5.11. 6,54 г цинка, 2,52 г железа и 4,44 г меди

5.12. 44,5 %

5.13. 5 % меди, 106,64 мл

5.14. 61,2 % AlCl_3 , 38,8 % CrCl_3

5.15. 79,6 % $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 20,4 % NaNO_3

5.16. 61,3 % NaCl и 38,7 %

5.17. 88,5 % фенола

5.18. 109,8 г

5.19. 11,5 % железа, 88,5 % FeBr_2

5.20. 41 % Ba, 59 % BaCO_3

5.21. 1,4 г кремния, 5,4 г алюминия и 10,0 г карбоната кальция

5.22. 20 % оксида алюминия

5.23. 31,75 г

5.24. 30 % нитрата свинца.

5.25. 40 г CuSO_4 , 20 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

5.26. 14,2 % Na_2SO_4 , 34,8 % K_2SO_4

5.27. 18,8 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 33,1 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

5.28. 77,14 % Ag

5.29. 58,8 %	5.50. 0,1 моль пропана и 0,1 моль пропилена
5.30. 133 мл	5.51. 4
5.31. 1,89 г	5.52. 3
5.32. 2 : 1	5.53. 3
5.33. 7,1 г	5.54. 4
5.34. 2,48 %	5.55. 3
5.35. 6,99 г	5.56. 4
5.36. 0,25 молей каждого	5.57. 4
5.37. 19,8 % NaHSO_3 и 8,0 % Na_2SO_3	5.58. 3
5.38. 1,4 г NaHS и 3,9 г Na_2S	5.59. 4
5.39. 13,6 г KH_2PO_4 и 17,4 г K_2HPO_4	5.60. 2
5.40. 67,2 г и 12,82 % NaHCO_3 ; 21,2 г и 4,04 % Na_2CO_3	5.61. 1
5.41. 0,2 М K_2S и 0,4 М $\text{KCr}(\text{OH})_4$	5.62. 1
5.42. 0,6 М Na_2S и 0,2 М $\text{NaAl}(\text{OH})_4$	5.63. 3
5.43. 0,254 % K_2HPO_4 и 0,209 % KH_2PO_4	5.64. 1
5.44. 28,35 % $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и 3,24 % NH_4OH	5.65. 3
5.45. 1,5 % спирта, 27,7 % этанола и 72,3 % пропанола, 66,4 г смеси	5.66. 4
5.46. 46,3 % этилового эфира уксусной кислоты и 53,7 % этилового эфира пропионовой кислоты	5.67. 1
5.47. 1,5 % спирта и 1,42 % ацетальдегида	5.68. 3
5.48. 7,4 г пропионовой кислоты и 6 г пропилового спирта	5.69. 3
5.49. 25,5 % циклогексана и 74,5 % циклогексена	5.70. 4
	5.71. 3
	5.72. 4
	5.73. 1
	5.74. 2
	5.75. 3
	5.76. 3

ГЛАВА 6

Химическая кинетика

Химическая кинетика — один из важнейших разделов химии, задача которого — трактовка качественных и количественных изменений химического процесса, происходящих во времени. Обычно эту общую задачу подразделяют на две более конкретные:

1) *выявление механизма реакции* — установление элементарных стадий процесса и последовательности их протекания (качественные изменения);

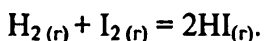
2) *количественное описание химической реакции* — установление строгих соотношений, которые могли бы удовлетворительно предсказывать изменения количества исходных реагентов и продуктов по мере протекания реакции.

6.1. Основные представления о механизме химических реакций

Установление всех элементарных стадий и последовательности их протекания при выявлении механизма конкретной химической реакции является, безусловно, задачей-максимумом. Такой подход имеет важное теоретическое значение. Действительно, накопление информации о механизме отдельных химических реакций позволит не только классифицировать их по тем или иным признакам, но и будет в дальнейшем способствовать созданию общей теории химических реакций (как это произошло, например, с цепными химическими реакциями). Однако для любого, даже достаточно простого химического процесса решение указанной задачи-максимума представляет собой чрезвычайно сложную (а порой — просто нерешаемую) проблему. Поэтому выявление механизма конкретной химической реакции, как правило, ограничивается лишь решением задачи-минимума — определением наиболее медленной элементарной стадии, которую принято называть лимитирующей, то есть определяющей скорость всего химического процесса в целом. Поскольку выбранный упрощенный

подход, тем не менее, позволяет решить важную практическую задачу ускорения химической реакции (за счет воздействия на ее лимитирующую стадию), то для большинства реакций такой уровень выявления механизма протекающего процесса оказывается вполне достаточным.

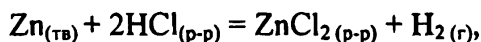
Решая задачу о выявлении механизма конкретной химической реакции (на мини- или макси- уровне), следует прежде всего иметь в виду, что характер взаимодействия существенно зависит от агрегатного состояния реагентов и продуктов. Реагенты и продукты, вместе взятые, образуют так называемую *физико-химическую систему*. Совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела, называют фазой. Например, смеси газов при нормальных условиях независимо от их природы образуют одну фазу. Жидкие системы могут быть однофазны (например, система «вода — спирт») или многофазны (система «вода — бензол» двухфазна, а система «вода — бензол — ртуть» состоит из трех фаз). Более сложным является поведение с участием твердых фаз: если в стакан с водой внести несколько кристаллов поваренной соли, то в первый момент образуется двухфазная система, которая превратится в однофазную после полного растворения соли. Системы, состоящие из одной фазы, называются *гомогенными*, а системы, содержащие несколько фаз, — *гетерогенными*. Соответственно этому в химии введено понятие о *гомогенных и гетерогенных реакциях*. Реакцию в целом называют гомогенной, если реагенты и продукты составляют одну фазу. Это хорошо иллюстрируется так называемыми обратимыми химическими реакциями. В качестве примера таких реакций рассмотрим синтез йодоводорода из простых веществ:



Действительно, для приведенной реакции и реагенты (H_2 и I_2), и продукт (HI) находятся в одной фазе, и в системе « $\text{H}_2 - \text{I}_2 - \text{HI}$ » возможно одновременное протекание как прямой (синтез йодоводорода из водорода и йода), так и обратной (распад HI на простые исходные вещества) реакций. Поэтому реакция в целом (и прямая, и обратная) является гомогенной.

Для *необратимых* химических реакций (как известно, *признаком протекания таких реакций является образование газа, осадка или слабо диссоциирующего соединения*) реакция в целом не может являться гомогенной. В этом случае гомогенными являются только прямые реакции, поскольку обратные реакции практически не протекают. Более того, при выделении газа или выпадении осадка в обратную реакцию должны вступать реагенты, находящиеся в разных фазах соответствующих систем «жидкость — газ» и «жидкость — твердое», что само по себе уже является признаком гетерогенности.

Наконец, к гетерогенным реакциям в целом относятся обычно такие процессы, в которых гетерогенными являются и прямая, и обратная реакции. Так, например, процесс растворения металла в кислоте:

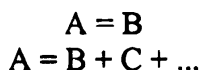


является в целом гетерогенной реакцией, в которой и прямая — растворение Zn в HCl, и обратная — восстановление ZnCl₂ водородом (в случае возможности ее протекания) реализуются в гетерогенных системах «твердое — жидкость» и «жидкость — газ» соответственно.

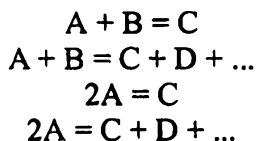
В настоящем пособии мы будем рассматривать только гомогенные химические реакции, протекающие в газах или в разбавленных растворах.

Одним из важнейших понятий механизма гомогенных химических реакций является молекулярность элементарной стадии — число молекул, участвующих в конкретном элементарном акте взаимодействия. По этому признаку различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и три-молекулярные.

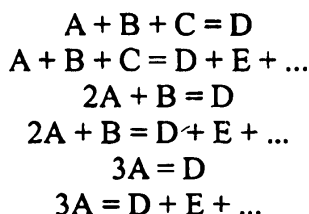
Мономолекулярными называют такие элементарные реакции, в которых происходят химические превращения одной молекулы в одну, две или более других. Мономолекулярные реакции в общем виде можно описать одним из следующих уравнений:



Бимолекулярные — это такие элементарные реакции, в которых химическое превращение осуществляется при столкновении двух молекул:



Наконец, в тримолекулярных элементарных реакциях химическое превращение происходит при тройном молекулярном соударении (что само по себе — достаточно редкое явление):



Поскольку вероятность одновременного столкновения четырех и более молекул чрезвычайно низка (точнее, вероятность такого события — бесконечно мала), то реакции большей молекулярности (то есть более чем тримолекулярные) практически не встречаются и теоретически не рассматриваются.

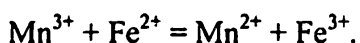
Хотя введенная классификация механизма химических реакций, основанная на понятии молекулярности элементарных стадий, описывает происходящие процессы на микрокинетическом уровне (на уровне моле-

кул), развитые представления, тем не менее, носят наглядный и понятный характер. Вместе с тем возможность использования этих представлений весьма проблематична. Действительно, в каждом конкретном случае достаточно трудно (более точно — невозможно) перекинуть логический «мост» между уравниванием химической реакции и ее молекулярностью.

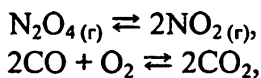
Это связано с тем, что в подавляющем большинстве случаев уравнение химической реакции свидетельствует только о том, какие вещества и в каких количествах вступают в реакцию, какие — образуются, но ничего не говорит о механизме реакции. Между тем в большинстве случаев даже для гомогенных реакций механизм очень сложен, и реакция протекает в несколько стадий, что, естественно, «маскируется» ее уравнением. Более того, определение механизма химической реакции является специальной задачей химической кинетики, которую решают, используя современные химические и физические методы исследования, и к настоящему времени окончательно выявлен механизм лишь ограниченного числа реакций.

В связи с этим в химической кинетике введено понятие о простой реакции — такой гипотетической реакции, уравнение которой полностью совпадает с элементарным актом химического взаимодействия. Данный подход позволяет выделять из всего множества химических реакций те гомогенные реакции, для которых суммарный коэффициент при исходных веществах в уравнении реакции является целым числом, не превышающим 3, и условно отождествлять их с «элементарными» реакциями. Это дает право применять количественный аппарат, используемый обычно лишь при анализе элементарных стадий химического процесса, к описанию широкого круга выделенных таким образом реальных химических взаимодействий.

Действительно, примерами реакций, которые, по-видимому, являются элементарными, могут служить лишь реакции переноса электрона между двумя различными ионами в растворе, например:



После введения понятия простой реакции круг химических реакций, которые условно можно считать «элементарными» значительно расширяется. Например, прямые и обратные реакции, описываемые приведенными ниже уравнениями:



целесообразно условно рассматривать как «элементарные», несмотря на их достаточно сложный механизм. Такая двойственная ситуация (реакция — «элементарная», а механизм — сложный) формально ликвидируется переводом этих реакций в «ранг» простых (суммарные коэффициенты при исходных веществах в уравнениях прямых и обратных реакций являются целыми числами, не превышающими 3). Этот подход позволяет формаль-

но применять кинетические уравнения для описания подобных реакций, не рассматривая их механизм.

По тем же соображениям кинетическое описание можно применить к прямой реакции:



для которой сумма коэффициентов при исходных реагентах ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4) равна 2 и, следовательно, она является простой.

В то же время, несмотря на то, что сумма коэффициентов при реагентах Na_2SO_4 , H_2SO_3 и S равна 3, обратная реакция является гетерогенной и не может рассматриваться как простая.

Таким образом, все наши дальнейшие рассуждения, кроме особо оговоренных случаев, будут относиться к простым реакциям.

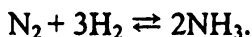
6.2. Скорость химической реакции

Основным понятием в химической кинетике является понятие о скорости реакции: скорость химической реакции w определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Если при неизменном объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от c_1 до c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2 , то в соответствии с определением скорость реакции за данный промежуток времени равна:

$$w = -(c_2 - c_1) / (t_2 - t_1) = -\Delta c / \Delta t. \quad (6-1)$$

Знак «-» в правой части уравнения (6-1) появляется по следующей причине. По мере протекания реакции ($t_2 - t_1 > 0$) концентрация реагентов убывает, следовательно, $c_2 - c_1 < 0$, а так как скорость реакции всегда положительна, то перед дробью следует поставить знак «-».

Обратите внимание на то, что скорость реакций можно измерять по изменению концентрации любого из реагентов или продуктов, но численное значение скорости зависит от этого выбора, например:



В этой реакции взаимодействие 1 моль N_2 с 3 моль H_2 сопровождается появлением 2 моль NH_3 . Поэтому значения скорости реакции, рассчитанные по изменению концентраций N_2 , H_2 или NH_3 , неодинаковы, но связаны между собой соотношением 1 : 3 : 2. Отметим, что реакция синтеза аммиака является, по-видимому, одним из немногочисленных исключений. Несмотря на то, что в этой реакции сумма коэффициентов при исходных реагентах (N_2 и H_2) равна 4, ее часто используют для иллюстрации в разделах «Химическая кинетика» и «Химическое равновесие», т. е. условно считают простой реакцией.

Отметим, что для реакций, протекающих в растворах, концентрации реагентов выражают в молях на 1 л (моль/л), а скорость реакции — в молях на 1 л за 1 с (моль/л·с).

Как же можно проследить за скоростью протекания реакции? В простейшем случае для реакции, протекающей в растворе, это можно сделать непосредственно, измеряя концентрацию реагентов или продуктов через определенные промежутки времени. Иногда о скорости взаимодействия судят по изменению других свойств системы, если эти свойства изменяются пропорционально концентрации; например, изменение:

- а) интенсивности окраски: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{r})$;
- б) объема: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{r}) + \frac{1}{2} \text{O}_2$;
- в) давления: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \frac{1}{2} \text{O}_2$;
- г) массы твердого продукта: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ и т. д.

Как уже указывалось выше, скорость химической реакции зависит от многих факторов, включая природу реагентов, концентрацию реагирующих веществ и температуру, наличие катализаторов.

Рассмотрим главные из этих факторов.

Влияние концентрации реагентов может быть объяснено на основе уже рассмотренных выше представлений, согласно которым химическое взаимодействие является результатом столкновения частиц реагирующих веществ. Увеличение числа частиц в данном объеме приводит к более частым их столкновениям, то есть к увеличению скорости реакции. Если при химическом взаимодействии сталкиваются частицы нескольких видов, то число таких столкновений пропорционально произведению концентраций этих частиц.

Влияние концентрации реагентов на скорость химического взаимодействия выражается основным законом химической кинетики — *законом действующих масс*:

Скорость простой гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов.

Скорость простой реакции $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ равна:

$$w = k \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}}. \quad (6-2)$$

Скорость простой реакции $\text{A} + \text{B} + \text{C} = \text{ABC}$ равна:

$$w = k \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}} \cdot c_{\text{C}}. \quad (6-3)$$

В общем случае для скорости простой реакции имеем:

$$\begin{aligned} a\text{A} + b\text{B} &= d\text{D}, \\ w &= k \cdot c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b. \end{aligned} \quad (6-4)$$

Уравнения (6-2)–(6-4) называются кинетическими уравнениями химической реакции, в которых k — константа скорости.

Физический смысл константы скорости можно установить, если принять, что $c_A = c_B = 1$ моль/л. Тогда константа скорости k численно равна скорости реакции w , с которой реагируют вещества при их концентрации, равной единице.

Отметим также, что для уравнения (6-4), как и для других уравнений, существует эквивалентная запись:

$$w = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b. \quad (6-5)$$

6.2.1. Алгоритмы использования основного уравнения химической кинетики

⊖ **Пример 6-1.** Реакцию между веществами А и В можно описать уравнением $2A + B = C$; концентрация вещества А равна 8 моль/л, а вещества В — 5 моль/л. Как изменится скорость химической реакции в момент, когда в реакционной смеси останется 40 % вещества В, по отношению к начальной скорости реакции?

Решение. Определим начальные и конечные концентрации реагентов (моль/л) в рассматриваемой реакции, учитывая, что при достижении конечных условий в реакционной смеси остается 40 % вещества В.

$$\begin{array}{rcl} 2A + B = C \\ \text{«0»} & 8 & 5 & 0 \\ \text{«к»} & 2 & 2 & 3. \end{array}$$

Тогда скорость реакции в начальный и конечный моменты можно представить следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} w_0 &= k \cdot [A]^2 \cdot [B] = k \cdot [8]^2 \cdot [5] = 320 k, \\ w_k &= k \cdot [A]^2 \cdot [B] = k \cdot [2]^2 \cdot [2] = 8 k. \end{aligned}$$

Откуда следует, что скорость уменьшается в

$$w_0 / w_k = 320 k / 8 k = 40 \text{ раз.}$$

Ответ: скорость уменьшится в 40 раз.

⊖ **Пример 6-2.** Определите, как изменится скорость прямой реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$, если общее давление в системе увеличить в 4 раза?

Решение. Поскольку реакция, приведенная в задаче, является простой гомогенной реакцией, то для нее можно записать выражения закона действующих масс:

$$w_1 = k \cdot [CO]^2 \cdot [O_2].$$

После увеличения давления в системе в четыре раза, что отвечает увеличению концентрации обоих реагентов (и CO , и O_2) в четыре раза, имеем:

$$w_2 = k \cdot (4[CO])^2 \cdot (4[O_2]) = 64 k [CO]^2 \cdot [O_2] = 64 \cdot w_1.$$

Ответ: скорость реакции возрастет в 64 раза.

Ниже приводятся несколько задач подобного типа для самостоятельного решения.

6.1. В начальный момент времени протекания реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$, концентрации исходных реагентов и продуктов реакции были равны (моль/л): $[\text{N}_2] = 1,5$; $[\text{H}_2] = 2,5$; $[\text{NH}_3] = 0$. Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака стала равной 0,5 моль/л?

6.2. Начальные концентрации веществ в реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ были равны (моль/л): $[\text{CO}] = 0,5$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,6$; $[\text{CO}_2] = 0,4$ и $[\text{H}_2] = 0,2$. Вычислите концентрации всех участвующих в реакции веществ после того, как прореагировало 60 % H_2O .

6.3. Реакция выражается уравнением $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$. Через некоторое время после начала реакции концентрации участвующих в ней веществ стали (моль/л): $[\text{HCl}] = 0,85$; $[\text{O}_2] = 0,44$; $[\text{Cl}_2] = 0,30$. Какими были концентрации HCl и O_2 в начале реакции?

6.4. Реакция идет по уравнению $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$. Считая реакцию простой, оцените, как изменится скорость реакции, если увеличить давление в 2 раза?

6.5. Реакция идет по уравнению $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S} \downarrow$. Как изменится скорость реакции после разбавления реагирующей смеси в 4 раза?

6.6. Константа скорости реакции $\text{A} + 2\text{B} = 3\text{C}$ равна $0,6 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Начальные концентрации $[\text{A}] = 2,0$ моль/л, а $[\text{B}] = 2,5$ моль/л. В результате реакции концентрация вещества В оказалась равной 0,5 моль/л. Вычислите, какова концентрация вещества А и скорость прямой реакции.

6.7. Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $3\text{A} + \text{B} = 2\text{C}$. Начальная концентрация вещества А равна 0,3 моль/л, вещества В — 0,5 моль/л, а константа скорости — $0,8 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$. Рассчитайте начальную скорость прямой реакции и скорость по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшается на 0,1 моль.

6.8. Разложение N_2O на поверхности катализатора при высоких температурах протекает по уравнению $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$. Константа скорости данной реакции равна $5 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 1173 К. Начальная концентрация N_2O — 3,2 моль/л. Определите скорость реакции при заданной температуре в начальный момент и в тот момент, когда разложится 25 % N_2O .

6.9. Реакция идет по уравнению $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Начальные концентрации реагирующих веществ были: $[\text{NO}] = 0,8$ моль/л и $[\text{O}_2] = 0,6$ моль/л. Как изменится начальная скорость реакции, если концентрацию кислорода увеличить до 0,9 моль/л, а концентрацию оксида азота — до 1,2 моль/л?

6.2.2. Алгоритмы использования уравнений, учитывающих влияние температуры на скорость химической реакции

Многочисленные опыты показывают, что при повышении температуры скорость большинства химических реакций существенно увеличивается, причем для реакций в гомогенных системах при нагревании на каждые десять градусов скорость реакции возрастает в 2–4 раза (*правило Вант-Гоффа*). Иначе говоря, при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции возрастает в геометрической прогрессии. Как объяснить столь высокую температурную чувствительность скорости реакции? На первый взгляд может показаться, что она связана с увеличением числа молекулярных столкновений, однако это не так. Согласно расчетам, общее число столкновений молекул при повышении температуры на десять градусов возрастает только на 1,6 %, а число прореагировавших молекул возрастает на 200–400 %.

Чтобы объяснить наблюдаемые расхождения, С. Аррениус предположил, что влияние температуры сводится, главным образом, к увеличению числа активных молекул, т. е. молекул, столкновение которых приводит к образованию продукта (эффективные столкновения). Согласно С. Аррениусу, доля эффективных столкновений, равная отношению их числа ($n_{\text{эфф}}$) к общему числу столкновений (n), изменяется с температурой:

$$\alpha = n_{\text{эфф}} / n = e^{-E/RT}. \quad (6-6)$$

В этом уравнении фигурирует величина E , имеющая размерность энергии (Дж/моль) и названная энергией активации, R — молярная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К). Энергия активации — это та энергия, которой должны обладать молекулы для эффективного столкновения. Естественно, что она в большинстве случаев больше, чем средняя энергия молекул.

Приведем решения нескольких типичных задач, связанных с изменением кинетических параметров с температурой.

☞ **Пример 6-3.** Скорость реакции при 0° С равна 1 моль/л·с. Вычислите скорость этой реакции при 30° С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Решение. Воспользуемся формулой, количественно выражающей правило Вант-Гоффа:

$$w_2 / w_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}.$$

Подставляя данные задачи в приведенное выражение, получаем:

$$w_2 = w_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10} = (1 \text{ моль/л·с}) = 3^{(303 - 273)/10} = 27 \text{ моль/л·с}.$$

Ответ: 27 моль/л·с.

○ **Пример 6-4.** Реакция при температуре 50° С протекает за 2 мин 15 с. За сколько времени закончится эта реакция при температуре 70° С, если в данном температурном интервале температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

Решение. Учитывая, что скорость химической реакции при данной температуре обратно пропорциональна продолжительности ее протекания, подставим данные, приведенные в задаче, в формулу, количественно выражающую правило Вант-Гоффа:

$$w_2 / w_1 = t_2 / t_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

$$t_2 = t_1 / \gamma^{(T_2 - T_1)/10} = 135 \text{ с} / 3^2 = 15 \text{ с}.$$

Ответ: 15 с.

Ниже приводятся несколько задач подобного типа для самостоятельного решения.

6.10. При 20° С реакция протекает за 2 мин. За сколько времени будет протекать эта же реакция: а) при 0° С; б) при 50° С? Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

6.11. Вычислите, во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры на 40° С, если температурный коэффициент этой реакции равен 3.

6.12. Растворение образца цинка в соляной кислоте при 20° С заканчивается через 27 минут, а при 40° С такой же образец металла растворяется за 3 минуты. За какое время данный образец цинка растворится при 55° С?

6.13. Скорость некоторой реакции увеличивается в 2,5 раза при повышении температуры на 10° С. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 10 до 55° С?

6.14. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3,5 раза при повышении температуры на 20° С. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 20 до 85° С?

6.15. Две реакции при 10° С протекают с одинаковой скоростью. Температурные коэффициенты скоростей первой и второй реакций равны соответственно 3,5 и 3,0. Как будут относиться скорости реакций, если первую из них провести при 77° С, а вторую — при 57° С?

6.16. Две реакции при 0° С протекают с одинаковой скоростью. Температурные коэффициенты скоростей первой и второй реакций равны соответственно 2,5 и 3,0. Как будут относиться скорости реакций, если первую из них провести при 57° С, а вторую — при 47° С?

6.17. Во сколько раз увеличится скорость растворения железа в растворе HCl при повышении температуры на 30° С, если температурный коэффициент скорости равен 3?

6.18. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 45°C реакция замедлилась в 25 раз.

6.19. Константа скорости некоторой реакции при 0°C и 25°C равна соответственно 1,17 и $6,56 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите температурный коэффициент скорости реакции.

6.20. Найдите температурный коэффициент скорости реакции разложения муравьиной кислоты на углекислый газ и водород в присутствии золотого катализатора, если константа скорости этой реакции при 140°C равна $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при 185°C — $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

6.21. При 80°C реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени длится реакция при 20°C , если температурный коэффициент этой реакции равен 2,5?

6.22. При 120°C реакция заканчивается за 18 мин. Через сколько времени эта реакция закончится при 180°C , если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

6.23. Растворение образца карбоната кальция в соляной кислоте при 18°C заканчивается через 90 с, а при 38°C такой же образец соли растворяется за 10 с. За какое время данный образец карбоната кальция растворится при 48°C ?

6.24. Вычислите, при какой температуре реакция закончится за 45 мин, если при 20°C на это требуется 180 мин. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3,2.

6.25. На сколько градусов нужно повысить температуру реакции, чтобы скорость возросла в 90 раз? Температурный коэффициент равен 2,7.

Рассмотрим пример, связанный с вычислением энергии активации химической реакции.

○ Пример 6-5. Установите взаимосвязь между температурным коэффициентом скорости реакции и энергией активации некоторой химической реакции.

Решение. Логарифмируя выражение, количественно выражающее правило Вант-Гоффа:

$$w_2 / w_1 = t_2 / t_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

получаем:

$$\ln (w_2 / w_1) = [(T_2 - T_1) / 10] \cdot \ln \gamma. \quad (6-7)$$

Запишем теперь уравнение Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}.$$

Прологарифмируем приведенное выражение и запишем полученное соотношение для температур T_2 и T_1 ($T_2 > T_1$).

Получаем:

$$\ln K_2 = \ln K_0 - E / RT_2,$$

$$\ln K_1 = \ln K_0 - E / RT_1.$$

Вычитание из верхнего выражения нижнего дает:

$$\ln (K_2 / K_1) = (E / R) \cdot (1 / T_1 - 1 / T_2) = E \cdot (T_2 - T_1) / R \cdot T_2 \cdot T_1.$$

При фиксированных концентрациях компонентов, участвующих в химической реакции, можно записать:

$$\ln (K_2 / K_1) = \ln (w_2 / w_1) = E \cdot (T_2 - T_1) / R \cdot T_2 \cdot T_1. \quad (6-8)$$

Сопоставление уравнений (6-7) и (6-8) дает:

$$[(T_2 - T_1) / 10] \cdot \ln \gamma = E \cdot (T_2 - T_1) / R \cdot T_2 \cdot T_1,$$

или

$$\ln \gamma = 10 \cdot E / R \cdot T_2 \cdot T_1.$$

Ответ: Взаимосвязь между температурным коэффициентом скорости реакции и энергией активации некоторой химической реакции можно представить соотношением $\ln \gamma = 10 \cdot E / R \cdot T_2 \cdot T_1$.

Анализ выражения, приведенного в решении примера 6-5:

$$\ln \gamma = 10 \cdot E / R \cdot T_2 \cdot T_1,$$

показывает, что условие $\gamma = \text{const}$ при увеличении (уменьшении) температурного интервала ($T_2 - T_1$) будет выполняться, если величина энергии активации также будет увеличиваться (уменьшаться). Однако теоретические соображения указывают на то, что величина энергии активации является фундаментальной характеристикой реакции и, как правило, сохраняет постоянное значение в достаточно широком интервале температур. Отсюда следует вывод, что величина температурного коэффициента скорости реакции не является строго постоянной величиной. Ее постоянство сохраняется лишь в достаточно узком интервале температур.

В связи с этим целесообразно рассмотреть еще один пример.

⬡ **Пример 6-6.** В интервале температур 200–300° С реакция характеризуется энергией активации 30 кДж/моль. Во сколько раз изменится величина температурного коэффициента реакции γ в данном температурном интервале, если точное значение γ может быть определено для отрезка $\Delta t = 5^\circ \text{C}$?

Решение. Рассмотрим приближенную зависимость:

$$K_2 / K_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}.$$

Тогда

$$\ln (K_2 / K_1) = [(T_2 - T_1) / 10] \cdot \ln \gamma_1, \quad (6-9)$$

где γ_1 — температурный коэффициент реакции в интервале температур $(T_2 - T_1)$, лежащем вблизи температуры 200°C .

Если описать температурный ход реакции более точной зависимостью — уравнением Аррениуса, то получим:

$$\ln (K_2 / K_1) = (E_{\text{акт}} / R) \cdot [(T_2 - T_1) / T_2 \cdot T_1]. \quad (6-10)$$

Сопоставляя уравнения (6-9) и (6-10), имеем:

$$[(T_2 - T_1) / 10] \cdot \ln \gamma_1 = (E_{\text{акт}} / R) \cdot [(T_2 - T_1) / T_2 \cdot T_1],$$

или после преобразований получаем:

$$\ln \gamma_1 = 10 \cdot E_{\text{акт}} / R \cdot T_2 \cdot T_1. \quad (6-11)$$

Аналогично, для γ_2 — температурного коэффициента реакции, который описывает ее поведение в интервале температур $(T_4 - T_3)$, лежащем вблизи температуры 300°C , имеем:

$$\ln \gamma_2 = 10 \cdot E_{\text{акт}} / (R \cdot T_4 \cdot T_3). \quad (6-12)$$

Поскольку $\ln \gamma_1 > \ln \gamma_2$, оценим разность (6-11)–(6-12):

$$\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln (\gamma_1 / \gamma_2) = (10 E_{\text{акт}} / R) \cdot [1 / (T_2 \cdot T_1) - 1 / (T_4 \cdot T_3)].$$

Подставляя величины $T_1 = 473 \text{ K}$ ($t_1 = 200^\circ \text{C}$) и $T_2 = 478 \text{ K}$ ($t_2 = 205^\circ \text{C}$) для нижнего измеряемого интервала температур, а также $T_3 = 568 \text{ K}$ ($t_3 = 295^\circ \text{C}$) и $T_4 = 573 \text{ K}$ ($t_4 = 300^\circ \text{C}$) для верхнего измеряемого интервала температур, получаем:

$$\ln (\gamma_1 / \gamma_2) = 0,0487,$$

$$\gamma_1 / \gamma_2 = 1,05.$$

Ответ: γ_1 больше γ_2 в 1,05 раза.

Ниже приводятся несколько задач для самостоятельного решения.

6.26. При увеличении температуры от 0°C до 13°C скорость некоторой реакции возросла в 2,97 раза. Чему равна энергия активации этой реакции?

6.27. В каком из двух случаев скорость реакции увеличится в большее число раз: при нагревании от 0°C до 11°C или при нагревании от 11°C до 22°C ? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.

6.28. Как изменится скорость реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$, при одновременном понижении давления в 4 раза и повышении температуры от 25 до 85°C ? Температурный коэффициент скорости γ принимаем равным двум.

6.29. В интервале температур $150\text{--}300^\circ \text{C}$ реакция характеризуется энергией активации 40 кДж/моль . Во сколько раз изменится величина температурного коэффициента реакции γ в данном температурном интервале, если точное значение γ может быть определено для отрезка $\Delta t = 4^\circ \text{C}$?

6.30. В интервале температур 200–400° С реакция характеризуется энергией активации 50 кДж/моль. Во сколько раз изменится величина температурного коэффициента реакции γ в данном температурном интервале, если точное значение γ может быть определено для отрезка $\Delta t = 3^\circ \text{C}$?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

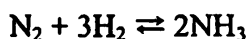
6.31. Выражение скорости реакции $w = k [\text{O}_2]$ соответствует реакции:

- | | |
|---|---|
| 1) $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ | 3) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ |
| 2) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ | 4) $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ |

6.32. Реакции, описываемой уравнением $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$, соответствует выражение скорости реакции:

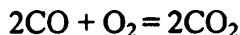
- 1) $w = k [\text{B}]$ 2) $w = k [\text{A}]^2$ 3) $w = k [\text{A}]^2 [\text{B}]$ 4) $w = k [\text{A}] [\text{B}]$

6.33. При уменьшении объема в 2 раза скорость прямой реакции



- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1) не изменится | 3) уменьшится в 8 раз |
| 2) уменьшится в 16 раз | 4) уменьшится в 4 раза |

6.34. При увеличении давления в 10 раз скорость прямой реакции



- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1) не изменится | 3) возрастет в 100 раз |
| 2) возрастет в 10 раз | 4) возрастет в 1000 раз |

6.35. Скорость реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ уменьшится в 16 раз при уменьшении концентрации водорода:

- | | |
|-------------|-------------|
| 1) в 4 раза | 3) в 16 раз |
| 2) в 8 раз | 4) в 2 раза |

6.36. Скорость реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ возрастет в 2 раза при увеличении концентрации кислорода:

- | | |
|-------------|--|
| 1) в 4 раза | 3) в 8 раз |
| 2) в 2 раза | 4) не зависит от концентрации O_2 |

6.37. От одновременного изменения концентрации реагентов зависит скорость реакции:

- | |
|---|
| 1) $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ |
| 2) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ |
| 3) $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ |

6.38. Реакции $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ соответствует выражение скорости реакции:

- | | |
|--|---|
| 1) $w = k[\text{FeCl}_2]^2$ | 3) $w = k[\text{Cl}_2]$ |
| 2) $w = k[\text{FeCl}_2]^2[\text{Cl}_2]$ | 4) $w = k[2\text{FeCl}_2][\text{Cl}_2]$ |

6.39. На скорость химической реакции в растворе не оказывает влияния:

- 1) концентрация исходных веществ
- 2) концентрация продуктов реакции
- 3) катализатор
- 4) объем реакционного сосуда

6.40. На скорость реакции между муравьиной кислотой и метанолом не оказывает влияния:

- | | |
|---------------------------|----------------|
| 1) температура | 3) катализатор |
| 2) концентрация реагентов | 4) давление |

6.41. Константа скорости элементарной реакции $A + B = C$ равна 0,5 л/моль·мин, а исходные концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[A] = 0,2$, $[B] = 0,4$, $[C] = 0$. Начальная скорость реакции составляет величину:

- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1) 0,01 моль/л·мин | 3) 0,04 моль/л·мин |
| 2) 0,02 моль/л·мин | 4) 0,004 моль/л·мин |

6.42. Начальная скорость элементарной реакции $A + B = 2C$ равна 0,04 моль/л·мин, а исходные концентрации веществ (моль/л): $[A] = 0,2$, $[B] = 0,4$. Скорость реакции в момент времени, когда $[C]$ достигает 0,1 моль/л, составляет величину:

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1) 0,021 моль/л·мин | 3) 0,032 моль/л·мин |
| 2) 0,026 моль/л·мин | 4) 0,041 моль/л·мин |

6.43. Константа скорости реакции $A + B = C$ равна 0,5 л/моль·мин, а исходные концентрации веществ (моль/л): $[A] = 0,2$ и $[B] = 0,4$. Скорость реакции составляет 0,015 моль/л·мин к моменту времени, когда концентрации $[A]$ и $[B]$ станут равными:

- | | |
|----------------|----------------|
| 1) 0,15 и 0,35 | 3) 0,18 и 0,28 |
| 2) 0,1 и 0,3 | 4) 0,25 и 0,45 |

6.44. В реакции $2A + B = 2C$ начальные концентрации реагентов равны соответственно: 0,3 и 0,4 моль/л. Скорость реакции к моменту времени, когда прореагирует 25 % вещества B:

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1) уменьшится в 4 раза | 3) уменьшится в 8 раз |
| 2) уменьшится в 2 раза | 4) уменьшится в 12 раз |

6.45. Для реакции $A + B = C$ константы скоростей прямой и обратной реакций равны соответственно 0,5 и 0,15 л/моль·мин, а исходные концен-

трации веществ (моль/л): $[A] = 0,2$ и $[B] = 0,4$. Состав равновесной смеси равен:

- | | | |
|-----------------|-------------|--------------|
| 1) $[A] = 0,1$ | $[B] = 0,2$ | $[C] = 0,05$ |
| 2) $[A] = 0,1$ | $[B] = 0,3$ | $[C] = 0,1$ |
| 3) $[A] = 0,25$ | $[B] = 0,2$ | $[C] = 0,05$ |
| 4) $[A] = 0,25$ | $[B] = 0,3$ | $[C] = 0,2$ |

6.46. При повышении температуры на 10°C скорость химической реакции:

- 1) возрастает в 10 раз
- 2) возрастает примерно в 2–4 раза
- 3) увеличивается на одну и ту же величину
- 4) не изменяется

6.47. При увеличении температуры от 10 до 40°C скорость реакции, температурный коэффициент скорости которой $\gamma = 2$:

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1) возрастет в 4 раза | 3) возрастет в 8 раз |
| 2) уменьшится в 4 раза | 4) уменьшится в 8 раз |

6.48. На сколько градусов нужно повысить температуру реакции, температурный коэффициент скорости которой $\gamma = 3$, чтобы скорость реакции возросла в 27 раз?

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1) на 20°C | 3) на 40°C |
| 2) на 30°C | 4) на 50°C |

6.49. Температурный коэффициент скорости реакции γ , протекающей при 20°C за 32 мин, а при 50°C за 4 мин, равен:

- | | | | |
|--------|------|------|--------|
| 1) 2,5 | 2) 3 | 3) 2 | 4) 3,5 |
|--------|------|------|--------|

6.50. Если при 60°C время протекания реакции, температурный коэффициент скорости которой равен 2, равно 30 с, то при 20°C оно составляет:

- | | | | |
|----------|----------|-----------|-----------|
| 1) 4 мин | 2) 8 мин | 3) 12 мин | 4) 16 мин |
|----------|----------|-----------|-----------|

6.51. Если при 313 K реакция, температурный коэффициент скорости которой равен 3, протекает за 5 с, то за 45 с она завершается при температуре:

- | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1) 280 K | 2) 300 K | 3) 293 K | 4) 353 K |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|

6.52. Если при 20°C реакция ($\gamma = 2,5$) завершается за 3 мин 15 с, то за 5 с реакция протекает при температуре:

- | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1) 60°C | 2) 70°C | 3) 75°C | 4) 80°C |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|

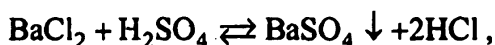
ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ И ТЕСТАМ ГЛАВЫ 6

- | | |
|---|---|
| 6.1. 1,25 и 1,75 моль/л | 6.27. В первом случае |
| 6.2. 0,14; 0,24; 0,76; 0,56 моль/л | 6.28. Увеличится в 4 раза |
| 6.3. 1,45 и 0,50 моль/л | 6.29. γ_1 больше γ_2 в 1,126 раза |
| 6.4. Возрастет в 512 раз | 6.30. γ_1 больше γ_2 в 1,143 раза |
| 6.5. Уменьшится в 16 раз | 6.31. 2 |
| 6.6. 1 моль/л, 0,15 | 6.32. 3 |
| 6.7. 0,036; 0,0144 моль л ⁻¹ мин ⁻¹ | 6.33. 2 |
| 6.8. $51,2 \cdot 10^{-4}$; $28,8 \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹ мин ⁻¹ | 6.34. 4 |
| 6.9. Возрастет в 3, 4 раза | 6.35. 1 |
| 6.10. а) 8 мин; б) 15 с | 6.36. 2 |
| 6.11. 81 раз | 6.37. 3 |
| 6.12. За 34,6 с | 6.38. 3 |
| 6.13. 61,8 раза | 6.39. 4 |
| 6.14. 58,6 раза | 6.40. 4 |
| 6.15. 25,3 : 1,0 | 6.41. 3 |
| 6.16. 1,46 : 1,00 | 6.42. 2 |
| 6.17. В 27 раз | 6.43. 2 |
| 6.18. 2,05 | 6.44. 4 |
| 6.19. 2,0 | 6.45. 2 |
| 6.20. 1,87 | 6.46. 2 |
| 6.21. 1 ч 21 мин 19 с | 6.47. 3 |
| 6.22. 1,5 с | 6.48. 2 |
| 6.23. 3,3 с | 6.49. 3 |
| 6.24. 31,9°С | 6.50. 2 |
| 6.25. 45,3°С | 6.51. 3 |
| 6.26. 54,4 кДж/моль | 6.52. 1 |

ГЛАВА 7

Химическое равновесие

До сих пор мы рассматривали химические реакции, условно полагая, что они идут до конца, т. е. реагенты полностью превращаются в продукты реакции. В действительности же такое положение справедливо лишь для некоторых реакций, называемых *необратимыми*. Примером необратимых реакций могут служить реакции разложения известняка, реакции в растворах, сопровождающиеся образованием газообразного или труднорастворимого продукта, и др.:



Большинство химических процессов являются *обратимыми*, и по мере их протекания в системе создаются условия для противоположных изменений. Например, если смесь водорода и йода нагревать при 410°C в закрытом сосуде, то лишь 78 % исходных реагентов превращаются в йодоводород. При тех же условиях чистый йодоводород распадается на водород и йод, но не полностью, а лишь на 22 %. Как в первом, так и во втором случае устанавливается состояние, которое при данной температуре характеризуется вполне определенным соотношением участников реакции. Строго говоря, необратимых реакций нет, и любой из процессов, рассмотренных как необратимый, может быть превращен в обратимый. Например, разложение карбоната кальция — реакция необратимая, если осуществляться в открытой системе, т. е. в системе, в которой возможно удаление оксида углерода (IV) из сферы реакции. Но при осуществлении той же реакции в замкнутой системе процесс диссоциации карбоната кальция идет не полностью, а лишь до тех пор, пока в системе не установится вполне определенное давление газа, препятствующее дальнейшей диссоциации. Абсолютное значение этого давления определяется температурой.

Рассмотрим более подробно процессы, протекающие в обратимых системах. В качестве примера возьмем некоторую простую реакцию:



Если система первоначально состоит из чистых реагентов, то согласно основному закону химической кинетики скорость взаимодействия выражается соотношением:

$$w_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad (7-2)$$

где $w_{\text{пр}}$ — скорость прямой реакции; $k_{\text{пр}}$ — константа скорости прямой реакции; $[A]$ — концентрация реагента А; $[B]$ — концентрация реагента В.

По мере химического превращения концентрации веществ А и В уменьшаются и, следовательно, скорость прямой реакции понижается. Вместе с тем появление в системе продуктов означает возможность протекания обратной реакции, скорость которой непрерывно возрастает:

$$w_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot [C]^c \cdot [D]^d, \quad (7-3)$$

где $w_{\text{обр}}$ — скорость обратной реакции; $k_{\text{обр}}$ — константа скорости обратной реакции; $[C]$ — концентрация продукта реакции С; $[D]$ — концентрация продукта реакции D.

Рано или поздно будет достигнуто состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций сравняются. Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется *химическим равновесием*. Концентрации реагентов и продуктов, отвечающие состоянию равновесия, называются *равновесными* и обозначаются символами $[A]_p$, $[B]_p$, $[C]_p$ и $[D]_p$.

Так как в состоянии равновесия $w_{\text{пр}} = w_{\text{обр}}$, то

$$k_{\text{пр}} \cdot [A]_p^a \cdot [B]_p^b = k_{\text{обр}} \cdot [C]_p^c \cdot [D]_p^d.$$

Следовательно,

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]_p^c [D]_p^d}{[A]_p^a [B]_p^b}. \quad (7-4)$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций является постоянной величиной, получившей название *константы химического равновесия*. Подобно константам скорости прямой и обратной реакций, константа химического равновесия тоже зависит от температуры. Уравнение (7-3) является математическим выражением *закона действующих масс* при химическом равновесии.

Отношение произведений равновесных концентраций веществ правой и левой частей уравнения, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, представляет постоянную величину независимо от тех

условий, при которых осуществляется реакция, если только температура считается постоянной.

Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях может сохраняться сколь угодно долго. В действительности же реальные системы обычно испытывают различные воздействия (изменение температуры, давления или концентрации реагентов), выводящие систему из состояния равновесия. Как только в системе нарушается равновесие, скорости прямой и обратной реакций становятся неодинаковыми, и в системе преимущественно протекает процесс, который опять приводит ее к состоянию равновесия, но уже отвечающему новым условиям. Изменения, происходящие в равновесной системе в результате внешних воздействий, определяются принципом подвижного равновесия — *принципом Ле Шателье*.

Внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется.

Итак, внешнее воздействие на систему изменяет соотношение между скоростями прямого и обратного процессов, благоприятствуя тому из них, который противодействует внешнему влиянию.

Принцип Ле Шателье универсален, так как применим не только к чисто химическим процессам, но и к физико-химическим явлениям, таким, как растворение и кристаллизация, конденсация и кипение, фазовые превращения в твердых телах и др.

Рассмотрим применение принципа Ле Шателье к различным типам воздействий.

Влияние изменения температуры. При повышении температуры ускоряются как прямая, так и обратная реакции, но в различной степени. Как правило, эндотермический процесс ускоряется в большей степени, чем экзотермический. При понижении температуры в системе из двух реакций быстрее протекает экзотермическая. Следовательно, для выяснения влияния температуры на химическое равновесие необходимо знать знак и значение теплового эффекта реакции. Чем больше тепловой эффект реакции, тем сильнее влияние температуры.

Влияние изменения давления. При повышении давления равновесие реакции смещается в направлении образования веществ, занимающих меньший объем, и наоборот, понижение давления способствует процессу, сопровождающемуся увеличением объема.

В реакции синтеза аммиака из азота и водорода повышение давления способствует накоплению аммиака, так как при реакции из каждых четырех молей исходных газообразных веществ (1 моль азота и 3 моля водорода) образуется два моля газообразного продукта (NH_3), при этом объем реакционной смеси уменьшается вдвое.

Влияние изменения концентрации. Если к системе, находящейся в состоянии равновесия, прибавлять дополнительные количества одного из

веществ, участвующих в реакции, то скорости прямого и обратного процессов изменятся, но таким образом, что система снова придет в состояние равновесия. В этом новом состоянии концентрации всех веществ будут отличаться от первоначальных, но соотношение между ними (определяемое константой равновесия) останется прежним. Иначе говоря, в равновесной системе нельзя изменить концентрацию только одного из веществ, не вызывая изменения концентрации остальных. В соответствии с принципом Ле Шателье в системе развивается процесс, уменьшающий концентрацию дополнительно вводимого вещества.

7.1. Вычисление константы равновесия химической реакции

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

☞ **Пример 7-1.** Объемный состав реакционной смеси в момент равновесия для реакции $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ был следующий: 87,7 % CO_2 , 8,2 % CO , 4,1 % O_2 . Найдите K_p и K_c для этой реакции, если общее давление в системе при данной температуре (2000°C) равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Определим парциальные давления всех компонентов реагирующей газовой смеси:

$$p(\text{CO}_2) = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,877 = 0,8887 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$p(\text{CO}) = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,082 = 0,083 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$p(\text{O}_2) = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,041 = 0,0415 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Тогда константа K_p может быть представлена следующим выражением:

$$K_p = \frac{[p(\text{CO})]^2 \cdot [p(\text{O}_2)]}{[p(\text{CO}_2)]^2} = \frac{(0,083)^2 \cdot [0,0415 \cdot 10^5 \text{ Па}]}{(0,8887)^2} = 36,19 \text{ Па}.$$

На основании уравнения состояния идеального газа Менделеева—Клапейрона

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta\nu},$$

где $\Delta\nu$ — разность между числом молей газообразных веществ после и до реакции.

Учитывая, что в нашем случае $\Delta\nu = 3 - 2 = 1$, имеем:

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta\nu} = 36,19 / 8,314 \cdot 2273.$$

Ответ: $K_p = 36,19 \text{ Па}$; $K_c = 1,915 \cdot 10^{-3}$.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

7.1. При синтезе аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{N}_2] = 2,8$;

$[H_2] = 2,7$; $[NH_3] = 3,0$. Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

7.2. В состоянии равновесия системы $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ реакционная смесь имела объемный состав: 22 % CO_2 , 41 % H_2 , 17 % CO , 20 % H_2O . Вычислите константу равновесия при 1900 К и давлении 98 501 Па.

7.3. Рассчитайте константу равновесия K_c и K_p для реакции $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ при 230°С, если к моменту достижения равновесия продиссоциировало 50 % PCl_5 . Исходная концентрация PCl_5 была равна 2 моль/л.

7.4. При нагревании протекает реакция $SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$. При некоторой температуре из 1 моль SO_2Cl_2 , находящегося в закрытом сосуде емкостью 20 л, разлагается 0,5 моль. Определите константу равновесия при этой температуре.

7.5. При нагревании диоксида азота в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ установилось при концентрации диоксида азота, равной 0,8 моль/л, оксида азота — 2,2 моль/л, кислорода 1,1 моль/л. Вычислите константу равновесия реакции для этой температуры и исходную концентрацию диоксида азота.

7.2. Вычисление равновесных и исходных концентраций реагирующих веществ по известной константе равновесия

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

🔗 **Пример 7-2.** Реакция протекает по уравнению $A + 2B = C$. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, если исходные концентрации веществ А и В соответственно равны 0,3 и 0,8 моль/л, а константа равновесия реакции $K_c = 10$.

Решение. Запишем исходные «0» и равновесные «р» концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции (моль/л), принимая, что концентрация компонента А в момент установления равновесия понизилась на x моль/л:

	A	+	2B	=	C
«0»	0,3		0,8		0
«р»	$(0,3 - x)$		$(0,8 - 2x)$		x

Тогда выражение для константы равновесия примет вид:

$$K_c = 10 = [C] / [A] \cdot [B]^2 = x / (0,3 - x) \cdot (0,8 - 2x)^2.$$

Решая это уравнение, получаем $x = 0,191$.

Ответ: $[A] = 0,109$ моль/л, $[B] = 0,418$ моль/л и $[C] = 0,191$ моль/л.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

7.6. Реакция протекает по уравнению $A + B = 2C$. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ A и B соответственно равны 0,5 и 0,7 моль/л, а константа равновесия реакции $K_c = 50$.

7.7. Определите равновесную концентрацию водорода в реакции $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$, если исходная концентрация HI составляет 0,55 моль/л, а константа равновесия $K_c = 0,12$.

7.8. Константа равновесия реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ $K_c = 0,1$ при 673 К. Равновесные концентрации (моль/л): $[H_2] = 0,6$ и $[NH_3] = 0,18$. Вычислите начальную и равновесную концентрации азота.

7.9. При синтезе фосгена имеет место равновесие реакции $Cl_2 + CO \rightleftharpoons COCl_2$. Определите исходные концентрации хлора и оксида углерода, если равновесные концентрации равны (моль/л): $[Cl_2] = 2,5$; $[CO] = 1,8$; $[COCl_2] = 3,2$.

7.10. При 440°С константа равновесия диссоциации HI равна $1,56 \cdot 10^{-2}$. Найдите количества вещества H_2 , I_2 и HI в состоянии равновесия, если вначале было взято 2 моль HI. Объем сосуда, в котором происходит реакция, равен 5 л.

7.3. Определение направления сдвига химического равновесия

Принцип Ле Шателье

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

○ Пример 7-3. После установления равновесия в системе $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ концентрации реагирующих веществ оказались равными (моль/л): $[SO_2] = 0,8$; $[O_2] = 0,6$; $[SO_3] = 1,2$. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если в системе увеличить общее давление в 3 раза? В каком направлении сместится равновесие?

Решение. Используя определение скорости химической реакции, можно записать:

$$w_{np} = k_{np} \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2] = k_{np} \cdot [0,8]^2 \cdot [0,6] = 0,384 k_{np},$$

$$w'_{np} = k_{np} \cdot [3SO_2]^2 \cdot [3O_2] = k_{np} \cdot [2,4]^2 \cdot [1,8] = 10,368 k_{np}.$$

Скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз.

$$w_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot [\text{SO}_3]^2 = k_{\text{обр}} \cdot [1,2]^2 = 1,44 k_{\text{обр}},$$

$$w'_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot [3\text{SO}_3]^2 = k_{\text{обр}} \cdot [3,6]^2 = 12,96 k_{\text{обр}}.$$

Скорость обратной реакции увеличилась в 9 раз.

Равновесие сместится слева направо.

Ответ: скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз. Скорость обратной реакции увеличилась в 9 раз. Равновесие сместится слева направо.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

7.11. Реакция протекает по уравнению $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$. В каком направлении сместится химическое равновесие, если концентрацию всех реагирующих веществ увеличить в 1,5 раза?

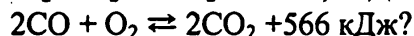
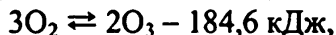
7.12. В каком направлении сместится равновесие реакции $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, если концентрации всех реагирующих веществ уменьшить в 3 раза?

7.13. В каком направлении будет смещаться равновесие реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ при уменьшении объема в 3 раза?

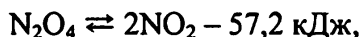
7.14. Равновесие реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{NO}] = 0,5$; $[\text{O}_2] = 0,7$; $[\text{NO}_2] = 2,1$. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если в системе уменьшить общее давление в 2 раза. В каком направлении сместится равновесие?

7.15. При состоянии равновесия системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ концентрация участвующих веществ были (моль/л): $[\text{N}_2] = 0,3$; $[\text{H}_2] = 0,9$; $[\text{NH}_3] = 0,4$. Рассчитайте, как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если давление увеличить в 5 раз. В каком направлении сместится равновесие?

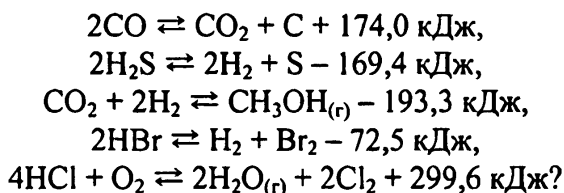
7.16. В каком направлении будет смещаться равновесие с повышением температуры и давления для следующих обратимых реакций:



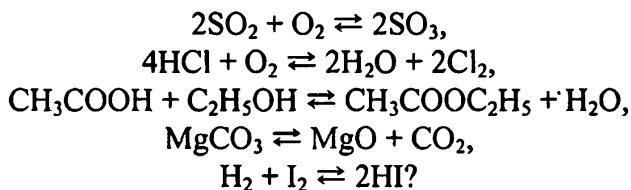
7.17. Как повлияет понижение температуры и давления на равновесие следующих обратимых реакций:



7.18. Как повлияет изменение давления и температуры на равновесие следующих обратимых реакций:



7.19. В каких из нижеприведенных обратимых реакций изменение давления не вызовет нарушения равновесия:



Рассмотрим еще один пример.

○ **Пример 7-4.** Химическое равновесие реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{CO}_2] = 2$, $[\text{CO}] = 4$, $[\text{H}_2] = 3$, $[\text{H}_2\text{O}] = 6$. Равновесие системы было нарушено из-за уменьшения концентрации CO до 2 моль/л. Вычислите, какими стали новые равновесные концентрации реагирующих веществ после сдвига равновесия.

Решение. Оценим константу равновесия K_c на основании приведенных в условии задачи величин равновесных концентраций реагирующих веществ:

$$K_c = [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2] = 4.$$

После того, как концентрацию CO в равновесной смеси понизили до 2 моль/л, в системе должен наблюдаться сдвиг равновесия согласно принципу Ле Шателье в сторону увеличения концентрации CO и H_2O в газовой фазе. После установления равновесия новые равновесные концентрации реагирующих веществ будут равны:

$$[\text{CO}_2] = (2 - x), [\text{CO}] = (2 + x), [\text{H}_2] = (3 - x), [\text{H}_2\text{O}] = (6 + x),$$

а выражение для константы K_c можно представить в виде:

$$K_c = 4 = (2 + x) \cdot (6 + x) / (2 - x) \cdot (3 - x).$$

Решение этого уравнения дает значение $x = 0,45$.

Ответ: $[\text{CO}_2] = 1,55$; $[\text{H}_2] = 2,55$; $[\text{CO}] = 2,45$; $[\text{H}_2\text{O}] = 6,45$.

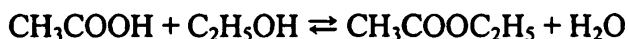
Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

7.20. Химическое равновесие реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{CO}_2] = 7$; $[\text{CO}] = 10$; $[\text{H}_2] = 5$; $[\text{H}_2\text{O}] = 14$. Равновесие системы было нарушено из-за уменьшения концентрации H_2O до 11 моль/л. Вычислите, какими стали новые равновесные концентрации реагирующих веществ после сдвига равновесия.

7.21. Химическое равновесие реакции $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ установилось при следующих концентрациях веществ (моль/л): $[\text{A}] = 16,0$; $[\text{B}] = 18,0$; $[\text{C}] = 12,0$; $[\text{D}] = 24,0$. Вещество С полностью удалили, в результате чего равновесие в системе сместилось. Определите новые равновесные концентрации реагирующих веществ.

7.22. Химическое равновесие реакции $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ установилось при концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{COCl}_2] = 1,0$; $[\text{CO}] = 2,0$; $[\text{Cl}_2] = 0,4$. В равновесную систему добавили хлор в количестве 1,6 моль/л. Определите новые равновесные концентрации реагирующих веществ.

7.23. Равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции



равны (моль/л): $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,02$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,32$; $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,08$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,08$. Какими стали равновесные концентрации после смещения равновесия вследствие увеличения концентраций CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в 2 раза?

○ Пример 7-5. Для проведения реакции $\text{A}_{\text{газ}} \rightarrow \text{B}_{\text{газ}} + \text{C}_{\text{газ}}$ использована исходная концентрация вещества А, равная 2 моль/л. Равновесие в системе установилось, после того как $2/3$ вещества А прореагировало. После установления равновесия продукты реакции В и С были удалены из системы, и в реакторе вновь установилось равновесие. Определить концентрации веществ А, В и С после повторного установления равновесия в системе.

Решение. Определим начальные и равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции:

	$\text{A}_{\text{газ}} \rightarrow \text{B}_{\text{газ}} + \text{C}_{\text{газ}}$		
— начальные концентрации	2	0	0
— равновесные концентрации	$2/3$	$4/3$	$4/3$

Тогда константа равновесия может быть оценена величиной:

$$K_c = 1,33 \cdot 1,33 / 0,67 = 2,667.$$

В новых условиях:

	$\text{A}_{\text{газ}} \rightarrow \text{B}_{\text{газ}} + \text{C}_{\text{газ}}$		
— начальные концентрации	$2/3$	0	0
— равновесные концентрации	$(2/3 - x)$	x	x

и константа равновесия записывается как:

$$K_c = 2,667 = x^2 / (0,667 - x).$$

Решение последнего выражения дает: $x = 0,5525$.

Следовательно, после повторного установления равновесия в системе концентрации веществ станут:

$$[A_{\text{газ}}]_p = 0,1145 \text{ моль/л}; [B_{\text{газ}}]_p = 0,5525 \text{ моль/л}; [C_{\text{газ}}]_p = 0,5525 \text{ моль/л}.$$

$$\text{Ответ: } [A_{\text{газ}}]_p = 0,1145 \text{ моль/л}; [B_{\text{газ}}]_p = 0,5525 \text{ моль/л}; [C_{\text{газ}}]_p = 0,5525 \text{ моль/л}.$$

Предлагаем несколько подобных задач для самостоятельного решения.

7.24. Для проведения реакции $A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}} \rightarrow C_{\text{газ}}$ использованы одинаковые исходные концентрации веществ А и В, равные 2 моль/л. Равновесие в системе установилось, после того как 1/3 исходных веществ прореагировало. После установления равновесия продукты реакции С были удалены из системы, и в реакторе вновь установилось равновесие. Определить концентрации веществ А, В и С после повторного установления равновесия в системе.

7.25. Для проведения реакции $A_{\text{газ}} \rightarrow B_{\text{газ}} + C_{\text{газ}}$ использованы исходные концентрации вещества А и В, равные 2 моль/л и 1 моль/л соответственно. Равновесие в системе установилось, после того как 1/3 вещества А прореагировало. После установления равновесия продукты реакции В и С были удалены из системы, и в реакторе вновь установилось равновесие. Определить концентрации веществ А, В и С после повторного установления равновесия в системе.

7.26. Для проведения реакции $A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}} \rightarrow C_{\text{газ}}$ использованы исходные концентрации веществ А и В, равные 1 моль/л и 2 моль/л соответственно. Равновесие в системе установилось, после того как 2/3 вещества А прореагировало. После установления равновесия продукт реакции С был удален из системы и в реакторе вновь установилось равновесие. Определить концентрации веществ А, В и С после повторного установления равновесия в системе.

Рассмотрим в качестве примера усложненный вариант рассмотренных выше задач (7.24)–(7.26).

Пример 7-6. Для проведения реакции $A_{\text{газ}} \rightarrow B_{\text{газ}} + C_{\text{газ}}$ использована исходная концентрация вещества А, равная 2 моль/л. Равновесие в системе установилось, после того как 2/3 вещества А прореагировало. После установления равновесия продукты реакции В и С были удалены из системы, а давление в реакторе понизили в 2 раза. Определить концентрации веществ А, В и С после повторного установления равновесия в системе.

Решение:

	$A_{\text{газ}} \rightarrow B_{\text{газ}} + C_{\text{газ}}$		
— начальные концентрации	2	0	0
— равновесные концентрации	2/3	4/3	4/3.

Тогда константа равновесия может быть оценена как:

$$K_c = 1,33 \cdot 1,33 / 0,67 = 2,667.$$

В новых условиях:

	$A_{\text{газ}} \rightarrow B_{\text{газ}} + C_{\text{газ}}$		
— начальные концентрации	1/3	0	0
— равновесные концентрации	(1/3 - x)	x	x;

и константа равновесия записывается как:

$$K_c = 2,667 = x^2 / (0,333 - x).$$

Решение последнего выражения дает: $x = 0,3$.

Следовательно, после повторного установления равновесия в системе концентрации веществ станут:

$$[A_{\text{газ}}] = 0,033 \text{ моль/л}; [B_{\text{газ}}] = 0,3 \text{ моль/л}; [C_{\text{газ}}] = 0,3 \text{ моль/л}.$$

$$\text{Ответ: } [A_{\text{газ}}] = 0,033 \text{ моль/л}; [B_{\text{газ}}] = 0,3 \text{ моль/л}; [C_{\text{газ}}] = 0,3 \text{ моль/л}.$$

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

7.27. Для проведения реакции $A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}} \rightarrow C_{\text{газ}}$ использованы одинаковые исходные концентрации веществ А и В, равные 2 моль/л. Равновесие в системе установилось, после того как 1/3 исходных веществ прореагировало. После установления равновесия продукт реакции С был удален из системы, а давление в реакторе понизили в 4 раза. Определить концентрации веществ А, В и С после повторного установления равновесия в системе.

7.28. Для проведения реакции $A_{\text{газ}} \rightarrow B_{\text{газ}} + C_{\text{газ}}$ использованы исходные концентрации вещества А и В, равные 2 моль/л и 1 моль/л соответственно. Равновесие в системе установилось, после того как 1/3 вещества А прореагировало. После установления равновесия продукты реакции В и С были удалены из системы, а давление в реакторе понизили в 2 раза. Определить концентрации веществ А, В и С после повторного установления равновесия в системе.

7.29. Для проведения реакции $A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}} \rightarrow C_{\text{газ}}$ использованы исходные концентрации веществ А и В, равные 1 моль/л и 2 моль/л соответственно. Равновесие в системе установилось, после того как 2/3 вещества А прореагировало. После установления равновесия продукт реакции С был удален из системы, а давление в реакторе повысили в 2 раза. Определить концентрации веществ А, В и С после повторного установления равновесия в системе.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

7.30. Химическое равновесие в системе $A + B \rightleftharpoons C + D$ установилось при концентрации вещества $[D]$, равной 3 моль/л. Начальные концентрации всех реагирующих веществ составляли 2 моль/л. Это означает, что константа равновесия реакции равна:

- 1) 0,11 2) 9 3) 6 4) 0,25

7.31. Химическому равновесию, описываемому уравнением реакции $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$, соответствует выражение константы равновесия:

- 1) $\frac{[CO_2]}{[CO][O_2]}$ 3) $\frac{[CO][O_2]}{[CO_2]}$
2) $\frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 [O_2]}$ 4) $\frac{[CO]^2 [O_2]}{[CO_2]^2}$

7.32. Химическое равновесие в системе $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ установилось при следующих равновесных концентрациях (моль/л): $[CO] = 0,2$; $[Cl_2] = 0,3$; $[COCl_2] = 0,2$. Это означает, что начальная концентрация хлора и константа равновесия соответственно равны:

- 1) 0,5 и 3,33; 2) 0,45 и 0,3; 3) 0,4 и 1; 4) 0,35 и 3,33

7.33. Химическое равновесие в системе $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ установилось при равновесных концентрациях (моль/л): $[NO] = 0,04$; $[O_2] = 0,06$; $[NO_2] = 0,02$. Это означает, что начальные концентрации реагентов и константа равновесия равны соответственно:

- 1) $[NO] = 0,045$; $[O_2] = 0,065$; $K_c = 0,24$
2) $[NO] = 0,05$; $[O_2] = 0,07$; $K_c = 0,33$
3) $[NO] = 0,06$; $[O_2] = 0,07$; $K_c = 4,16$
4) $[NO] = 0,05$; $[O_2] = 0,08$; $K_c = 8,1$

7.34. В реакции, протекающей по уравнению $2A \rightleftharpoons C$, начальная концентрация $[A] = 0,15$ моль/л, а константа равновесия $K_c = 2,5$. Это означает, что равновесные концентрации $[A]$ и $[C]$ равны соответственно:

- 1) $[A] = 0,3$, $[C] = 0,0075$
2) $[A] = 0,2$, $[C] = 0,005$
3) $[A] = 0,1$, $[C] = 0,025$
4) $[A] = 0,05$, $[C] = 0,001$

7.35. При увеличении давления химическое равновесие не смещается в системе:

- 1) $2H_2O_{(r)} \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$ 3) $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$
2) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 4) $CO + H_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O_{(r)}$

7.36. Химическое равновесие в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2 - Q$ смещается в сторону образования продуктов реакции при:

- 1) понижении давления
- 2) понижении температуры
- 3) повышении давления
- 4) повышении температуры

7.37. Химическое равновесие в системе $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_2$ при одновременном увеличении концентрации реагентов в 3 раза сместится:

- 1) вправо
- 2) влево
- 3) не сместится

7.38. Химическое равновесие в системе $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ сместится влево, если концентрацию CO_2 :

- 1) увеличить
- 2) уменьшить
- 3) не изменять

7.39. На состояние химического равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI} - Q$ не влияет:

- 1) повышение давления
- 2) изменение температуры
- 3) увеличение концентрации водорода
- 4) уменьшение концентрации йода

7.40. Химическое равновесие в системе $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ при увеличении давления вдвое сместится:

- 1) вправо
- 2) влево
- 3) не сместится

7.41. При увеличении давления химическое равновесие не смещается в системе:

- | | |
|---|--|
| 1) $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ | 3) $\text{CO} + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ |
| 2) $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ | 4) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ |

7.42. При понижении температуры и повышении давления химическое равновесие смещается в сторону продуктов реакции в системе:

- 1) $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2 - Q$
- 2) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO} - Q$
- 3) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3 + Q$
- 4) $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO} - Q$

7.43. При изменении давления химическое равновесие не смещается в системе:

- 1) $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$
- 2) $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_2$
- 3) $2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Br}_2$
- 4) $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(r)}$

7.44. В какую сторону сместится равновесие реакции $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ при повышении температуры на 20°C , если температурные коэффициенты прямой и обратной реакции соответственно равны 2 и 3?

- 1) вправо
- 2) влево
- 3) не сместится

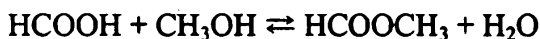
7.45. При некоторой температуре равновесие в системе $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(r)}$ наступило, когда давление в замкнутом реакторе уменьшилось на 10 %. Начальные концентрации (моль/л): $[\text{CO}] = 0,2$, $[\text{H}_2] = 0,3$. Это означает, что константа равновесия реакции соответствует величине:

- | | |
|---------|---------|
| 1) 7,4 | 2) 0,57 |
| 3) 2,28 | 4) 1,90 |

7.46. Химическое равновесие в системе $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ установилось при равновесных концентрациях (моль/л): $[\text{A}] = 0,25$; $[\text{B}] = 0,1$; $[\text{C}] = 0,5$. При охлаждении константа равновесия увеличилась вдвое. Концентрации веществ в новой равновесной смеси соответственно равны:

- | | | |
|--------------------------|-----------------------|---------------------|
| 1) $[\text{A}] = 0,2$; | $[\text{B}] = 0,05$; | $[\text{C}] = 0,6$ |
| 2) $[\text{A}] = 0,22$; | $[\text{B}] = 0,07$; | $[\text{C}] = 0,56$ |
| 3) $[\text{A}] = 0,3$; | $[\text{B}] = 0,15$; | $[\text{C}] = 0,4$ |
| 4) $[\text{A}] = 0,25$; | $[\text{B}] = 0,1$; | $[\text{C}] = 0,5$ |

7.47. Химическое равновесие реакции



установилось при равновесных концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{НСООН}] = 0,05$; $[\text{CH}_3\text{ОН}] = 0,04$; $[\text{НСООСН}_3] = 0,019$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,08$. После сдвига равновесия из-за удаления эфира новые равновесные концентрации стали равными:

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1) $[\text{НСООН}] = 0,03$, | $[\text{CH}_3\text{ОН}] = 0,02$, |
| $[\text{НСООСН}_3] = 0,01$, | $[\text{H}_2\text{O}] = 0,08$ |
| 2) $[\text{НСООН}] = 0,04$, | $[\text{CH}_3\text{ОН}] = 0,03$, |
| $[\text{НСООСН}_3] = 0,01$, | $[\text{H}_2\text{O}] = 0,09$ |
| 3) $[\text{НСООН}] = 0,045$, | $[\text{CH}_3\text{ОН}] = 0,04$, |
| $[\text{НСООСН}_3] = 0,02$, | $[\text{H}_2\text{O}] = 0,05$ |
| 4) $[\text{НСООН}] = 0,3$, | $[\text{CH}_3\text{ОН}] = 0,2$, |
| $[\text{НСООСН}_3] = 0,1$, | $[\text{H}_2\text{O}] = 0,8$ |

7.48. Химическое равновесие реакции $A \rightleftharpoons B + C$ установилось при равновесных концентрациях (моль/л): $[A] = 0,6$, $[B] = 0,2$, $[C] = 0,6$. После добавления 0,9 моль вещества C новые равновесные концентрации стали равными:

- 1) $[A] = 0,65$, $[B] = 0,15$, $[C] = 0,15$
- 2) $[A] = 0,4$, $[B] = 0,2$, $[C] = 1,2$
- 3) $[A] = 0,8$, $[B] = 0,2$, $[C] = 1,3$
- 4) $[A] = 0,7$, $[B] = 0,1$, $[C] = 1,4$

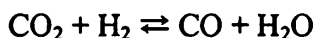
7.49. Химическое равновесие реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ установилось при равновесных концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[A] = 0,2$, $[B] = 0,8$, $[C] = 0,6$, $[D] = 0,6$. После сдвига равновесия из-за увеличения $[A]$ в 4 раза новые равновесные концентрации стали равными:

- 1) $[A] = 0,56$, $[B] = 0,56$, $[C] = 0,84$, $[D] = 0,84$
- 2) $[A] = 0,5$, $[B] = 0,5$, $[C] = 0,7$, $[D] = 0,7$
- 3) $[A] = 0,4$, $[B] = 0,4$, $[C] = 0,71$, $[D] = 0,52$
- 4) $[A] = 0,35$, $[B] = 0,4$, $[C] = 0,85$, $[D] = 0,61$

7.50. Равновесие реакции $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ наступило, когда прореагировало 20 % NO. Начальные концентрации (моль/л): $[NO] = 0,2$, $[Cl_2] = 0,3$. Константа равновесия составляет величину:

- 1) 0,22
- 2) 0,71
- 3) 1,4
- 4) 0,44

7.51. При некоторой температуре химическое равновесие реакции



установилось при равновесных концентрациях (моль/л): $[CO_2] = 0,6$; $[H_2] = 0,4$; $[CO] = 0,8$; $[H_2O] = 0,9$. После уменьшения концентрации воды до 0,4 моль/л новые равновесные концентрации стали равными:

- 1) $[CO_2] = 0,4$, $[H_2] = 0,2$, $[CO] = 0,8$, $[H_2O] = 0,5$
- 2) $[CO_2] = 0,45$, $[H_2] = 0,3$, $[CO] = 0,7$, $[H_2O] = 0,4$
- 3) $[CO_2] = 0,47$, $[H_2] = 0,35$, $[CO] = 0,6$, $[H_2O] = 0,5$
- 4) $[CO_2] = 0,5$, $[H_2] = 0,3$, $[CO] = 0,9$, $[H_2O] = 0,5$

7.52. При пропускании равных объемов SO_2 и O_2 через контактный аппарат при $350^\circ C$ в реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ наступило равновесие, когда давление в реакторе уменьшилось на 20 %. Равновесные концентрации реагирующих веществ и константа равновесия равны соответственно:

- 1) $[SO_2] = 0,2$, $[O_2] = 0,5$, $[SO_3] = 0,9$, $K_c = 4,5$
- 2) $[SO_2] = 0,2$, $[O_2] = 0,6$, $[SO_3] = 0,8$, $K_c = 26,7$
- 3) $[SO_2] = 0,3$, $[O_2] = 0,4$, $[SO_3] = 0,6$, $K_c = 2,22$
- 4) $[SO_2] = 0,3$, $[O_2] = 0,4$, $[SO_3] = 0,5$, $K_c = 17,4$

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ И ТЕСТАМ ГЛАВЫ 7

- 7.1. $K_c = 0,89$; $[N_2] = 4,3$; $[H_2] = 7,2$
7.2. $K_p = K_c = 0,38$
7.3. 1,0; $4,18 \cdot 10^3$ Па
7.4. 0,025
7.5. 3,0; 8,32
7.6. $[A] = 0,26$ моль/л; $[C] = 0,88$ моль/л
7.7. 0,11 моль/л
7.8. 1,50; 1,59
7.9. 5,7 и 5,0 моль/л
7.10. 0,04; 0,32 моль/л
7.20. $[CO_2] = 6,56$; $[H_2] = 4,56$;
 $[CO] = 10,44$; $[H_2O] = 11,44$
7.21. 11,04; 13,04; 4,96 и 28,96
7.22. $[COCl_2] = 1,8$;
 $[CO] = 1,2$; $[Cl_2] = 1,2$
7.23. $[CH_3COOH] = 0,0171$;
 $[C_2H_5OH] = 0,6171$;
 $[CH_3COOC_2H_5] = 0,1028$;
 $[H_2O] = 0,1028$
7.24. $[A_{газ}] = 0,976$ моль/л;
 $[B_{газ}] = 0,976$ моль/л;
 $[C_{газ}] = 0,357$ моль/л
7.25. $[A_{газ}] = 0,616$ моль/л;
 $[B_{газ}] = 0,717$ моль/л;
 $[C_{газ}] = 0,717$ моль/л
7.26. $[A_{газ}] = 0,124$ моль/л;
 $[B_{газ}] = 1,124$ моль/л;
 $[C_{газ}] = 0,209$ моль/л
7.27. $[A_{газ}] = 0,3$ моль/л;
 $[B_{газ}] = 0,3$ моль/л; $[C_{газ}] = 0,033$ моль/л
7.28. $[A_{газ}] = 0,23$ моль/л;
 $[B_{газ}] = 0,437$ моль/л;
 $[C_{газ}] = 0,437$ моль/л
7.29. $[A_{газ}] = 0,158$ моль/л
 $[B_{газ}] = 2,158$ моль/л;
 $[C_{газ}] = 0,509$ моль/л
7.30. 2
7.31. 2
7.32. 1
7.33. 3
7.34. 3
7.35. 4
7.36. 4
7.37. 1
7.38. 1
7.39. 1
7.40. 3
7.41. 2
7.42. 3
7.43. 3
7.44. 2
7.45. 3
7.46. 2
7.47. 2
7.48. 4
7.49. 1
7.50. 1
7.51. 4
7.52. 2

ГЛАВА 8

Ионные равновесия в растворах электролитов

Действие растворителя на растворенное вещество настолько велико, что может вызывать электролитическую диссоциацию веществ, не обладающих ионным типом связи. Например, полярные молекулы хлороводорода, растворяясь в воде, разрываются ее молекулами на ионы. При растворении хлороводорода в бензоле, являющемся менее полярным растворителем, чем вода, диссоциации молекул не происходит. Поэтому раствор хлороводорода (кислота) в воде проводит электрический ток, а в бензоле нет.

Все электролиты условно делят на три группы. К *сильным электролитам* относят вещества, которые практически полностью (в данном растворителе) диссоциируют на ионы: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HI , KOH , NaOH и почти все соли. К *слабым электролитам* относят вещества, диссоциирующие на ионы в незначительной степени: H_3BO_3 , CH_3COOH , HCN , H_2S и некоторые другие. У слабых электролитов большая часть растворенного вещества находится в форме молекул. Наконец, существует относительно небольшая группа электролитов, которые принято называть *электролитами средней силы*. К ним относят такие вещества, в растворах которых число диссоциирующих молекул примерно равно числу молекул, не подвергающихся диссоциации: H_2SO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 и т. д. При решении тех или иных химических задач наиболее часто приходится использовать представления о поведении двух групп электролитов — сильных и слабых.

Для более строгой, количественной характеристики состояния растворенного вещества в растворах вводится понятие о степени диссоциации.

Степень электролитической диссоциации α — число, показывающее, какая часть молекул электролита находится в растворе в виде ионов.

Согласно этому определению

$$\alpha = \frac{\text{число продиссоциировавших молекул}}{\text{общее число растворенных молекул}}. \quad (8-1)$$

Очевидно, во всех растворах неэлектролитов, где диссоциация на ионы полностью отсутствует, $\alpha = 0$, а в растворах, в которых все растворенное ве-

щество присутствует в форме ионов (полная диссоциация), $\alpha = 1$. Очень часто для растворов средней концентрации ($\omega \approx 10,0\%$) считают, что слабые электролиты характеризуются $\alpha < 0,03$, а сильные — $\alpha > 0,30$. Следовательно, электролиты средней силы характеризуются промежуточными значениями степени диссоциации: $0,03 < \alpha < 0,30$. Однако необходимо отметить, что предложенная классификация является в значительной степени условной (особенно в случае слабых электролитов и электролитов средней силы). Это объясняется тем, что степень диссоциации в общем случае зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации и температуры раствора.

Для растворов, образованных одними и теми же компонентами (растворителем и растворенным веществом), наибольший интерес представляет зависимость степени диссоциации от концентрации раствора. Для слабых электролитов типа H^+B^- (кислота) или A^+OH^- (основание) степень диссоциации α и молярная концентрация раствора c связаны зависимостью:

$$K_i = c \alpha^2 / (1 - \alpha), \quad (8-2)$$

где K_i — константа, характеризующая способность того или иного слабого электролита к диссоциации.

При малых значениях α ($\alpha \leq 0,05$) разность $(1 - \alpha)$ приблизительно равна 1. Тогда из уравнения (8-2) можно получить:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_i}{c}}, \quad (8-3)$$

что является математическим выражением закона разведения *Оствальда*.

Из уравнения (8-3) следует важный вывод: степень диссоциации слабого электролита в растворе тем выше, чем более разбавлен раствор. Так, степень диссоциации уксусной кислоты в ее водных растворах изменяется при разбавлении следующим образом (см. табл. 8.1).

Таблица 8.1

Степень электролитической диссоциации уксусной кислоты в ее водных растворах в зависимости от концентрации

c_M , моль/л	$\omega \cdot 10^{-2}$	α , %
1	6	0,4
0,1	0,6	1,3
10^{-2}	$6 \cdot 10^{-2}$	4,2
10^{-3}	$6 \cdot 10^{-3}$	12,6*
10^{-4}	$6 \cdot 10^{-4}$	34,3*
10^{-5}	$6 \cdot 10^{-5}$	71,5*

* Степень диссоциации рассчитывали по уравнению (8-2), так как значением α в разности $(1 - \alpha)$ пренебрегать нельзя; для $c_M = 1 - 10^{-2}$ М значение α оценивали по уравнению (8-3).

Из приведенных данных видно, что в бесконечно разбавленных растворах степень диссоциации любого (даже слабого!) электролита равна 1.

Необходимо помнить, что классификационные границы, введенные для деления электролитов на сильные и слабые, а также на электролиты средней силы ($\alpha_1 = 0,03$ и $\alpha_2 = 0,30$), условны и справедливы для растворов определенной концентрации (5,0–10,0 %). По тем же причинам электролит средней силы — сернистая кислота ($\alpha < 0,3$ при $\omega \approx 10,0$ % или $c_M \approx 1,2$ М) в разбавленных растворах ($\omega \approx 0,41$ % или $c_M \approx 0,1$ М) «попадает» в соответствии с введенной классификацией в группу сильных электролитов, так как в этих условиях $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_3) > 0,3$ (табл. 8.2).

Рассмотренный пример с электролитом средней силы очень важен для более глубокого понимания теории электролитической диссоциации. Не менее важен для понимания этой теории и тот факт, что значение степени электролитической диссоциации сильных электролитов, оцененное на основании результатов физико-химических измерений, является, напротив, заниженным (особенно для растворов средней и высокой концентраций). Так, наиболее распространенным методом измерения степени диссоциации сильных электролитов является метод, основанный на сопоставлении электрической проводимости данного раствора и бесконечно разбавленного раствора того же вещества. Значение этой величины всегда оказывается меньше единицы и носит название кажущейся степени диссоциации $\alpha_{\text{каж}}$.

Таблица 8.2

Степень электролитической диссоциации электролитов в 0,1 моль экв/л растворе при 18° С (для сильных электролитов — кажущаяся)

Название электролита	Ионы, образующиеся при диссоциации		Степень диссоциации, %
	катионы	анионы	
Кислоты			
Азотная	H ⁺	NO ₃ ⁻	92
Соляная	H ⁺	Cl ⁻	92
Серная	2 H ⁺	SO ₄ ²⁻	58
Фосфорная	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	27
Сернистая	2 H ⁺	SO ₃ ²⁻	34
Уксусная	H ⁺	CH ₃ COO ⁻	1,3
Угольная	H ⁺	HCO ₃ ⁻	0,17
Сероводородная	2 H ⁺	S ²⁻	0,07
Борная	H ⁺	H ₂ BO ₃ ⁻	0,01

Название электролита	Ионы, образующиеся при диссоциации		Степень диссоциации, %
	катионы	анионы	
Основания			
Гидроксид натрия	Na ⁺	OH ⁻	92
Гидроксид калия	K ⁺	OH ⁻	91
Гидроксид бария	Ba ²⁺	2 OH ⁻	71
Гидроксид аммония	NH ₄ ⁺	OH ⁻	1,3
Соли			
Тип Me ⁺ A ⁻ (например, KCl, NaNO ₃)	Me ⁺	A ⁻	86
Тип Me ²⁺ A ²⁻ или Me ₂ ⁺ A ²⁻ (например, BaCl ₂ , K ₂ SO ₄)	Me ²⁺	2 A ⁻	73
	2 Me ⁺	A ²⁻	73
Тип Me ³⁺ A ³⁻ или Me ₃ ⁺ A ³⁻ (например, AlCl ₃ , K ₃ [Fe(CN) ₆])	Me ³⁺	3 A ⁻	66
	3 Me ⁺	A ³⁻	65
Тип Me ²⁺ A ²⁻ (например, CuSO ₄)	Me ²⁺	A ²⁻	40

Нужно помнить, что $\alpha_{\text{каж}}$ вовсе не характеризует истинной степени диссоциации; истинная степень диссоциации сильных электролитов всегда близка к единице.

Ситуация, при которой $\alpha_{\text{каж}} < \alpha_{\text{ист}}$ объясняется тем, что появление в растворе значительного числа противоположно заряженных ионов, образующихся при полной диссоциации сильного электролита, не может обеспечить их независимого поведения (особенно в растворах средней и высокой концентраций). Но это утверждение не означает, что ионы соединяются в молекулы. Так как каждый ион всегда окружен как бы атмосферой из противоположно заряженных ионов, это приводит к заметному снижению динамических свойств ионов обоих знаков по сравнению с их поведением в бесконечно разбавленных растворах.

8.1. Ионное произведение воды pH и pOH растворов

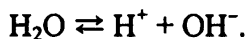
Различные формы растворенного вещества (ионы, недиссоциированные молекулы) находятся в растворе в равновесии друг с другом: скорость диссоциации молекул на ионы равна скорости образования молекул из ионов. Рассмотрим это на примере раствора уксусной кислоты в воде. Процесс диссоциации и обратный ему процесс ассоциации выражается уравнением:



Отметим, что символ \rightleftharpoons указывает на обратимость процесса диссоциации слабого электролита; напротив, символ \rightarrow указывает на то, что рассматри-

вается процесс диссоциации сильного электролита, т. е. полная диссоциация (равновесие полностью смещено вправо).

Опыт показывает, что даже химически чистая вода проводит электрический ток, хотя и очень слабо. Эта проводимость возникает за счет диссоциации молекул воды:



В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

Измерения проводимости чистой воды показали, что при 22°C степень ее диссоциации $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$. Так как в 1 л воды содержится 55,5 моль H_2O (1000 : 18), то концентрация ионов будет равна:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,5 = 10^{-7},$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Тогда произведение $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Очевидно, что при данной температуре величина K_w является постоянной и называется *ионным произведением воды*.

Постоянство величины K_w (при $t = \text{const}$) позволяет утверждать, что при увеличении в растворе концентрации ионов H^+ (растворение кислоты) происходит уменьшение концентрации ионов OH^- . Напротив, растворение в воде щелочи ведет к увеличению концентрации гидроксидных ионов и к снижению концентрации ионов H^+ . Однако уменьшение концентрации ионов OH^- или H^+ в соответствующих случаях происходит до значений, отвечающих постоянству ионного произведения воды. Так, если в растворе $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ моль/л (при $t = 22^\circ \text{C}$), то концентрация ионов OH^- уменьшится до значений 10^{-14} моль/л: $10^{-2} = 10^{-12}$ моль/л.

Итак, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л является условием нейтральности раствора, а выполнение условия $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л указывает на кислотность среды (при $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л — среда щелочная).

Поскольку значения $[\text{H}^+]$ (или $[\text{OH}^-]$) в химии растворов используются очень часто, то для удобства введено представление о водородном показателе (символ — pH). *Водородный показатель* — величина, характеризующая концентрацию водородных ионов и численно равная десятичному логарифму этой концентрации, выраженной в молях на литр с обратным знаком. Например, при $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ моль/л $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = \lg 10^{-2} = 2$; при $[\text{H}^+] = 10^{-11}$ моль/л $\text{pH} = 11$.

Таким образом, при $\text{pH} = 7$ среда нейтральная, при $\text{pH} < 7$ — кислая и при $\text{pH} > 7$ — щелочная.

Рассмотрим в качестве примера следующую количественную задачу:

○ **Пример 8-1.** Определите pH раствора, в 4 л которого содержится $0,64 \cdot 10^{-2}$ моль ионов OH^- .

Решение. Концентрация OH^- ионов, очевидно, составляет $(0,64 \cdot 10^{-2} \text{ моль}) / 4 \text{ л} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Поскольку по определению $\text{pOH} = -\lg(1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) = -(-2,8) = 2,8$, а $\text{pH} + \text{pOH} = 14,0$, то $\text{pH} = 14,0 - 2,8 = 11,2$.

Ответ: $\text{pH} = 11,2$.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

8.1. Вычислите pH раствора, если концентрация ионов OH^- равна (моль/л): $2,52 \cdot 10^{-5}$; $4,92 \cdot 10^{-3}$; 10^{-11} .

8.2. Определите концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах, водородный показатель которых равен: а) 5,8; б) 6,5; в) 11,4. Во сколько раз концентрация ионов H^+ больше или меньше концентрации OH^- в этих растворах?

8.3. Найдите водородные показатели следующих концентрированных растворов сильных электролитов: 0,15 М HClO_3 ; 0,181 М HNO_3 ; 0,13 М KOH в 1000 г воды.

8.4. Определите pH раствора, в 3 л которого содержится $0,81 \cdot 10^{-3}$ моль ионов OH^- .


8.5. Вычислите концентрацию OH^- ионов в растворе, pH которого равен 3,28.

8.6. Может ли величина pH быть отрицательной величиной?

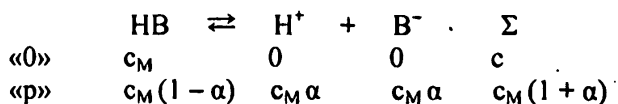
8.2. Ионные равновесия в растворах слабых электролитов

8.2.1. Вычисление степени диссоциации слабого электролита по числу растворенных частиц

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

 **Пример 8-2.** В 1 л 10^{-3} М раствора бинарного электролита содержится $6,041 \cdot 10^{20}$ недиссоциированных молекул и ионов. Определите степень диссоциации.

Решение. Запишем уравнение реакции диссоциации слабого бинарного электролита, например, HB и оценим начальные «0» и конечные (равновесные) «р» концентрации молекул и ионов, обозначив степень диссоциации через α :



Теперь оценим, какое число недиссоциированных молекул присутствовало бы в системе при гипотетических начальных условиях «0».

При концентрации электролита в системе $c_{\text{М}} = 10^{-3}$ моль/л и объеме системы — 1 л имеем число молей $\nu(\text{HB}) = 10^{-3}$ моль. Эта величина соответствует числу моле-

кул $N_1 = N_0 \cdot v(\text{HB}) = 6,02 \cdot 10^{20}$. Поскольку число недиссоциированных молекул и образовавшихся ионов будет пропорционально величине $c(1 + \alpha)$, то можно составить пропорцию:

$$\begin{aligned} c_M &= 6,02 \cdot 10^{20} \\ c_M(1 + \alpha) &= 6,041 \cdot 10^{20}. \end{aligned}$$

Решение полученной пропорции дает $\alpha = 0,35 \%$.

Ответ: 0,35 %.

Ниже Вашему вниманию предлагаются задачи для самостоятельного решения.


8.7. Определите степень диссоциации гидроксида аммония в 0,01 М растворе, если 1 л этого раствора содержит $6,045 \cdot 10^{21}$ растворенных частиц.

8.8. 100 мл 0,01 М раствора азотистой кислоты содержит $6,15 \cdot 10^{19}$ растворенных частиц. Определите степень диссоциации азотистой кислоты в этом растворе.

8.9. Вычислите степень диссоциации муравьиной кислоты в 0,1 М растворе, если в 100 мл раствора содержится $6,82 \cdot 10^{21}$ недиссоциированных молекул и ионов.

8.2.2. Вычисление степени диссоциации слабого электролита по значению его константы диссоциации

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

 **Пример 8-3.** Найдите степень диссоциации в 0,1 М растворе уксусной кислоты ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Подставляя величины молярной концентрации соответствующей кислоты и ее константы диссоциации в уравнение, описывающее закон Оствальда:

$$\alpha = (K_i / C_M)^{0,5},$$

получаем искомое решение: $\alpha = 1,32 \%$.

Ответ: 1,32 %.

Ниже Вашему вниманию предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

8.10. Константа диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени равна $1,1 \cdot 10^{-7}$. Найдите степень диссоциации H_2S по этой ступени в 0,1 М растворе.

8.11. Чему равна степень диссоциации по первой ступени для угольной кислоты, если концентрация раствора равна 0,1 М, а константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени равна $4,5 \cdot 10^{-7}$?

8.12. Определите степень диссоциации в 0,1 М растворе гидроксида аммония, если $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

8.2.3. Вычисление концентрации ионов в растворе слабого электролита

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

⬡ **Пример 8-4.** Определите концентрацию ионов водорода в 1 М растворе муравьиной кислоты, если $K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Подставляя величины молярной концентрации муравьиной кислоты и ее константы диссоциации в уравнение, описывающее закон Оствальда:

$$\alpha = (K_i / c_M)^{0,5},$$

получаем величину степени диссоциации $\alpha = 0,0133$. Тогда концентрация ионов водорода $[H^+] = \alpha \cdot c_M = 0,0133 \cdot 1 = 0,0133$ моль/л.

Ответ: 0,0133 моль/л.

Ниже приведены задачи для самостоятельного решения.

8.13. Определите концентрацию OH^- в 0,01 М растворе гидроксида аммония, если $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

8.14. Вычислите концентрацию водородных ионов в 0,1 М растворе фосфорной кислоты, предполагая, что диссоциация происходит по первой ступени ($K_d = 7,11 \cdot 10^{-3}$).

8.15. Какова концентрация водородных ионов в 0,01 М растворе HCN, если $K_d = 4,9 \cdot 10^{-10}$?

8.16. Определите pH 0,17 М раствора уксусной кислоты, константа диссоциации которой равна $1,75 \cdot 10^{-5}$.

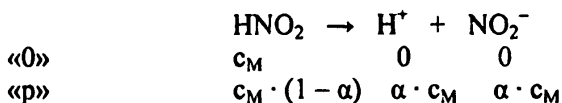
8.17. Чему равна концентрация водородных ионов в растворах сероводородной и угольной кислот (их молярная концентрация составляет 0,1 М), предполагая, что диссоциация кислот протекает только по первой ступени. Величины констант диссоциации по первой ступени H_2S и H_2CO_3 равны соответственно $6 \cdot 10^{-8}$ и $4,5 \cdot 10^{-7}$.

8.2.4. Расчет константы диссоциации

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

⬡ **Пример 8-5.** В 1,0 М растворе HNO_2 концентрация ионов водорода составляет 0,0225 моль/л. Определите константу диссоциации азотистой кислоты.

Решение. Для определения константы диссоциации азотистой кислоты запишем уравнение ее диссоциации, обозначив степень диссоциации — α :



Следовательно, зная равновесные концентрации («р») азотистой кислоты, а также ионов водорода и нитрит-ионов константу диссоциации азотистой кислоты можно записать следующим образом:

$$K_d = (\alpha \cdot c_M)^2 / c_M \cdot (1 - \alpha).$$

Считая, что $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = \alpha \cdot c_M$ и пренебрегая величиной α в разности $(1 - \alpha)$, получаем $K_d = 5,06 \cdot 10^{-4}$. Подчеркнем, что мы получили приближенное решение.

Теперь получим точное решение. Для этого подставим в разность $(1 - \alpha)$ величину $\alpha = [\text{H}^+] = 0,0225$ ($c_M = 1,0 \text{ M}$). Точное решение дает значение $K_d = 5,2 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: $5,2 \cdot 10^{-4}$.

Предлагаем Вашему вниманию несколько задач для самостоятельного решения.


8.18. Чему равна константа диссоциации кислоты HB , если в ее $0,08 \text{ M}$ растворе $\text{pH} = 2,4$?

8.19. Концентрация ионов водорода в $0,005 \text{ M}$ растворе угольной кислоты равна $4,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определите константу диссоциации угольной кислоты по первой ступени.

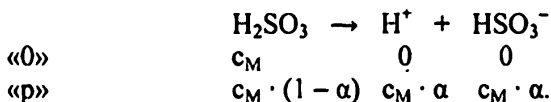
8.20. Чему равна константа диссоциации HF , если степень диссоциации кислоты в ее $0,5 \text{ M}$ растворе равна $11,2 \%$?

8.2.5. Вычисление концентрации раствора по константе диссоциации и величине pH

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу:

 **Пример 8-6.** В растворе сернистой кислоты концентрация ионов водорода равна $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислить молярную концентрацию сернистой кислоты в этом растворе, если первая константа ее диссоциации $K_d = 1,3 \cdot 10^{-2}$, а диссоциацией кислоты по второй ступени можно пренебречь.

Решение. Запишем уравнение диссоциации (для первой ступени) сернистой кислоты, обозначив под каждым из видов взаимодействующих веществ и ионов их концентрации в исходном («0») и равновесном состояниях («р»):



Тогда

$$K_d = 1,3 \cdot 10^{-2} = (c_M \alpha)^2 / c_M \cdot (1 - \alpha) = (5 \cdot 10^{-2})^2 / c_M \cdot (1 - \alpha),$$

или

$$c_M \cdot (1 - \alpha) = (5 \cdot 10^{-2})^2 / 1,3 \cdot 10^{-2} = 0,192.$$

Учитывая, что $[H^+] = c_M \cdot \alpha$, получаем $c_M = 0,192 + [H^+]$.

Таким образом, $c_M = 0,242$ моль/л.

Ответ: 0,242 моль/л.

Ниже даны задачи для самостоятельного решения.

8.21. В растворе бензойной кислоты концентрация ионов водорода $4,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислите концентрацию этого раствора (моль/л), если $K_d = 6,14 \cdot 10^{-5}$.

8.22. Рассчитайте молярную концентрацию раствора уксусной кислоты, pH которого равен 3 ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

8.23. При какой молярной концентрации раствора степень диссоциации муравьиной кислоты равна 6,0 % ($K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$)?

8.24. Найти молярную концентрацию азотистой кислоты для степени диссоциации 10,0 % ($K_d = 5,1 \cdot 10^{-4}$).

8.25. При какой молярной концентрации раствора HF ее степень диссоциации равна 0,1 ($K_d = 7,0 \cdot 10^{-4}$)?

Рассмотрим еще один пример.

○ **Пример 8-7.** Растворы монохлоруксусной и уксусной кислот имеют одинаковую концентрацию $c_M = 0,1$ моль/л. и характеризуются степенями диссоциации 0,112 и 0,0132 соответственно. До какой концентрации необходимо довести раствор уксусной кислоты, чтобы степень его диссоциации достигла величины, характеризующий исходный раствор монохлоруксусной кислоты?

Решение: Оценим сначала константу диссоциации уксусной кислоты (эта величина в задаче не приводится):

$$K_x = (c_M \cdot \alpha^2) / (1 - \alpha) = 0,1 \cdot (0,0132)^2 / 0,9868 = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Теперь находим концентрацию раствора уксусной кислоты, при которой степень ее диссоциации станет равной величине 0,112:

$$c_M = K_x \cdot (1 - \alpha) / \alpha^2 = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,888 / (0,112)^2 = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Ответ: концентрация раствора уксусной кислоты, при которой степень ее диссоциации станет равной величине 0,112, равна $1,24 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Предлагаем Вашему вниманию задачи для самостоятельного решения.

8.26. Растворы монохлоруксусной и бензойной кислот имеют одинаковую концентрацию $c_M = 0,1$ моль/л и характеризуются степенями диссо-

циации 0,112 и 0,0248 соответственно. До какой концентрации необходимо довести раствор бензойной кислоты, чтобы степень ее диссоциации достигла величины, характеризующий исходный раствор монохлоруксусной кислоты?

8.27. Растворы азотистой и уксусной кислот имеют одинаковую концентрацию $c_M = 0,1$ моль/л и характеризуются степенями диссоциации 0,061 и 0,0132 соответственно. До какой концентрации необходимо довести раствор уксусной кислоты, чтобы степень ее диссоциации достигла величины, характеризующий исходный раствор азотистой кислоты?

8.28. Растворы азотистой и бензойной кислот имеют одинаковую концентрацию $c_M = 0,1$ моль/л и характеризуются степенями диссоциации 0,061 и 0,0248 соответственно. До какой концентрации необходимо довести раствор уксусной кислоты, чтобы степень ее диссоциации достигла величины, характеризующий исходный раствор монохлоруксусной кислоты?

8.3. Гидролиз

Рассмотрим гидролиз — одно из важнейших явлений, протекающих в ионных растворах и трактуемых с позиций химического равновесия.

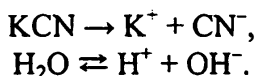
Гидролизом называется химическое взаимодействие солей с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

Если рассматривать соли как продукты взаимодействия кислот с основаниями, то в зависимости от их силы различают четыре типа солей:

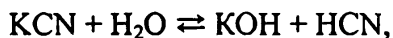
- 1) соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием;
- 2) соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием;
- 3) соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием;
- 4) соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

Соли первого типа не подвергаются гидролизу, так как не взаимодействуют с водой и не образуют слабых электролитов.

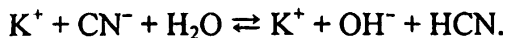
Рассмотрим гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой на примере цианида калия. В системе, состоящей из молекул KCN и H_2O , происходят следующие процессы диссоциации:



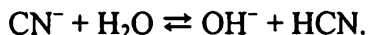
В результате диссоциации в растворе наряду с молекулами воды присутствуют ионы K^+ , OH^- , H^+ и CN^- . Последние взаимодействуют между собой, образуя малодиссоциированные молекулы HCN. Это означает, что соль подвергается гидролизу. Для процесса гидролиза принято записывать три уравнения: в молекулярной, в полной ионной и в сокращенной ионной формах. В молекулярной форме этот процесс можно представить реакцией:



а в полной ионной форме реакция записывается в виде уравнения:

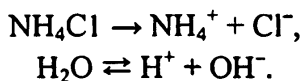


Наконец, в сокращенной ионной форме в уравнении реакции остаются лишь ионные и молекулярные частицы, изменяющие свой состав в ходе процесса:

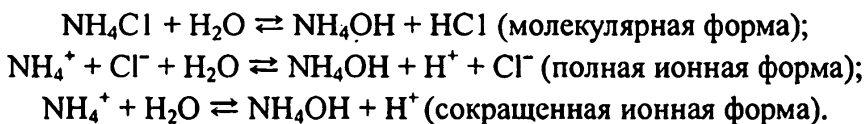


В результате гидролиза солей этого типа увеличивается концентрация ионов OH^- и pH раствора возрастает.

При растворении в воде соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, например, хлорида аммония, в системе происходят следующие процессы:

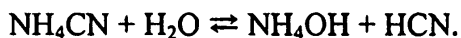


В растворе появляются ионы NH_4^+ , Cl^- , H^+ и OH^- . Ионы NH_4^+ и OH^- , взаимодействуя друг с другом, образуют слабодиссоциирующие молекулы NH_4OH . Это означает, что соль подвергается гидролизу. В этом случае три уравнения, которые необходимы для описания процесса гидролиза, можно представить следующим образом:



В результате гидролиза этого типа солей увеличивается концентрация ионов водорода H^+ и pH уменьшается.

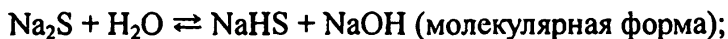
Наиболее полному гидролизу подвергаются соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием. Так, в результате растворения цианида аммония в воде в растворе появляются четыре вида ионов: NH_4^+ , CN^- , H^+ и OH^- , которые попарно взаимодействуют с образованием слабой кислоты ($\text{H}^+ + \text{CN}^- = \text{HCN}$) и слабого основания ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH}$). Суммарный процесс гидролиза выражается уравнением:



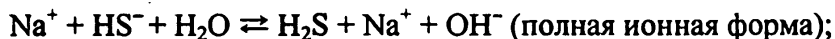
В результате гидролиза солей, подобных цианиду аммония, в растворе образуются слабая кислота и слабое основание, а pH раствора остается достаточно близким к 7.

При растворении солей многоосновных кислот или оснований гидролиз протекает ступенчато. Например, при взаимодействии сульфида натрия с водой происходят следующие процессы.

На первой стадии (ступени):



На второй ступени:



Степень гидролиза зависит от химической природы образующегося при гидролизе слабого электролита, и она тем выше, чем слабее этот электролит. Например, при прочих равных условиях ацетат натрия гидролизуется слабее, чем цианид натрия, так как уксусная кислота сильнее синильной (см. табл. 8.3 и табл. 8.4).

Таблица 8.3

Константы диссоциации некоторых кислот

Кислота	K_1
HIO_3	$1,67 \cdot 10^{-1}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
H_2SO_3	$1,3 \cdot 10^{-2}$
H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$
HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$
HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
HC_2O_4^-	$5,4 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
HSO_3^-	$5,0 \cdot 10^{-6}$
H_2CO_3	$4,31 \cdot 10^{-7}$
H_2PO_4^-	$6,23 \cdot 10^{-8}$
H_2S	$5,7 \cdot 10^{-8}$
HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$
HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$
HCO_3^-	$5,6 \cdot 10^{-11}$
H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$
HPO_4^{2-}	$2,2 \cdot 10^{-13}$
HS^-	$1,2 \cdot 10^{-15}$

Таблица 8.4

Константы диссоциации некоторых оснований

Основание	K_1
$\text{Ba}(\text{OH})^+$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
$\text{Ca}(\text{OH})^+$	$9,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
NH_3	$1,76 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$2,04 \cdot 10^{-9}$
$\text{Zn}(\text{OH})^+$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$3,31 \cdot 10^{-10}$

Так как гидролиз является обратимым процессом, то влияние на него различных факторов может быть выяснено на основании принципа Ле Шателье. Напомним, что в соответствии с этим принципом внешнее воздействие на систему, находящуюся в равновесии, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется. Так как гидролиз — процесс эндотермический, то повышение температуры (нагревание) должно увеличивать его интенсивность. Аналогичным образом разбавление водой способствует протеканию процесса, связанного с поглощением воды, т. е. усилению гидролиза. Наконец, в рассмотренном выше примере двухступенчатого гидролиза сульфида натрия реально будет протекать лишь первая стадия процесса. Это происходит потому, что на первой стадии накапливается такое количество гидроксидных ионов, которого достаточно, чтобы полностью подавить реакцию гидролиза по второй стадии, т. е. сместить процесс справа налево.

Используя изложенные выше теоретические примеры, решите приведенные выше задачи.

8.29. Запишите уравнения реакций гидролиза (в молекулярной, в полной ионной и в сокращенной ионной форме) следующих солей и укажите, какое значение pH ($\text{pH} < 7$ или $\text{pH} > 7$) должны иметь эти растворы: NaCl , K_2SO_4 , NaHCO_3 , K_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

8.30. Сопоставьте глубину протекания процесса гидролиза для следующих пар солей:

а) NaHCO_3 и Na_2CO_3 ;

б) K_2HPO_4 и KH_2PO_4 ;

в) NH_4HS и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

8.31. Запишите уравнения реакций гидролиза (в молекулярной, в полной ионной и в сокращенной ионной форме) следующих смесей солей:

а) $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

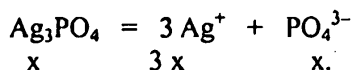
в) $\text{CrCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

8.4. Произведение растворимости

8.4.1. Определение растворимости и концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе

○ **Пример 8-8.** Вычислить концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе Ag_3PO_4 , если $\text{ПР} = 1,77 \cdot 10^{-18}$.

Решение. Примем растворимость Ag_3PO_4 за x моль/л. Тогда записав реакцию диссоциации Ag_3PO_4 , имеем



Зная молярные концентрации ионов ($[\text{Ag}^+] = 3x$ и $[\text{PO}_4^{3-}] = x$), можно записать выражение для произведения растворимости:

$$\text{ПР} = (3x)^3 \cdot x = 27x^4 = 1,77 \cdot 10^{-18}.$$

Решая полученное уравнение, получаем, что растворимость $x = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а концентрация ионов серебра в насыщенном растворе Ag_3PO_4 , равная $3x$, составляет $4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Ответ: $4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Ниже Вашему вниманию предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

8.32. Рассчитайте концентрацию ионов бария и фтора в насыщенном растворе фторида бария, если произведение растворимости BaF_2 при 18°C равно $1,7 \cdot 10^{-6}$.

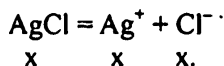
8.33. Определите растворимость карбоната серебра в воде и массу ионов серебра, растворенную в 3,0 л раствора. $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}$ равно $6,15 \cdot 10^{-12}$.

8.34. В каком объеме насыщенного раствора сульфата серебра содержится 0,268 моль ионов серебра. $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ равно $7,7 \cdot 10^{-5}$.

Рассмотрим еще один пример.

○ **Пример 8-9.** В двух растворах, находящихся над осадками AgCl и Ag_2CrO_4 , количество ионов серебра одинаково. С каким объемом воды находится в равновесии осадок AgCl , если осадок Ag_2CrO_4 находится в равновесии с объемом 100 мл. Произведение растворимости AgCl и Ag_2CrO_4 при 15°C составляют величины $0,8 \cdot 10^{-10}$ и $1,2 \cdot 10^{-12}$ соответственно.

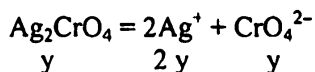
Решение. Предположим, что растворимость AgCl составляет x моль/л. Тогда имеем:



И произведение растворимости можно записать:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 0,8 \cdot 10^{-10} = x^2, \text{ а } x = [\text{Ag}^+] = 8,94 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Предположим, что растворимость Ag_2CrO_4 составляет y моль/л. Тогда имеем:



И произведение растворимости можно записать:

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-12} = 4y^3, \text{ а } y = 6,69 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При этом $[\text{Ag}^+] = 2y = 1,34 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Эта величина в 14,98 раз больше величины y . Следовательно, объем воды, с которым находится в равновесии осадок AgCl , составляет 1498 мл.

Ответ: объем воды, с которым находится в равновесии осадок AgCl , составляет 1498 мл.

Ниже приведены задачи для самостоятельного решения.

8.35. В двух растворах, находящихся над осадками $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgS , количество ионов магния одинаково. С каким объемом воды находится в равновесии осадок MgS , если осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ находится в равновесии с объемом 100 мл? Произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgS при 25°C составляют величины $5,5 \cdot 10^{-12}$ и $2,0 \cdot 10^{-15}$ соответственно.

8.36. В двух растворах, находящихся над осадками BaF_2 и BaCO_3 , количество ионов бария одинаково. С каким объемом воды находится в равновесии осадок BaF_2 , если осадок BaCO_3 находится в равновесии с объемом 100 мл? Произведение растворимости BaF_2 и BaCO_3 при 25°C составляют величины $1,73 \cdot 10^{-6}$ и $8,0 \cdot 10^{-9}$ соответственно.

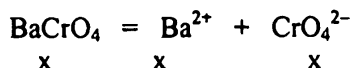
8.37. В двух растворах, находящихся над осадками CaCrO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, количество ионов кальция одинаково. С каким объемом воды находится в равновесии осадок CaCrO_4 , если осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ находится в равновесии с объемом 100 мл? Произведение растворимости CaCrO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 18°C составляют величины $2,3 \cdot 10^{-2}$ и $5,5 \cdot 10^{-6}$ соответственно.

8.4.2. Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита

Рассмотрим следующий пример.

⊖ **Пример 8-10.** Вычислить произведение растворимости хромата бария, если его растворимость при 25°C равна $3,82 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Решение. Обозначим растворимость BaCrO_4 за x моль/л. Тогда записав реакцию диссоциации BaCrO_4 имеем



Зная молярные концентрации ионов ($[\text{Ba}^{2+}] = x$ и $[\text{CrO}_4^{2-}] = x$), можно записать выражение для произведения растворимости:

$$\text{ПР} = x \cdot x = x^2.$$

Подставляя в полученное уравнение величину растворимости $x = 3,82 \cdot 10^{-3}$ моль/л, получаем $\text{ПР} = 1,46 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: $1,46 \cdot 10^{-5}$.

Ниже приводятся задачи для самостоятельного решения.

8.38. Растворимость фосфата серебра в воде при 20°C равна $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте значение произведения растворимости.

8.39. Насыщенный при комнатной температуре раствор фторида свинца объемом 500 мл содержит 0,245 г соли. Вычислите значение произведения растворимости.

8.40. Насыщенный раствор AgIO_3 объемом 2,0 л содержит в виде ионов 0,119 г серебра. Вычислите значение произведения растворимости.

8.4.3. Определение условий выпадения осадка

Рассмотрим следующий пример.

Пример 8-11. Выпадет ли осадок при смешении равных объемов:
а) 0,1 М раствор CaCl_2 и 0,1 М раствор K_2SO_4 ; б) 0,01 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 М раствор Na_2SO_4 . $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$.

Решение. а) Поскольку, согласно условию задачи, были слиты равные объемы растворов CaCl_2 и K_2SO_4 , то их концентрации уменьшились вдвое и $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,05$ М. Тогда величина $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-3} > \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$. Поскольку произведение концентраций ионов кальция и сульфат-ионов больше произведения растворимости, то осадок выпадает.

Аналогичным образом решая вторую задачу (условие б), получаем $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5} = \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$. В этих условиях осадок не выпадает.

Ответ: а) осадок выпадает; б) осадок не выпадает.

Ниже Вашему вниманию предлагаются задачи для самостоятельного решения.

8.41. Произведение растворимости MgS при 25°C равно $2,00 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок MgS при смешении равных объемов 0,002 М нитрата магния и 0,0003 М сульфида натрия? Степень диссоциации обоих электролитов принять равной единице.

8.42. $PR_{Ag_2Cr_2O_7}$ при $25^\circ C$ равно $2,0 \cdot 10^{-7}$. Выпадает ли осадок этой соли при смешивании равных объемов 0,05 М растворов $AgNO_3$ и $K_2Cr_2O_7$? Степень диссоциации обоих электролитов принять равной единице.

8.43. Какова должна быть минимальная концентрация $NaCl$, чтобы прибавление к его раствору равного объема 0,005 М $AgNO_3$ вызвало появление осадка? PR_{AgCl} равно $1,56 \cdot 10^{-10}$.

8.44. Определите массу осадка, выпавшего при смешении 200,0 мл 0,005 М раствора хлорида кальция и 300 мл 0,003 М карбоната натрия. PR_{CaCO_3} равно $4,8 \cdot 10^{-9}$.

8.4.4. Определение растворимости малорастворимого электролита в присутствии одноименного иона

Рассмотрим следующий пример.

☞ **Пример 8-12.** Во сколько раз концентрация ионов бария в насыщенном растворе сульфата бария в воде больше, чем в 0,01 М растворе сульфата натрия? PR_{BaSO_4} равно $1,08 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Поскольку $PR_{BaSO_4} = 1,08 \cdot 10^{-10} = x^2$, где x — растворимость $BaSO_4$ в чистой воде, то $x = 1,04 \cdot 10^{-5}$. В 0,01 М растворе сульфата натрия концентрация сульфат-ионов $[SO_4^{2-}] = 0,01$ моль/л, следовательно, концентрация ионов бария в насыщенном растворе сульфата бария в 0,01 М растворе сульфата натрия будет равна:

$$[Ba^{2+}] = PR_{BaSO_4} / 0,01 = 1,08 \cdot 10^{-8}.$$

Таким образом, концентрация ионов бария в насыщенном растворе сульфата бария в воде больше, чем в 0,01 М растворе сульфата натрия в 963 раза.

Ответ: в 963 раза.

Ниже приводятся задачи для самостоятельного решения.

8.45. $PR_{Ag_2CO_3}$ равно $6,5 \cdot 10^{-12}$. Рассчитайте растворимость карбоната серебра: а) в воде; б) в 0,1 М растворе нитрат серебра; в) в 0,1 М растворе карбоната натрия.

8.46. Определите растворимость карбоната меди в воде и в 0,001 М растворе карбоната калия. PR_{CuCO_3} равно $2,36 \cdot 10^{-10}$.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

8.47. Величина pH в 0,01 М растворе азотной кислоты равна:

- 1) 10 2) 12 3) 1 4) 2

8.48. Величина pH в 0,01 М растворе гидроксида натрия равна:

- 1) 10 2) 12 3) 1 4) 0,01

8.49. Концентрация (моль/л) ионов водорода в 0,01 М растворе HCl равна:

- 1) 0,2 2) 2 3) 0,01 4) 0,02

8.50. В растворе с концентрацией ионов OH^- $1,78 \cdot 10^{-7}$ моль/л величина pH равна:

- 1) 6,75 2) 7,25 3) 7,15 4) 7,55

8.51. В растворе с концентрацией ионов водорода 0,00004 моль/л величина pH равна:

- 1) 5,6 2) 4,4 3) 4,8 4) 6,8

8.52. В растворах с водородным показателем 3,2 и 9,1 концентрация ионов водорода (моль/л) соответственно равна:

- 1) $6,31 \cdot 10^{-4}$ и $7,94 \cdot 10^{-10}$
2) $3,3 \cdot 10^{-4}$ и $3,5 \cdot 10^{-10}$
3) $4,3 \cdot 10^{-4}$ и $5,16 \cdot 10^{-10}$
4) $5,3 \cdot 10^{-4}$ и $6,81 \cdot 10^{-10}$

8.53. Величина pH раствора гидроксида натрия с концентрацией $4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л равна:

- 1) 12,38 2) 11,62 3) 10,38 4) 12,51

8.54. Величины pH следующих концентрационных растворов сильных электролитов: 0,205 М HCl и 0,1 М KOH, в 1 л воды соответственно равны:

- 1) 1,05 и 13,8 2) 0,75 и 11,9 3) 0,69 и 13,0 4) 0,87 и 12,8

8.55. Величина pH раствора, в 2 л которого содержится $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль ионов H^+ , равна:

- 1) 4,5 2) 3,2 3) 3,8 4) 3,6

8.56. Величина pH раствора, в 4 л которого содержится $0,64 \cdot 10^{-2}$ моль ионов OH^- , равна:

- 1) 11,5 2) 11,2 3) 11,8 4) 12,2

8.57. Величина pH может быть отрицательной, если молярная концентрация сильной кислоты c_M (моль/л) соответствует одной из следующих величин:

- 1) $c_M > 1,0 \cdot 10^{-4}$ 2) $c_M > 1,0 \cdot 10^{-3}$
3) $c_M > 1,0 \cdot 10^{-1}$ 4) $c_M > 1,0$

8.58. Величина pOH может быть отрицательной, если молярная концентрация раствора сильного основания c_M (моль/л) соответствует одной из следующих величин:

- 1) $c_M > 1,0 \cdot 10^{-3}$ 2) $c_M > 1,0 \cdot 10^{-2}$ 3) $c_M > 1,0$ 4) $c_M > 5,0 \cdot 10^{-1}$

8.59. После взаимодействия 150 мл 1 М раствора соляной кислоты со 100 мл 0,8 М раствора гидроксида натрия величина рН образовавшегося раствора стала равной:

- 1) 0,25 2) 0,75 3) 0,55 4) 1,15

8.60. После взаимодействия 300 мл 0,1 М раствора серной кислоты с 200 мл 0,5 М раствора гидроксида калия величина рН образовавшегося раствора стала равной:

- 1) 12,55 2) 12,90 3) 12,35 4) 12,15

8.61. После взаимодействия 300 мл раствора, содержащего 16,42 г соляной кислоты, с 200 мл раствора, содержащего 11,2 г гидроксида калия, величина рН образовавшегося раствора стала равной:

- 1) 0,55 2) 0,75 3) 0,3 4) 0,15

8.62. После взаимодействия 100 мл раствора, содержащего 2,94 г серной кислоты, со 150 мл раствора, содержащего 3,0 г гидроксида натрия, величина рН стала равной:

- 1) 12,56 2) 12,78 3) 12,37 4) 12,18

8.63. После смешения равных объемов 0,07 М раствора гидроксида натрия и 0,05 М раствора соляной кислоты величина рН полученного раствора стала равной:

- 1) 12,5 2) 12 3) 11,8 4) 13

8.64. Степень диссоциации бинарного электролита, в 1 л 10^{-4} М раствора которого содержится $6,26 \cdot 10^{19}$ недиссоциированных молекул и ионов, равна:

- 1) 3,2 % 2) 4,0 % 3) 3,8 % 4) 3,5 %

8.65. При растворении 0,25 моль слабого бинарного электролита на ионы распалось 0,02 моль. Это соответствует тому, что степень диссоциации электролита в этом растворе равна:

- 1) 8,5 % 2) 8,35 % 3) 8,15 % 4) 8,0 %

8.66. После сливания 250 мл 0,4 М раствора ацетата натрия с 250 мл 0,4 М раствора соляной кислоты оказалось, что в образовавшемся растворе содержится $1,812 \cdot 10^{23}$ недиссоциированных молекул и ионов. Это означает, что степень диссоциации такого электролита равна:

- 1) 1,5 % 2) 1,35 % 3) 1,0 % 4) 1,1 %

8.67. После сливания 20 мл 0,1 М раствора хлорида аммония с 20 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия оказалось, что в образовавшемся рас-

творе содержится $3,635 \cdot 10^{21}$ недиссоциированных молекул и ионов. Это означает, что степень диссоциации такого электролита равна:

- 1) 1,9 % 2) 1,35 % 3) 1,6 % 4) 1,8 %

8.68. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,01 М растворе ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$) равна:

- 1) 3,75 % 2) 4,82 % 3) 4,18 % 4) 1,34 %

8.69. Если концентрацию раствора уксусной кислоты увеличить в 100 раз (1 М), то степень ее диссоциации ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$) станет равной величине:

- 1) 0,42 % 2) 0,75 % 3) 1,325 % 4) 1,12 %

8.70. Степени диссоциации в 0,01 М растворе хлорноватистой кислоты ($K_d = 5,0 \cdot 10^{-8}$) и в 0,05 М растворе циановодородной кислоты ($K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$) соответственно равны:

- 1) 0,52 % и 0,086 % 2) 0,224 % и 0,0126 %
3) 0,36 % и 0,032 % 4) 0,4 % и 0,009 %

8.71. Концентрация водородных ионов в 0,2 М растворе уксусной кислоты ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$) равна:

- 1) $2,31 \cdot 10^{-3}$ моль/л 2) $1,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л
3) $5,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л 4) $3,21 \cdot 10^{-3}$ моль/л

8.72. Концентрация ионов OH^- в 2 М растворе гидроксида лития ($K_d = 0,45$) равна:

- 1) 0,75 моль/л 2) 0,56 моль/л 3) 0,89 моль/л 4) 0,63 моль/л

8.73. Величина pH 0,01 М раствора азотистой кислоты ($K_d = 5 \cdot 10^{-4}$) равна:

- 1) 2,65 2) 2,37 3) 2,49 4) 3,15

8.74. Степень диссоциации 0,3 М раствора муравьиной кислоты равна 2,43 %. Константа диссоциации кислоты соответствует величине:

- 1) $3,2 \cdot 10^{-4}$ 2) $5,3 \cdot 10^{-4}$ 3) $1,77 \cdot 10^{-4}$ 4) $2,8 \cdot 10^{-4}$

8.75. Степень диссоциации 0,1 М раствора хлорноватистой кислоты равна 0,057 %. Константа диссоциации кислоты соответствует величине:

- 1) $4,9 \cdot 10^{-8}$ 2) $1,2 \cdot 10^{-7}$ 3) $6,9 \cdot 10^{-8}$ 4) $3,5 \cdot 10^{-8}$

8.76. Степень диссоциации по первой ступени 0,1 М раствора угольной кислоты равна 0,212 %. Константа диссоциации кислоты соответствует величине:

- 1) $3,6 \cdot 10^{-7}$ 2) $4,5 \cdot 10^{-7}$ 3) $2,1 \cdot 10^{-7}$ 4) $5,1 \cdot 10^{-7}$

8.77. Константа диссоциации монохлоруксусной кислоты, в 0,1 М растворе которой концентрация водородных ионов равна $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответствует величине:

- 1) $1,27 \cdot 10^{-3}$ 2) $1,33 \cdot 10^{-3}$ 3) $1,44 \cdot 10^{-3}$ 4) $1,64 \cdot 10^{-3}$

8.78. Молярная концентрация раствора HNO_2 , при которой степень ее диссоциации станет равной 0,1 ($K_d = 4,0 \cdot 10^{-4}$), соответствует величине:

- 1) $6,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л 2) $5,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л
3) $4,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л 4) $3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л

8.79. При какой молярной концентрации раствора пропановой кислоты с величиной рН, равной 2,96, степень ее диссоциации составляет 1,1 %?

- 1) 0,22 моль/л 2) 0,35 моль/л 3) 0,3 моль/л 4) 0,1 моль/л

8.80. При какой молярной концентрации раствора бензойной кислоты с величиной рН, равной 2,8, степень ее диссоциации составляет 4 %?

- 1) 0,03 моль/л 2) 0,04 моль/л
3) 0,018 моль/л 4) 0,025 моль/л

8.81. Молярная концентрация раствора сероводородной кислоты (константа диссоциации по первой ступени $K_d = 5,7 \cdot 10^{-8}$) с концентрацией водородных ионов $1,07 \cdot 10^{-4}$ равна:

- 1) 0,15 моль/л 2) 0,20 моль/л 3) 0,01 моль/л 4) 0,05 моль/л

8.82. Установите соответствие между формулой соли и типом ее гидролиза в водном растворе:

- | | |
|---------------------------------|------------------------|
| 1) NH_4CN | А) по катиону |
| 2) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ | Б) по аниону |
| 3) K_2SO_3 | В) по катиону и аниону |
| 4) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | Г) не гидролизуетя |

8.83. Установите соответствие между названием соли и средой ее водного раствора:

- | | |
|--------------------|----------------|
| 1) нитрат калия | А) кислая |
| 2) нитрат алюминия | Б) нейтральная |
| 3) хлорид аммония | В) щелочная |
| 4) ацетат натрия | |

8.84. Гидролизу не подвергается соль:

- 1) хлорид меди 3) нитрат кальция
2) сульфат алюминия 4) карбонат калия

8.85. Установите соответствие между названием соли и средой ее водного раствора:

- | | |
|------------------------|----------------|
| 1) хлорид бария | А) кислая |
| 2) сульфид натрия | Б) нейтральная |
| 3) сульфат железа (II) | В) щелочная |
| 4) дигидрофосфат калия | |

8.86. Установите соответствие между названием соли и средой ее водного раствора:

- | | |
|-------------------|----------------|
| 1) ацетат аммония | А) кислая |
| 2) сульфид лития | Б) нейтральная |
| 3) карбонат калия | В) щелочная |
| 4) нитрат железа | |

8.87. Кислую среду имеет раствор:

- | | |
|------------------|--------------------|
| 1) ацетата калия | 3) хлорида аммония |
| 2) нитрата бария | 4) сульфида натрия |

8.88. Щелочную среду имеет раствор:

- 1) сульфата железа (III)
- 2) фосфата калия
- 3) нитрата рубидия
- 4) хлорида натрия

8.89. Кислую среду имеет раствор:

- | | | | |
|--------------|-----------|---------------|---------------|
| 1) K_3PO_4 | 2) K_2S | 3) K_2HPO_4 | 4) KH_2PO_4 |
|--------------|-----------|---------------|---------------|

8.90. В водном растворе щелочную реакцию дает:

- | | | | |
|-------------|-------------|----------------|----------------|
| 1) $AlCl_3$ | 2) $FeSO_4$ | 3) NaH_2PO_4 | 4) Na_2HPO_4 |
|-------------|-------------|----------------|----------------|

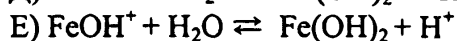
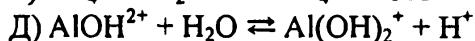
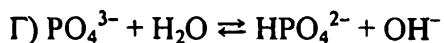
8.91. Установите соответствие между названием соли и уравнением ее гидролиза по первой ступени:

- | | |
|-------------------------|---|
| 1) карбонат натрия | А) $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$ |
| 2) гидрокарбонат натрия | Б) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ |
| 3) сульфит натрия | В) $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ |
| 4) гидросульфит натрия | Г) $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$ |
| | Д) $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$ |

8.92. Установите соответствие между названием соли и уравнением ее гидролиза по первой ступени:

- | | |
|-----------------------|--|
| 1) сульфат алюминия | А) $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$ |
| 2) фосфат натрия | Б) $Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$ |
| 3) гидрофосфат натрия | В) $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$ |

4) хлорид железа (II)



8.93. При растворении Na_2CO_3 [$K_{\text{д}}(\text{HCO}_3^-) = 5,6 \cdot 10^{-11}$] в воде был получен раствор ($c_{\text{м}} = 1 \text{ М}$), который из-за гидролиза становится:

- 1) сильнокислотным 2) слабокислотным 3) нейтральным
4) слабощелочным 5) сильнощелочным

8.94. При растворении NaHCO_3 [$K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,31 \cdot 10^{-7}$] в воде был получен раствор ($c_{\text{м}} = 0,1 \text{ М}$), который из-за гидролиза становится:

- 1) сильнокислотным 2) слабокислотным 3) нейтральным
4) слабощелочным 5) сильнощелочным

8.95. При растворении K_3PO_4 [$K_{\text{д}}(\text{HPO}_4^{2-}) = 2,2 \cdot 10^{-13}$] в воде был получен раствор ($c_{\text{м}} = 1 \text{ М}$), который из-за гидролиза становится:

- 1) сильнокислотным 2) слабокислотным 3) нейтральным
4) слабощелочным 5) сильнощелочным

8.96. При растворении K_2HPO_4 [$K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,23 \cdot 10^{-8}$] в воде был получен раствор ($c_{\text{м}} = 0,1 \text{ М}$), который из-за гидролиза становится:

- 1) сильнокислотным 2) слабокислотным 3) нейтральным
4) слабощелочным 5) сильнощелочным

8.97. При растворении KH_2PO_4 [$K_{\text{д}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,5 \cdot 10^{-3}$] в воде был получен раствор ($c_{\text{м}} = 1 \text{ М}$), который из-за гидролиза становится:

- 1) сильнокислотным 2) слабокислотным 3) нейтральным
4) слабощелочным 5) сильнощелочным

8.98. При растворении NaCl в воде был получен раствор ($c_{\text{м}} = 0,01 \text{ М}$), который из-за гидролиза становится:

- 1) сильнокислотным 2) слабокислотным 3) нейтральным
4) слабощелочным 5) сильнощелочным

8.99. При растворении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [$K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$] в воде был получен раствор ($c_{\text{м}} = 1 \text{ М}$), который из-за гидролиза становится:

- 1) сильнокислотным 2) слабокислотным 3) нейтральным
4) слабощелочным 5) сильнощелочным

8.100. При растворении NH_4HSO_4 [$K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$] в воде был получен раствор ($c_{\text{м}} = 1 \text{ М}$), который из-за гидролиза становится:

- 1) сильнокислотным 2) слабокислотным 3) нейтральным
4) слабощелочным 5) сильнощелочным

8.101. Выпадение осадка наблюдается при смешении раствора сульфата железа (III) с раствором:

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 1) NaCl | 2) NaNO ₃ |
| 3) Na ₂ CO ₃ | 4) Na ₂ SO ₄ |

8.102. При взаимодействии растворов нитрата хрома (III) и сульфида натрия среди продуктов реакции присутствуют:

- | | |
|---|---|
| 1) Cr ₂ S ₃ и NaNO ₃ | 2) CrOH(NO ₃) ₂ , NaHS и NaNO ₃ |
| 3) Cr(OH) ₃ и H ₂ S | 4) среди ответов нет правильного |

8.103. При взаимодействии растворов AlCl₃ и Na₂SO₃ среди продуктов реакции присутствуют:

- | | |
|---|---|
| 1) Al(OH)Cl ₂ и NaHSO ₃ | 2) Al(OH) ₂ Cl и NaCl |
| 3) Al(OH) ₃ и NaCl | 4) Al ₂ (SO ₃) ₃ и NaCl |
| 5) среди ответов нет правильного | |

8.104. При взаимодействии растворов Fe₂(SO₄)₃ и (NH₄)₂S среди продуктов реакции присутствуют:

- | | |
|---|--|
| 1) Fe ₂ S ₃ и (NH ₄) ₂ SO ₄ | 2) Fe(OH) ₃ и (NH ₄) ₂ SO ₄ |
| 3) Fe(OH)(SO ₄) и (NH ₄) ₂ SO ₄ | 4) среди ответов нет правильного |

8.105. При смешении растворов хлорида алюминия и сульфида натрия среди продуктов реакции присутствуют:

- | | |
|--|--|
| 1) Al ₂ S ₃ и NaCl | 2) Al(OH) ₂ Cl, NaHS и NaCl |
| 3) Al(OH) ₃ и NaCl | 4) среди ответов нет правильного |

8.106. Растворимость хлорида серебра в его насыщенном растворе ($\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$) равна:

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1) $1,56 \cdot 10^{-5}$ моль/л | 2) $1,28 \cdot 10^{-5}$ моль/л |
| 3) $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л | 4) нет правильного ответа |

8.107. Растворимость йодида свинца в его насыщенном растворе при 15°С ($\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = 8 \cdot 10^{-9}$) равна:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1) $2,057 \cdot 10^{-3}$ моль/л | 2) $1,295 \cdot 10^{-3}$ моль/л |
| 3) $1,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л | 4) нет правильного ответа |

8.108. Растворимость фосфата кальция в его насыщенном растворе при 25°С ($\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1 \cdot 10^{-25}$) равна:

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1) $5,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л | 2) $3,93 \cdot 10^{-6}$ моль/л |
| 3) $0,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л | 4) нет правильного ответа |

8.109. Концентрации ионов Ca²⁺ и PO₄³⁻ в насыщенном растворе фосфата кальция ($\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1 \cdot 10^{-25}$) соответственно равны:

- | |
|--|
| 1) $1,71 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $1,14 \cdot 10^{-5}$ моль/л |
| 2) $1,18 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л |

3) $2,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л и 1,5 моль/л

4) нет правильного ответа

8.110. Растворимость фосфата серебра в его насыщенном растворе при 20°C ($\text{PP}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,77 \cdot 10^{-18}$) равна:

1) $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л

2) $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л

3) $4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л

4) нет правильного ответа

8.111. Установите соответствие между химической формулой трудно-растворимого электролита и выражением его растворимости в насыщенном растворе:

1) AgI

А) $\sqrt[3]{\text{PP}/108}$

2) Ag₂S

Б) $\sqrt[4]{\text{PP}/27}$

3) Ag₃PO₄

В) $\sqrt{\text{PP}}$

4) Ca₃(PO₄)₂

Г) $\sqrt[3]{\text{PP}/4}$

8.112. Растворимость фторида бария ($\text{PP}_{\text{BaF}_2} = 1,1 \cdot 10^{-6}$) а) в воде; б) в растворе, содержащем 0,1 М Ba²⁺; в) в растворе, содержащем 0,1 М F⁻, равна:

1) а) $6,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

б) $1,66 \cdot 10^{-3}$

в) $1,1 \cdot 10^{-3}$

2) а) $7 \cdot 10^{-3}$

б) $1,81 \cdot 10^{-3}$

в) $1,2 \cdot 10^{-3}$

3) а) $8,2 \cdot 10^{-3}$

б) $2,01 \cdot 10^{-3}$

в) $1,41 \cdot 10^{-3}$

4) нет правильного ответа

8.113. PP_{PbF_2} равно $3,2 \cdot 10^{-8}$. Количество моль ионов свинца, содержащееся в 2 л насыщенного раствора фторида свинца, равно:

1) $5 \cdot 10^{-3}$

2) $4,0 \cdot 10^{-3}$

3) $2,1 \cdot 10^{-3}$

4) $0,4 \cdot 10^{-3}$

8.114. При смешении равных объемов 0,002 М растворов нитрата стронция и сульфата калия ($\text{PP}_{\text{SrSO}_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$) осадок сульфата стронция:

1) выпадает

2) не выпадает

8.115. Насыщенный раствор сульфата свинца объемом 5 л содержит 0,22 г соли. Растворимость PbSO₄ (моль/л) равна:

1) $1,23 \cdot 10^{-4}$

2) $1,3 \cdot 10^{-4}$

3) $1,45 \cdot 10^{-4}$

4) $1,8 \cdot 10^{-4}$

8.116. $\text{PP}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-18}$. Объем насыщенного раствора фосфата серебра, содержащего 0,025 г растворенной соли, равен:

1) 6,1 л

2) 5,7 л

3) 4,3 л

4) 3,7 л

8.117. Масса кальция в виде ионов, содержащихся в 5 л насыщенного раствора фосфата кальция, равна:

1) 0,0082 г

2) 0,0023 г

2) 0,0056 г

4) 0,0018 г

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ И ТЕСТАМ ГЛАВЫ 8

- 8.1. 9,4; 11,7; 3
- 8.2. а) $1,58 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $6,3 \cdot 10^{-9}$ моль/л, 251 раз больше; б) $3,16 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $3,16 \cdot 10^{-8}$ моль/л, 10 раз больше; в) $3,98 \cdot 10^{-12}$ моль/л, $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $6,28 \cdot 10^8$ раз меньше;
- 8.3. 0,90; 0,83; 13,03
- 8.4. 10,43
- 8.5. $0,19 \cdot 10^{-10}$ моль/л
- 8.6. Да, может, если молярная концентрация ионов водорода $[H^+] > 1,0$ моль/л
- 8.7. 0,415 %
- 8.8. 2,16 %
- 8.9. 13,3 %
- 8.10. 0,105 %
- 8.11. 0,21 %
- 8.12. 1,33 %
- 8.13. $0,42 \cdot 10^{-3}$ моль/л
- 8.14. $2,63 \cdot 10^{-2}$ моль/л
- 8.15. $2,21 \cdot 10^{-6}$ моль/л
- 8.16. 2,77
- 8.17. $7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л
- 8.18. $2 \cdot 10^{-4}$
- 8.19. $4,5 \cdot 10^{-7}$
- 8.20. $7,06 \cdot 10^{-4}$
- 8.21. 0,3 моль/л
- 8.22. 0,06 моль/л
- 8.23. 0,05 моль/л
- 8.24. 0,046 моль/л
- 8.25. $6,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л
- 8.26. концентрация раствора бензойной кислоты, при которой степень ее диссоциации станет равной величине 0,112, равна $4,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л
- 8.27. концентрация раствора уксусной кислоты, при которой степень ее диссоциации станет равной величине 0,061, равна $4,44 \cdot 10^{-3}$ моль/л
- 8.28. концентрация раствора бензойной кислоты, при которой степень ее диссоциации станет равной величине 0,061, равна $1,59 \cdot 10^{-2}$ моль/л
- 8.32. $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
- 8.33. $1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 0,0745 г
- 8.34. 5,0 л
- 8.35. объем воды, с которым находится в равновесии осадок MgS , составляет 248,3 мл
- 8.36. объем воды, с которым находится в равновесии осадок BaF_2 , составляет 1,18 мл
- 8.37. объем воды, с которым находится в равновесии осадок CaC_2O_4 , составляет 7,3 мл
- 8.38. $1,88 \cdot 10^{-18}$
- 8.39. $3,2 \cdot 10^{-8}$
- 8.40. $3,0 \cdot 10^{-7}$
- 8.41. осадок образуется
- 8.43. $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л
- 8.45. а) $1,18 \cdot 10^{-4}$; б) $6,5 \cdot 10^{-10}$; в) $4,03 \cdot 10^{-6}$
- 8.46. $1,53 \cdot 10^{-5}$ и $2,36 \cdot 10^{-7}$ моль/л
- 8.47. 4
- 8.48. 2
- 8.49. 3
- 8.50. 2
- 8.51. 2
- 8.52. 1
- 8.53. 2
- 8.54. 3
- 8.55. 4
- 8.56. 2
- 8.57. 4
- 8.58. 3
- 8.59. 3
- 8.60. 2
- 8.61. 3
- 8.62. 2
- 8.63. 4
- 8.64. 2
- 8.65. 4
- 8.66. 3
- 8.67. 1

8.68. 3

8.69. 1

8.70. 2

8.71. 4

8.72. 1

8.73. 1

8.74. 3

8.75. 1

8.76. 2

8.77. 4

8.78. 4

8.79. 4

8.80. 2

8.81. 2

8.82. ВАБГ

8.83. БААВ

8.84. 3

8.85. БВАА

8.86. БВВА

8.87. 3

8.88. 2

8.89. 4

8.90. 4

8.91. БВГА

8.92. ВГАБ

8.101. 3

8.102. 3

8.103. 3

8.104. 2

8.105. 3

8.106. 3

8.107. 2

8.108. 2

8.109. 2

8.110. 1

8.111. ВГБА

8.112. 1

8.113. 2

8.114. 1

8.115. 3

8.116. 4

8.117. 2

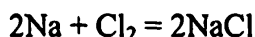
ГЛАВА 9

Окислительно-восстановительные реакции

9.1. Основные понятия

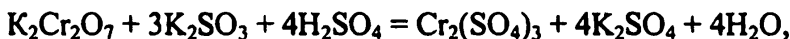
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) составляют особый класс химических процессов, характерной особенностью которых является изменение степени окисления (окислительных чисел)¹, по крайней мере, пары атомов: окисление одного (потеря электронов) и восстановление другого (присоединение электронов). Окисление и восстановление, следовательно, такие два «полупроцесса», самостоятельное существование каждого из которых невозможно, однако их одновременное протекание обеспечивает реализацию единого окислительно-восстановительного процесса. Хотя главную роль в последнем играют атомы, изменяющие свои степени окисления, *окислителями и восстановителями принято называть не отдельные атомы, а вещества, которые эти атомы содержат*. Вещества, содержащие атомы, которые понижают степень окисления, называются окислителями, а вещества, содержащие атомы, которые степень окисления повышают — восстановителями. Отметим, что в частном случае, когда в качестве окислителей и восстановителей выступают простые вещества, названия реагентов, естественно, совпадают с названием атомов, изменяющих свои степени окисления.

Так, в реакции



окислителем является простое вещество — хлор, поскольку оно содержит атомы хлора, присоединяющие электроны, а восстановителем — металлический натрий, содержащий атомы натрия, которые электроны отдают.

Что же касается реакции



¹ В настоящее время в химической литературе вместо термина «степень окисления» иногда используется термин «окислительное число».

то окислителем в этом случае является дихромат калия, содержащий атомы хрома, присоединяющие электроны, восстановителем — металлический натрий, содержащий атомы серы, которые электроны отдают.

Итак, в результате окислительно-восстановительных реакций изменяется степень окисления, по крайней мере, пары атомов.

Напомним, что степенью окисления принято называть заряд атома в молекуле, рассчитываемый в предположении, что все связи в молекуле носят ионный характер. Следовательно, степень окисления атома того или иного элемента — условная величина, формально оцениваемая с использованием следующих правил:

1) степень окисления атома в молекуле может быть равна нулю или выражена отрицательным или положительным числом (целочисленным или дробным);

2) молекула всегда электронейтральна: сумма положительных и отрицательных формальных зарядов, которые характеризуют степень окисления атомов, образующих молекулу, равна нулю;

3) при оценке степени окисления атомов в сложных ионах заряд иона, естественно, учитывается; при этом алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, составляющих сложный ион, равна заряду последнего;

4) атомы кислорода во всех соединениях имеют степень окисления — 2. Исключение составляют:

а) пероксиды типа H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 , в которых степень окисления атомов кислорода равна -1 ;

б) надпероксиды типа KO_2 , RbO_2 , CsO_2 , в которых степень окисления -1 имеет сложный надпероксидный ион $[\text{O}_2]^{-1}$ и, следовательно, формально степень окисления атома кислорода равна $-1/2$;

в) озониды типа KO_3 , RbO_3 , CsO_3 , в которых степень окисления -1 имеет сложный озонид-ион $[\text{O}_3]^{-1}$ и, следовательно, формально степень окисления атома кислорода равна $-1/3$;

г) смешанные пероксид-надпероксидные соединения типа M_2O_3 ($\text{M}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{MO}_2$), где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, в которых атомы кислорода формально характеризуются двумя степенями окисления -1 и $-1/2$;

д) наконец, оксид и пероксид фтора (F_2O и F_2O_2), в которых степень окисления атомов кислорода равна $+2$ и $+1$ соответственно;

5) атомы водорода во всех соединениях имеют степень окисления $+1$; исключение составляют гидриды, в которых степень окисления атома водорода равна -1 ;

6) степень окисления атомов металлов в соединениях с неметаллами всегда положительна; при этом целый ряд металлических атомов имеет

постоянную степень окисления; так, например, атомы щелочных металлов (+1), атомы щелочноземельных металлов (+2) и др.; атомы большинства переходных металлов, напротив, могут изменять свою степень окисления; исключения составляют так называемые интерметаллиды — соединения, образованные при взаимодействии двух или более металлов, степень окисления компонентов в которых, как правило, не оценивается;

7) степень окисления атомов элементов в простом соединении равна нулю;

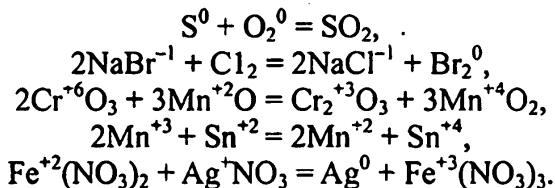
8) степень окисления кислорода в органических молекулах и ионах равна -2 (встречающиеся исключения в органической химии необходимо рассматривать в каждом конкретном случае).

Итак, пользуясь введенными правилами, в результате несложных арифметических подсчетов можно оценить степень окисления атомов, образующих молекулы или сложные ионы.

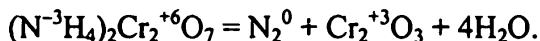
В заключение введем еще одно важное практическое правило, связанное с понятием степени окисления. При записи последней поступают следующим образом: сначала записывают над символом атома знак степени окисления (положительный или отрицательный), а затем ее численное значение (в отличие от ионов, когда сначала записывают численное значение заряда, а затем его знак!).

Рассмотрим основные типы окислительно-восстановительных реакций.

1. Межмолекулярные (межатомные) окислительно-восстановительные реакции характеризуются тем, что атомы, изменяющие свои степени окисления, находятся в разных по своей химической природе атомных или молекулярных частицах. Другими словами, одни вещества (простые или сложные), вступающие в химические реакции, являются окислителями, а другие — восстановителями. Указанные реакции составляют наиболее обширную группу окислительно-восстановительных реакций. Примерами реакций межмолекулярного типа могут служить реакции с участием простых и сложных веществ, а также различных атомных и молекулярных частиц (радикалов, ионов и ион-радикалов):



2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции характеризуются тем, что атомы, изменяющие свои степени окисления, находятся в одной и той же молекулярной частице:

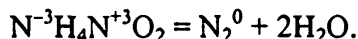


В приведенной реакции атомы хрома, изменяющие степень окисления от +6 до +3, принимают электроны, а атомы азота, степень окисления которых меняется от –3 до 0, их отдают.

Среди внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций выделяют *реакции диспропорционирования* (самоокисление-самовосстановление). Они сопровождаются одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента, первоначально находившихся в одном, определенном состоянии. Например, при термическом разложении бертолетовой соли часть атомов хлора восстанавливается, изменяя степень окисления от +5 до –1, а другая окисляется от +5 до +7:



Среди внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций также выделяют *реакции конпропорционирования* — процессы, в результате которых происходит выравнивание степени окисления атомов одного и того же элемента, находящегося в исходном веществе в различных состояниях. Например:



В приведенной реакции происходит выравнивание степени окисления атомов азота: в исходном веществе существует два атома со степенями окисления –3 и +3, а в результате реакции образуется молекула, в которой атомы азота имеют нулевую степень окисления.

Итак, окислительно-восстановительные реакции делятся на межмолекулярные (межатомные) и внутримолекулярные. Среди последних особо необходимо выделить реакции диспропорционирования (самоокисление-самовосстановление) и реакции конпропорционирования.

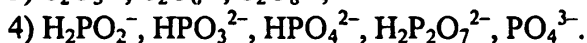
Упражнения

9.1. Укажите степени окисления атомов в сложных соединениях:

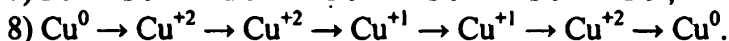
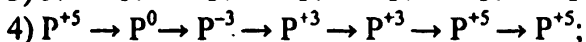
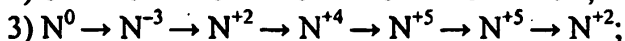
- 1) KMnO_4 , K_2MnO_4 , MnO_2 , MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, Mn_3O_4 ;
- 2) CrCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2CrO_4 , KCrO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 3) H_2O , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KO_2 , CsO_3 ;
- 4) C_2H_4 , CH_3CHO , CH_3COOH , CO_2 , CO , O_2 ;
- 5) KCl , KClO , KClO_3 , KClO_4 , Cl_2 ;
- 6) H_2S , H_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4 .

9.2. Укажите степени окисления атомов в сложных ионах:

- 1) CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_3^{3-} , CrO_2^- ;
- 2) MnO_4^- , MnO_2^- , MnO_4^{2-} ;



9.3. Напишите возможные уравнения химических реакций, соответствующих следующим последовательностям изменений степеней окисления ряда химических элементов:



9.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют два метода: метод электронного баланса и метод полуреакций (электронно-ионный метод). Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций *методом электронного баланса* осуществляется в несколько стадий:

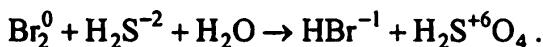
1) записывают уравнение реакции со всеми участвующими в ней веществами без коэффициентов;

2) выделяют элементы, изменяющие степени окисления в результате реакции и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем;

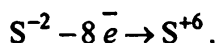
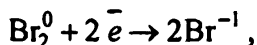
3) уравнивают число электронов, приобретаемых и отдаваемых элементами, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степени окисления;

4) подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.

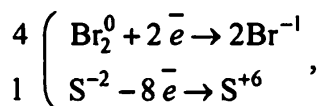
Рассмотрим в качестве примера реакцию, которая протекает при взаимодействии между бромом и сероводородом:



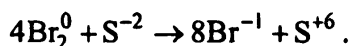
После записи уравнения реакции и выделения элементов, изменяющих степени окисления, определяют число электронов, приобретаемых бромом и отдаваемых серой:



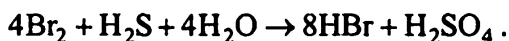
В данном случае число отдаваемых электронов равно 8, а приобретаемых бромом — 2, следовательно, для брома следует ввести коэффициент, равный 4:



и записать суммарное, сбалансированное по числу отдаваемых и присоединенных электронов уравнение:



После перенесения полученных коэффициентов в исходное уравнение и подбора коэффициентов для остальных участников реакции (в данном случае воды), получаем:



Метод электронного баланса достаточно прост, и составление уравнений окислительно-восстановительных реакций не вызывает затруднений, когда в качестве исходных веществ и продуктов реакции выступают вещества, не диссоциирующие на ионы. Однако составление уравнений окислительно-восстановительных реакций значительно усложняется, если в реакции принимают участие соединения с ионной связью. В этом случае элементы, присутствующие в ионах, как правило, лишь частично участвуют в окислительно-восстановительных процессах, в то время как другая часть этих ионов участвует в реакциях обмена. Поэтому метод электронного баланса, рассматривающий лишь переход электронов от восстановителя к окислителю, не позволяет непосредственно определить коэффициенты в окислительно-восстановительном уравнении без дополнительного использования приема проб и ошибок. Это достигается путем использования *электронно-ионного метода* или *метода полуреакций*.

Чтобы составить такое уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо:

1) записать ионную схему реакции, определив окислитель, восстановитель и продукты их взаимодействия. При этом сильные электролиты следует записывать в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы — в виде молекул (продукты реакции определяют опытным путем или на основании справочных данных);

2) составить электронно-ионные уравнения отдельно для процесса восстановления и процесса окисления, руководствуясь следующими правилами:

а) если продукт реакции содержит меньше кислорода, чем исходное вещество, то в кислой среде избыточный кислород связывается с ионами водорода с образованием молекул воды. В нейтраль-

ной и щелочной средах избыточный кислород взаимодействует с водой, образуя удвоенное число гидроксогрупп;

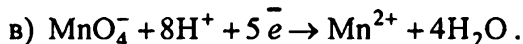
б) при составлении уравнений следует соблюдать баланс вещества и баланс зарядов.

Для примера рассмотрим реакцию, которая протекает при взаимодействии перманганата калия с нитритом в кислой среде.

1. При сливании растворов исходных веществ окраска быстро изменится от малиновой до почти бесцветной в результате восстановления иона MnO_4^- до Mn^{2+} :

а) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Избыточный в левой части уравнения атом кислорода следует связать ионами водорода, так как реакция происходит в кислой среде:

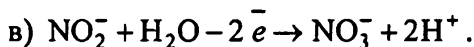
б) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. Учитывая необходимость сохранения баланса зарядов, предыдущая схема должна быть дополнена:



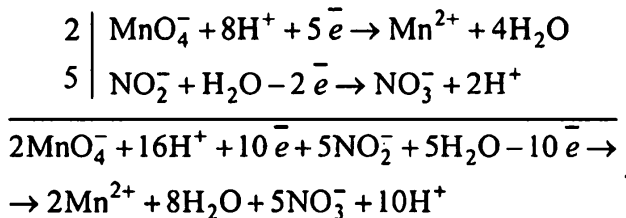
2. Ионы NO_2^- в процессе реакции окисляются, превращаясь в ионы NO_3^- :

а) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$. Избыточный в правой части уравнения кислород следует связать с ионами водорода. При этом для сохранения баланса вещества в левой части реакции следует записать одну молекулу воды:

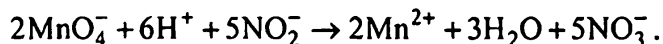
б) $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$. При соблюдении равенства зарядов правой и левой частей уравнения схема принимает следующий вид:



3. Для составления полного ионного уравнения этой окислительно-восстановительной реакции следует суммировать полученные уравнения полуреакций окисления и восстановления. Так как общее число электронов, принятых окислителем, должно быть равно общему числу электронов, отданных восстановителем, умножаем уравнения полуреакции восстановления на два, полуреакции окисления на пять, а затем складываем их:



4. Производим возможные упрощения (приведение подобных членов):

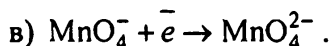
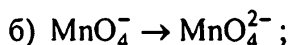
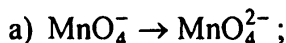


5. Для составления уравнения в молекулярном виде следует приписать в правую и левую части уравнения недостающие ионы в одинаковом числе:

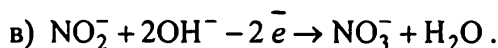
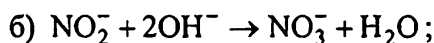
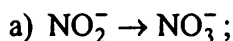


Следуя тем же принципам, легко составить уравнение окислительно-восстановительной реакции для указанных выше реагентов, взаимодействующих в щелочной среде (KOH).

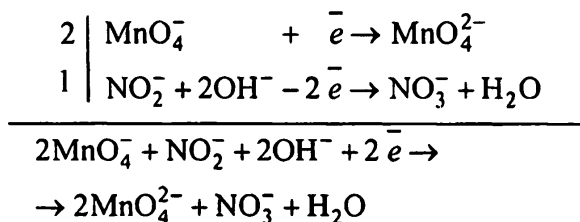
1. Для процесса восстановления перманганата калия имеем:



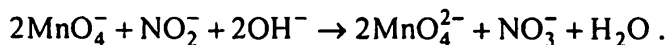
2. Для процесса окисления нитрата калия имеем:



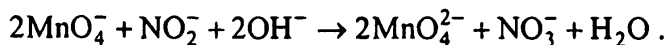
3. Суммируя уравнения полуреакций окисления и восстановления получаем полное ионное уравнение:



4. Приведение подобных членов:



5. Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции в молекулярном виде:

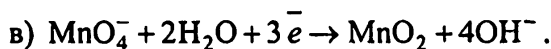
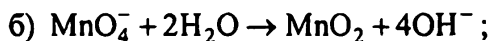
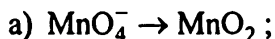


Представленная выше схема применима практически ко всем окислительно-восстановительным реакциям. Она более универсальна по сравне-

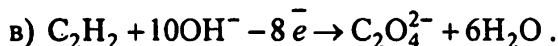
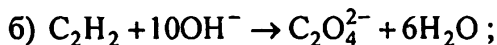
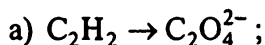
нию с методом электронного баланса и имеет несомненные преимущества при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием, в частности, органических соединений, пероксида водорода, некоторых соединений серы и т. д.

Рассмотрим, например, процесс окисления ацетилена, происходящий при пропускании последнего через раствор перманганата калия. Опыт показывает, что при этом в растворе образуется бурый осадок оксида марганца (IV).

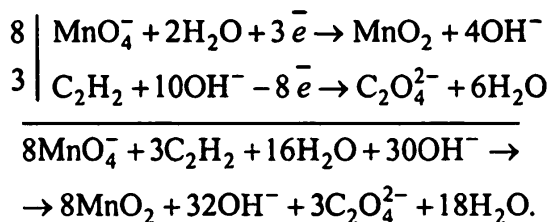
1. Перманганат марганца восстанавливается до оксида марганца (IV):



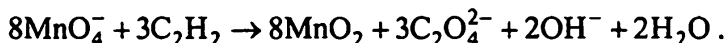
2. Ацетилен под действием водного раствора перманганата калия окисляется с образованием оксалат-иона:



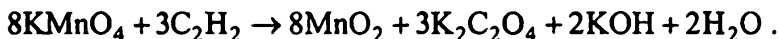
3. Умножая уравнения полуреакций окисления и восстановления на соответствующие множители и складывая их, получаем полное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



4. Производим необходимые сокращения:



5. Записываем уравнение в молекулярном виде:



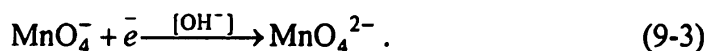
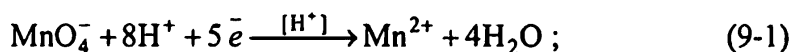
Итак, в этой главе мы познакомились с двумя методами составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: методом электронного баланса и методом полуреакций (электронно-ионным методом).

9.3. Основные окислители и восстановители

Рассмотрим особенности поведения важнейших окислителей.

9.3.1. Перманганат калия как окислитель

В качестве окислителя часто используется перманганат калия KMnO_4 . Необходимо отметить, что окислительная способность перманганата калия существенно изменяется в зависимости от среды (кислая, нейтральная или щелочная), в которой протекает окислительно-восстановительная реакция. Эту особенность можно отразить в виде следующих полуреакций:



Из приведенных полуреакций видно, что продукты восстановления окислителя KMnO_4 изменяются в зависимости от среды:

Среда	Кислая	Нейтральная		Щелочная	
$\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$	$(\text{Mn}^{\text{II}})^{2+}$	диоксид марганца	$\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$	манганат-ион	$\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$

Отметим также, что в нейтральной среде (реально же среда является либо слабокислой, либо слабощелочной) существуют две альтернативные полуреакции (уравнение 9-2). Использование той или иной полуреакции целесообразно связывать с конкретными условиями осуществления окислительно-восстановительных реакций.

Упражнения

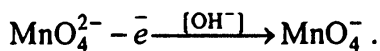
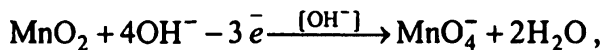
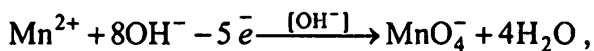
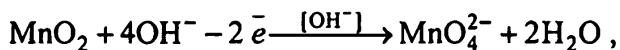
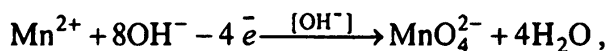
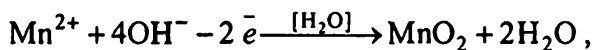
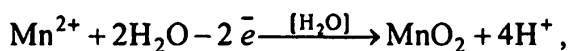
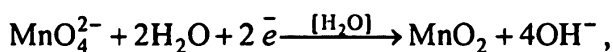
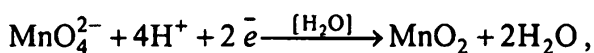
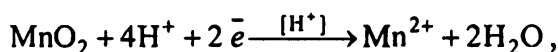
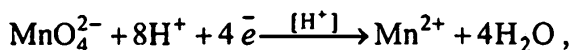
9.4. Завершите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций, в которых в качестве окислителя выступает перманганат калия:

- 1) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \dots$
- 2) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \dots$
- 3) $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{S} + \dots$
- 4) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$
- 5) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$

- 6) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
- 7) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
- 8) $\text{KBr} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
- 9) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$
- 10) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$

9.3.2. Особенности поведения марганецсодержащих соединений (II), (IV), (VI) в окислительно-восстановительных реакциях

Опираясь на схему превращений перманганата калия в окислительно-восстановительных процессах, когда состав продукта восстановления окислителя изменяется в зависимости от среды (см. разд. 9.3.1.), можно записать следующие важные полуреакции:



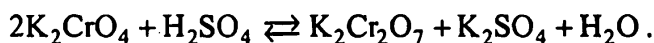
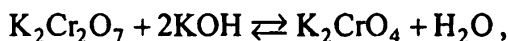
9.3.3. Хромсодержащие соединения как окислители и восстановители

Для хрома известны две наиболее устойчивые степени окисления: +3 и +6.

Хром в степени окисления +3 проявляет ярко выраженные амфотерные свойства:



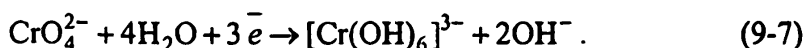
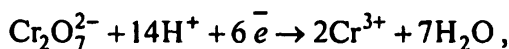
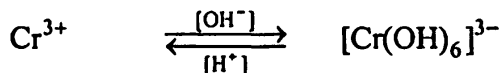
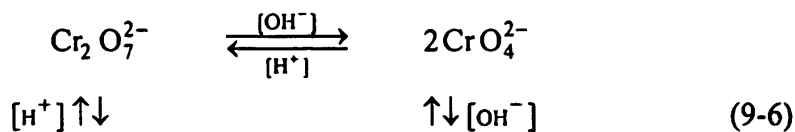
Что же касается соединений хрома, имеющих степень окисления +6, то они также имеют две формы: дихромат калия устойчив в кислой среде, а в щелочной среде он превращается в хромат калия:



Следовательно, взаимное превращение дихромат-иона в хромат-ион, и наоборот, можно изобразить схемой:



Отсюда следует, что окислительно-восстановительные реакции с участием дихромата калия протекают только в кислой среде, а продуктом его восстановления являются ионы Cr^{3+} . Напротив, когда реакция с участием дихромата калия протекает в щелочной среде, то дихромат сначала переходит в хромат и в дальнейшем одним из продуктов окислительно-восстановительной реакции является гексагидроксихромит-ион $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Все эти превращения можно представить обобщенной схемой (9-6), а также двумя соответствующими полуреакциями (9-7) с участием дихромат- и хромат-ионов в кислой и щелочной средах соответственно:



Упражнения

9.5. Завершите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций, в которых в качестве окислителя или восстановителя выступают хромсодержащие соединения:

- 1) $C + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + \dots$,
- 2) $HI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + \dots$,
- 3) $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow S + \dots$,
- 4) $Na_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow S + \dots$,
- 5) $Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + \dots$,
- 6) $Al + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + \dots$,
- 7) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + \dots$,
- 8) $SnSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Sn(SO_4)_2 + \dots$,
- 9) $HCl + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow Cl_2 + \dots$,
- 10) $KI + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow I_2 + \dots$,
- 11) $FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow FeCl_3 + \dots$,
- 12) $SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Sn(SO_4)_2 + \dots$,
- 13) $K_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + \dots$,
- 14) $I_2 + K_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow KIO_3 + \dots$,
- 15) $KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow KNO_3 + \dots$,
- 16) $KClO_3 + K_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow KClO_4 + \dots$,
- 17) $SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow K_2SnO_3 + \dots$,
- 18) $Na_3[Cr(OH)_6] + Cl_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + \dots$.

9.3.4. Азотная кислота

Реакции растворения металлов в кислотах относятся к типичным окислительно-восстановительным процессам. В этих реакциях атомы металла (восстановителя) отдают электроны, а ионы водорода, образовавшиеся в результате электролитической диссоциации кислоты (окислителя) их принимают.

Азотная кислота при взаимодействии с металлами проявляет уникальные свойства в том смысле, что в указанных реакциях она по-прежнему играет роль окислителя, однако электроны принимают не ионы водорода, а атомы

азота. Эти уникальные свойства проявляет азотная кислота любой концентрации, как концентрированная, так и разбавленная. Как следствие этого:

1) при взаимодействии азотной кислоты с металлами *никогда не выделяется газообразный водород*;

2) из-за смены механизма обычно протекающего окислительно-восстановительного процесса в азотной кислоте могут легко растворяться не только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, но и металлы, расположенные *правее* его.

Аналогично ведет себя азотная кислота-окислитель и по отношению к неметаллам-восстановителям: электроны принимают не ионы водорода, а атомы азота.

В результате окислительно-восстановительных реакций с участием азотной кислоты всегда появляются продукты ее восстановления — NO_2 , NO , N_2O , N_2 или NH_3 (с избытком азотной кислоты обычно получают NH_4NO_3). Состав продуктов восстановления зависит от концентрации азотной кислоты, температуры и реакционной способности восстановителей.

При использовании неметаллов-восстановителей реакция с азотной кислотой протекает достаточно просто: с концентрированной азотной кислотой, как правило, выделяется NO_2 , с разбавленной — NO (реакционная способность неметаллов-восстановителей обычно не учитывается).

При использовании металлов-восстановителей реакция с азотной кислотой протекает значительно сложнее. Во-первых, в этом случае необходимо рассматривать три уровня концентрации азотной кислоты: концентрированная HNO_3 (конц.), разбавленная HNO_3 (разб.) и очень разбавленная HNO_3 (оч. разб.); во-вторых, необходимо учитывать различия в реакционной способности металлов-восстановителей. Для этого металлы в ряду напряжений обычно условно делят по их реакционной способности на 4 группы (так, чтобы в пределах одной группы были собраны металлы примерно равной или достаточно близкой реакционной способности):

1) высокоактивные (щелочные и щелочноземельные) металлы от Li до Na включительно;

2) активные металлы (от Mg до Cr);

3) малоактивные металлы (от Fe до Pb);

4) тяжелые, инертные металлы (от Sb до Au).

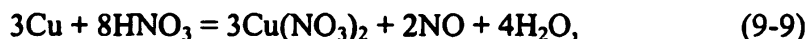
Все возможные типы окислительно-восстановительных реакций, определяемые различной концентрацией азотной кислоты с одной стороны, и реакционной способностью металлов-восстановителей с другой, можно представить в виде таблицы (см. табл. 9.1). Для этого в каждой клетке таблицы следует поместить продукт восстановления азотной кислоты, образующийся в результате протекания реакции при определенном сочетании свойств окислителя (HNO_3) и восстановителя (Me).

Таблица 9.1

Уровень концентрации азотной кислоты	Металлы			
	Li — Na	Mg — Cr	Fe — Pb	Sb — Au
конц.	—	—	—	NO ₂ [*])
разб.	—	—	—	NO ^{**})
оч. разб.	—	NH ₃ / NH ₄ NO ₃ ^{***})	N ₂	N ₂ O

См. ниже приведенные уравнения реакций: ^{*} — 9-8, ^{**} — 9-9, ^{***} — 9-10.

В табл. 9.1 приведены продукты восстановления HNO₃ для трех частных случаев, которые обычно приводят в учебниках и рекомендуют запомнить в качестве иллюстрации специфичности свойств азотной кислоты-окислителя:



Из табл. 9.1 видно, что три рассмотренные реакции далеко не исчерпывают все возможные случаи, которые можно встретить на практике. Поэтому попытаемся построить общую модель, которая, опираясь на приведенные выше известные реакции (9-8)–(9-10), позволит предсказать продукты восстановления окислителя — HNO₃ для всех других возможных реакций.

Влияние концентрации азотной кислоты. При фиксированной реакционной способности металла-восстановителя уменьшение концентрации окислителя в растворе должно привести к тому, что каждая молекула окислителя может быть одновременно «атакована» большим числом электронов. Это приводит к снижению степени окисления азота в продуктах восстановления. Действительно, для двух известных полуреакций (9-8)–(9-9) сделанное предположение хорошо выполняется. При переходе HNO₃, конц. → HNO₃, разб. происходит снижение степени окисления азота от +4 до +2 (NO₂ → NO). Поэтому, рассматривая более полный ряд:



в реакциях с тяжелыми, инертными металлами на основе сделанного предположения можно ожидать следующих изменений характера продуктов восстановления:



Это позволяет заполнить нижнюю графу в крайнем правом столбце табл. 9.1.

Влияние реакционной способности металлов-восстановителей. При фиксированной концентрации HNO_3 увеличение реакционной способности металлов-восстановителей также должно приводить к тому, что молекулы окислителя могут быть одновременно «атакованы» большим числом электронов. Это приводит к снижению степени окисления азота в продуктах восстановления HNO_3 . Например, для очень разбавленной HNO_3 , имея два «опорных» случая, характеризующихся выделением N_2O при взаимодействии окислителя с тяжелыми металлами, и NH_3 (или NH_4NO_3) при взаимодействии с активными металлами, получаем промежуточный случай: для малоактивных металлов продуктом восстановления HNO_3 должен являться N_2 (см. табл. 9.1):

Таблица 9.2

Уровень концентрации азотной кислоты	Металлы			
	Li — Na	Mg — Cr	Fe — Pb	Sb — Au
конц.	—	N_2O	NO	NO_2
разб.	—	N_2	N_2O	NO
оч. разб.	—	$\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{NO}_3$	N_2	N_2O

Используя две найденные закономерности, регулирующие влияние концентрации HNO_3 и реакционной способности металлов-восстановителей на характер продуктов восстановления HNO_3 , окончательно заполним таблицу (см. табл. 9.2), с помощью которой в дальнейшем можно написать практически любую реакцию взаимодействия азотной кислоты с металлами.

В заключение отметим, что прочерки в первом столбце таблицы отражают следующее обстоятельство: щелочные металлы обладают столь высокой активностью, что они, в первую очередь, взаимодействуют с водой, содержащейся в растворах HNO_3 , выделяя при этом водород. Отметим, что концентрированной азотной кислотой считается раствор, содержащий более 65 % HNO_3 и остальное — воду.

Упражнения

9.6. Завершите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций, в которых в качестве окислителя выступает азотная кислота:



- 5) $\text{Co} + \text{HNO}_3(\text{о.р.}) \rightarrow \dots$
- 6) $\text{Sn} + \text{HNO}_3 =$
- 7) $\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{р.}) \rightarrow \dots$
- 8) $\text{As} + \text{HNO}_3 =$
- 9) $\text{FeO} + \text{HNO}_3 =$
- 10) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 =$
- 11) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 =$
- 12) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 =$
- 13) $\text{FeI}_2 + \text{HNO}_3 =$
- 14) $\text{PH}_3 + \text{HNO}_3 =$
- 15) $\text{Ca}_3\text{P}_2 + \text{HNO}_3 =$
- 16) $\text{PCl}_3 + \text{HNO}_3 =$
- 17) $\text{CuBr} + \text{HNO}_3 =$
- 18) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 =$

9.3.5. Серная кислота

Серная кислота обладает окислительными свойствами (сходными со свойствами азотной кислоты) если ее концентрация превосходит 70 %. Только тогда принято говорить о специфических свойствах H_2SO_4 как окислителя. При содержании H_2SO_4 в растворе менее 70 % (разбавленная серная кислота) ее поведение описывается в рамках обычных представлений: при взаимодействии такой кислоты с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, выделяется H_2 .

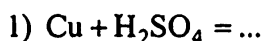
Для описания свойств концентрированной H_2SO_4 целесообразно воспользоваться схемой, которая была рассмотрена при анализе свойств азотной кислоты:

Таблица 9.3

Металлы	Li — Na	Mg — Cr	Fe — Pb	Sb — Au
продукты восстановления конц. серной кислоты	—	H_2S	S	SO_2

Упражнения

9.7. Завершите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций, в которых в качестве окислителя выступает концентрированная серная кислота:



- 2) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
- 3) $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
- 4) $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
- 5) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
- 6) $\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
- 7) $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- 8) $\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- 9) $\text{Ca}_3\text{P}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- 10) $\text{SCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- 11) $\text{CuBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- 12) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$

9.3.6. Пероксид водорода

В отличие от рассмотренных выше веществ, пероксид водорода H_2O_2 может выполнять двойственную функцию, в зависимости от природы реагента, с которым он вступает в химическую реакцию. При взаимодействии с восстановителями пероксид водорода выполняет роль окислителя, а в реакциях с окислителями он берет на себя функции восстановителя.

Обычно используют одну из следующих четырех полуреакций:

H_2O_2 — окислитель

— кислая среда: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O};$

— щелочная среда: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^-.$

H_2O_2 — восстановитель

— кислая среда: $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+;$

— щелочная среда: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Упражнения

9.8. Завершите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций, в которых в качестве окислителя или восстановителя выступает пероксид водорода:

1) $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$

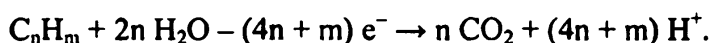
2) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$

- 3) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$
- 4) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$
- 5) $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$
- 6) $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- 7) $\text{NiS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \dots$
- 8) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- 9) $\text{MgI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 10) $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$

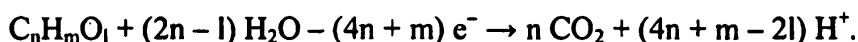
9.3.7. Органические вещества как восстановители

Рассмотрим основные полуреакции, в которых участвуют восстановители — органические вещества.

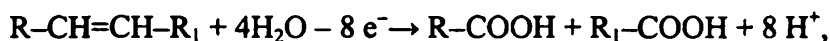
- 1) Полное окисление углеводов:



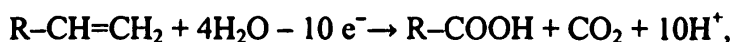
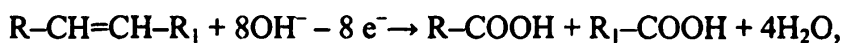
- 2) Полное окисление кислородсодержащих органических веществ:



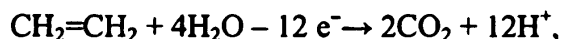
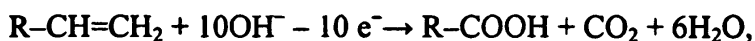
- 3) Окисление непредельных углеводородов, приводящее к разрыву кратной связи (в кислой или щелочной средах):



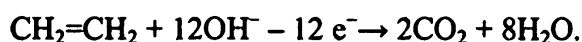
или



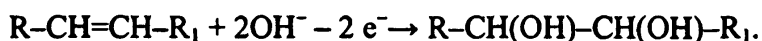
или



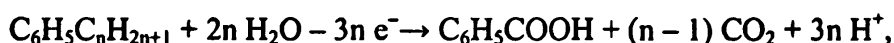
или



- 4) Окисление непредельных углеводородов с одной двойной связью в щелочной среде:



- 5) Окисление боковых цепей в ароматических углеводородах:



или



Этот список основных полуреакций, в которых участвуют восстановители — органические вещества, вы можете продолжить самостоятельно.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

9.9. Положительную степень окисления кислород проявляет в соединении:

- 1) KO_3 2) BaO_2 3) H_2O_2 4) F_2O

9.10. Отрицательную степень окисления водород проявляет в соединении:

- 1) $\text{Ca}(\text{HS})_2$ 2) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3) BaH_2 4) HClO_4

9.11. Установите соответствие между формулой вещества и степенью окисления фосфора в нем:

- | | |
|---|-------|
| 1) K_2HPO_3 | А) -3 |
| 2) NaH_2PO_4 | Б) +1 |
| 3) Ca_3P_2 | В) +5 |
| 4) $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ | Г) +3 |

9.12. Установите соответствие между формулой вещества и степенью окисления азота в нем:

- | | |
|-------------------------------|-------|
| 1) $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ | А) +5 |
| 2) Li_3N | Б) +3 |
| 3) N_2H_4 | В) -3 |
| 4) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | Г) +4 |
| 5) N_2O_4 | Д) -2 |

9.13. Установите соответствие между формулой вещества и степенью окисления хрома в нем:

- | | |
|---|-------|
| 1) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | А) +2 |
| 2) $\text{K}_3(\text{Cr}(\text{OH})_6)$ | Б) +6 |
| 3) CrBr_2 | В) +3 |
| 4) KCrO_2 | С) 0 |

9.14. Установите соответствие между формулой вещества и степенью окисления марганца в нем:

- | | |
|-----------------------------|-------|
| 1) KMnO_4 | А) +3 |
| 2) K_2MnO_4 | Б) +7 |

- | | |
|----------------------------|-------|
| 3) $\text{MnO}(\text{OH})$ | В) +4 |
| 4) MnO_2 | Г) +2 |
| 5) MnS | Д) +6 |

9.15. Установите соответствие между формулой сложного иона и степенью окисления серы в нем:

- | | |
|--------------------------------|-------|
| 1) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | А) +6 |
| 2) HS^- | Б) +2 |
| 3) HSO_3^- | В) -2 |
| 4) SO_4^{2-} | Г) +4 |

9.16. Установите соответствие между формулой вещества и степенью окисления в нем углерода:

- | | |
|------------------------------------|-------|
| 1) CH_4 | А) +2 |
| 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | Б) -4 |
| 3) CH_2O | В) +4 |
| 4) HCOOH | Г) 0 |
| 5) CO_2 | Д) -2 |

9.17. Процессу окисления углерода соответствует схема:

- 1) $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2$
- 2) $\text{HCOO}^- \rightarrow \text{CO}_2$
- 3) $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- 4) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$

9.18. Установите соответствие между схемой ОВР и веществом, которое является в ней восстановителем:

- | | |
|---|-------------------------|
| 1) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ | А) NO_2 |
| 2) $\text{NO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | Б) H_2S |
| 3) $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$ | В) K |
| 4) $\text{H}_2 + \text{K} \rightarrow \text{KH}$ | Г) SO_2 |
| 5) $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ | Д) H_2 |

9.19. Только восстановительные свойства проявляет:

- | | | | |
|--------------------|-----------------|--------------------|------------------|
| 1) IO_2^- | 2) I^- | 3) IO_3^- | 4) IO^- |
|--------------------|-----------------|--------------------|------------------|

9.20. Только окислительные свойства проявляет:

- | | | | |
|------------------|-------------------|----------------|-------------------|
| 1) NH_3 | 2) KNO_2 | 3) NO | 4) HNO_3 |
|------------------|-------------------|----------------|-------------------|

9.21. Восстановительные свойства железа проявляет в реакции:

- 1) $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + \text{S} + 2\text{HCl}$
- 3) $3\text{Mn} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{MnO} + 2\text{Fe}$
- 4) $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

9.22. Водород проявляет окислительные свойства в реакции:

- 1) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow$
- 2) $\text{H}_2 + \text{CuO} \rightarrow$
- 3) $\text{H}_2 + \text{Na} \rightarrow$
- 4) $\text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$

9.23. Сложное вещество, в состав которого входят два восстановителя, участвует в ОВР:

- 1) $\text{FeS}_2 + 8\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CuBr}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{CuSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 3) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 8\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 16\text{HCl}$

9.24. Сложное вещество является одновременно окислителем и восстановителем в реакции:

- 1) $2\text{NO} + 2\text{Cu} = \text{N}_2 + 2\text{CuO}$
- 2) $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$
- 4) $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$

9.25. Из приведенных реакций не протекает реакция:

- 1) $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 10\text{HCl} + 2\text{HIO}_3$
- 2) $5\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 10\text{HCl} + 2\text{HBrO}_3$
- 3) $5\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 10\text{HBr} + 2\text{HClO}_3$
- 4) $5\text{Br}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 10\text{HBr} + 2\text{HIO}_3$

9.26. Не является реакцией диспропорционирования одна из приведенных реакций:

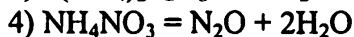
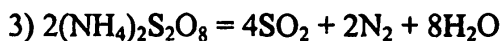
- 1) $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$
- 2) $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$
- 3) $3\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{HBrO}_3 + 5\text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

9.27. Фосфор диспропорционирует в реакции:

- 1) $\text{P} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- 2) $\text{P} + \text{Cl}_2 \rightarrow$
- 3) $\text{P} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{к}) \rightarrow$
- 4) $\text{P} + \text{NaOH} \rightarrow$

9.28. Среди перечисленных реакций:

- 1) $4\text{NH}_4\text{ClO}_4 = 4\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + 5\text{O}_2$
- 2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$



число окислительно-восстановительных реакций равно:

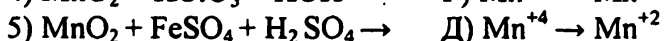
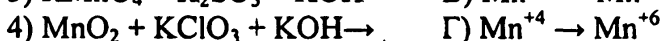
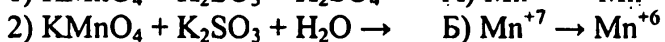
1) 1

2) 2

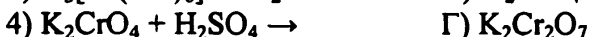
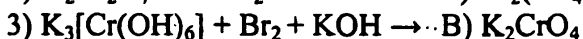
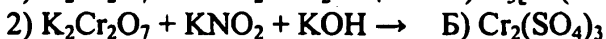
3) 3

4) 4

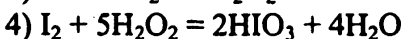
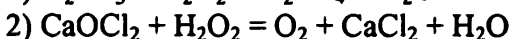
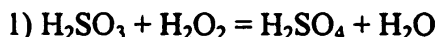
9.29. Установите соответствие между реагентами реакции и схемами превращений марганца:



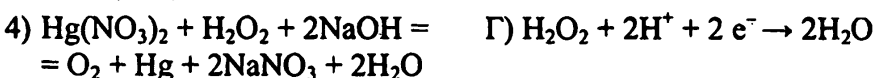
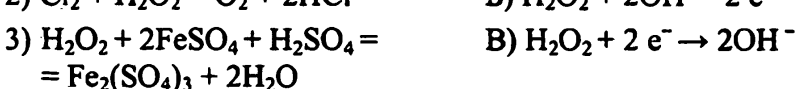
9.30. Установите соответствие между реагентами и хромсодержащим продуктом реакции:



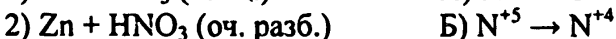
9.31. Восстановительные свойства пероксид водорода проявляет в реакции:



9.32. Установите соответствие между уравнениями реакций и схемами превращений H_2O_2 :



9.33. Установите соответствие между реагентами и схемами превращений азота:



- | | |
|---|--|
| 3) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ (оч. разб.) | В) $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^0$ |
| 4) $\text{FeS} + \text{HNO}_3$ (разб.) | Г) $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+2}$ |
| 5) $\text{Co} + \text{HNO}_3$ (разб.) | Д) $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+1}$ |

9.34. Установите соответствие между реагентами и схемами превращений серы:

- | | |
|---|--|
| 1) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ | А) $\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}^0$ |
| 2) $\text{Co} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) | Б) $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{+4}$ |
| 3) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) | В) $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{-2}$ |
| 4) $\text{Ca}_3\text{P}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) | Г) $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^0$ |

9.35. Не относится к числу ОВР реакция с участием следующих реагентов:

- 1) $\text{KCl}_{(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)
- 2) $\text{KBr}_{(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)
- 3) $\text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)
- 4) $\text{KI}_{(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)

9.36. Из перечисленных реакций невозможна реакция:

- 1) $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{KBr} + \text{Br}_2$
- 2) $2\text{KI} + \text{Br}_2 = 2\text{KBr} + \text{I}_2$
- 3) $2\text{KBr} + \text{I}_2 = 2\text{KI} + \text{Br}_2$
- 4) $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$

9.37. Не протекает реакция, соответствующая схеме:

- 1) $\text{Pb} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
- 2) $\text{Cu} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
- 3) $\text{Hg} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$
- 4) $\text{Cu} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$

9.38. Установите соответствие между схемами ОВР и суммой коэффициентов исходных веществ и продуктов реакций:

- | | |
|---|-------|
| 1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | А) 44 |
| 2) $\text{Zn} + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{K}_2(\text{Zn}(\text{OH})_4)$ | Б) 9 |
| 3) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | В) 18 |
| 4) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | Г) 29 |

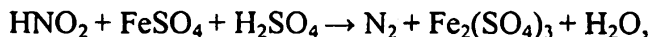
9.39. В ОВР, протекающей по схеме



сумма коэффициентов в левой части уравнения равна:

- | | | | |
|------|------|-------|-------|
| 1) 6 | 2) 8 | 3) 10 | 4) 12 |
|------|------|-------|-------|

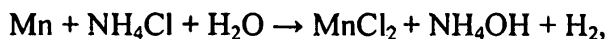
9.40. В уравнении реакции, схема которой



коэффициент перед формулой восстановителя равен:

- 1) 2 2) 3 3) 5 4) 6

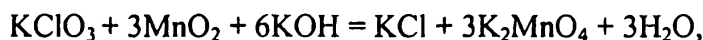
9.41. В уравнении реакции, схема которой



коэффициент перед формулой окислителя равен:

- 1) 1 2) 2 3) 4 4) 5

9.42. Степень окисления окислителя в реакции, уравнение которой:



равна:

- 1) -1 2) +2 3) +5 4) +4

9.43. Степень окисления восстановителя в реакции, уравнение которой:



равна:

- 1) -1 2) 0 3) +1 4) +5

9.44. Установите соответствие между схемами ОВР и суммой коэффициентов в левой части уравнения:

- | | |
|---|-------|
| 1) $\text{MnO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | А) 10 |
| 2) $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ | Б) 7 |
| 3) $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | В) 5 |
| 4) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | Г) 4 |

9.45. Как окислительные, так и восстановительные свойства проявляет:

- 1) H_2S 2) Na_2SO_3 3) H_2SO_4 4) K_2S

ОТВЕТЫ К ТЕСТАМ ГЛАВЫ 9

9.9. 4

9.12. БВДАГ

9.15. БВГА

9.10. 3

9.13. БВАВ

9.16. БДГАВ

9.11. ГВАБ

9.14. БДАВГ

9.17. 2

9.18. БДГВА

9.19. 2

9.20. 4

9.21. 1

9.22. 3

9.23. 1

9.24. 3

9.25. 3

9.26. 4

9.27. 4

9.28. 3

9.29. ВАБГД

9.30. БАВГ

9.31. 2

9.32. ВАГБ

9.33. БАДГВ

9.34. АГВБ

9.35. 1

9.36. 3

9.37. 4

9.38. ГВБА

9.39. 3

9.40. 4

9.41. 2

9.42. 3

9.43. 2

9.44. ВГБА

9.45. 2

ГЛАВА 10

Электрохимия

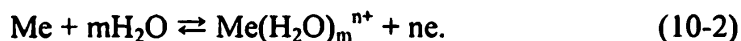
10.1. Электрохимические процессы

Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются электрохимическими.

Чтобы понять природу электрохимических процессов, обратимся к более простому случаю. Представим себе металлическую пластинку, погруженную в воду. Под действием полярных молекул воды ионы металла отрываются от поверхности пластинки и гидратированными переходят в жидкую фазу. Последняя при этом заряжается положительно, а на металлической пластинке появляется избыток электронов. Благодаря электростатическому притяжению катионов раствора и избыточных электронов металла на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой. Естественно, что он тормозит дальнейший переход ионов металла в жидкую фазу. Наконец, наступает момент, когда между раствором и металлической пластинкой устанавливается равновесие, которое можно выразить уравнением:



или с учетом гидратации ионов в растворе:



Состояние этого равновесия зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и давления.

При погружении металла не в воду, а в раствор соли этого металла равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье смещается влево, и тем больше, чем выше концентрация ионов металла в растворе. Активные металлы, ионы которых обладают хорошей способностью переходить в раствор, будут и в этом случае заряжаться отрицательно, хотя в меньшей степени, чем в чистой воде.

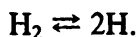
Равновесие (10-2) можно сместить вправо, если тем или иным способом удалять электроны из металла. Это приведет к растворению металличе-

ской пластинки. Наоборот, если к металлической пластинке подводить электроны извне, то на ней будет происходить осаждение ионов из раствора.

Как уже отмечалось, при погружении металла в воду (раствор) на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов, возникающая между металлом и окружающей его жидкой средой, называется электродным потенциалом. Этот потенциал является характеристикой окислительно-восстановительной способности металла в виде твердой фазы.

Абсолютное значение электродного потенциала нельзя измерить непосредственно. Вместе с тем не представляет труда измерение разности электродных потенциалов, которая возникает в системе, состоящей из двух пар «металл—раствор». Такие пары называются полуэлементами. Условились определять электродные потенциалы металлов по отношению к так называемому стандартному водородному электроду, потенциал которого произвольно принят за нуль. Стандартный водородный электрод состоит из специально приготовленной платиновой пластинки, погруженной в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л, и омываемой струей газообразного водорода под давлением 10^5 Па, при температуре 25°C .

Возникновение потенциала на стандартном водородном электроде можно представить следующим образом. Газообразный водород, адсорбируясь платиной, переходит в атомное состояние:



Между атомным водородом в платине и ионами водорода в растворе возникает динамическое равновесие:



Суммарный процесс выражается уравнением



Платина не принимает участия в окислительно-восстановительном процессе, а является лишь носителем атомного водорода.

Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при 25°C , и характеризует *стандартный электродный потенциал металла*.

В табл. 10.1 представлены значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов. Символом Me^+/Me обозначен металл Me , погруженный в раствор его соли. Стандартные потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «—», а знаком «+» отмечены стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Таблица 10.1

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	E^0 , В	Электрод	E^0 , В
Li^+/Li	-3,02	Co^{2+}/Co	-0,28
Rb^+/Rb	-2,99	Ni^{2+}/Ni	-0,25
K^+/K	-2,92	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Sr^{2+}/Sr	-2,89	$\text{H}^+/\text{0,5H}_2$	0,00
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Na^+/Na	-2,71	Bi^{3+}/Bi	+0,23
La^{3+}/La	-2,37	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Mg^{2+}/Mg	-2,34	Cu^+/Cu	+0,52
Al^{3+}/Al	-1,67	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,79
Mn^{2+}/Mn	-1,05	Ag^+/Ag	+0,80
Zn^{2+}/Zn	-0,76	Pd^{2+}/Pd	+0,83
Cr^{3+}/Cr	-0,71	Hg^{2+}/Hg	+0,86
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Cd^{2+}/Cd	-0,40	Au^{3+}/Au	+1,42

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют так называемый *электрохимический ряд напряжений металлов*:

$\text{Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni,}$
 $\text{Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.}$

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Восстановительная способность металла тем выше, чем более отрицательной величиной характеризуется его электродный потенциал.
2. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в электрохимическом ряду напряжений металлов после него.
3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т. е. находящиеся в электрохимическом ряду напряжений металлов левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

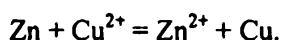
Необходимо отметить, что представленный ряд характеризует поведение металлов и их солей только в водных растворах и при комнатной температуре. Кроме того, нужно иметь в виду, что указанные в табл. 10.1

стандартные электродные потенциалы учитывают особенности взаимодействия того или иного иона с молекулами растворителя. Это может нарушать некоторые ожидаемые закономерности в расположении металлов в электрохимическом ряду напряжений металлов. Например, электрохимический ряд напряжений металлов начинается литием, тогда как более активные в химическом отношении рубидий и калий находятся правее лития. Это связано с исключительно высокой энергией процесса гидратации ионов лития по сравнению с ионами других щелочных металлов.

Приведем решение типичной задачи, рассматривающей электрохимический процесс.

☞ **Пример 10-1.** Цинковая пластинка массой 8,0 г помещена в раствор сульфата меди (II). После окончания реакции промытая и высушенная пластинка имеет массу 7,94 г. Объясните наблюдаемые изменения массы пластинки. Определите массу сульфата меди (II), которая находилась в растворе до начала реакции. Для решения задачи рекомендуется использовать следующие величины: $M(\text{Cu}) = 63,54$ г/моль, $M(\text{Zn}) = 65,38$ г/моль.

Решение. Поскольку цинк расположен в ряду напряжений левее меди, то в системе протекает реакция



Если бы в реакции участвовало по 1 моль обоих веществ (Zn и Cu^{2+}), то масса пластины уменьшилась бы на $65,38 - 63,54 \text{ г} = 1,84 \text{ г}$. Однако по условию задачи ее масса понизилась лишь на 0,06 г. Следовательно, в реакции участвовало по $\nu = 0,0326$ моль ($0,06/1,84$) обоих веществ. Тогда масса сульфата меди (II), которая находилась в растворе до начала реакции, равна $m = 159,54 \cdot 0,0326 = 5,20 \text{ г}$.

Ответ: 5,20 г.

Предлагаем несколько задач для самостоятельного решения.

10.1. Чтобы посеребрить медную пластинку массой 15,0 г, ее опустили в стакан, содержащий 500,0 г 20%-го раствора нитрата серебра. Процесс прервали, когда масса нитрата серебра в растворе уменьшилась на 10,0 %. Какова масса посеребренной пластинки и массовая доля нитрата серебра, оставшегося в растворе?

10.2. После погружения железной пластины массой 10,0 г в 15%-й раствор нитрата свинца (плотность 1,12 г/мл) объемом 100,0 мл масса нитрата свинца в растворе уменьшилась в 1,5 раза. Определите массу пластины после электрохимической реакции.

10.3. Никелевую пластинку массой 23,785 г поместили в 500,0 г раствора сульфата железа (III) с массовой долей соли 0,1114. После некоторой

выдержки пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля сульфата железа (III) в 3 раза превышает массовую долю образовавшейся соли никеля. Определите массу пластинки после окончания электрохимической реакции.

10.4. Медную пластинку массой 28,0 г поместили в 454,0 г раствора нитрата железа (III) с массовой долей соли 0,125. После некоторой выдержки пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля нитрата железа (III) стала в 2 раза меньше массовой доли образовавшейся соли меди. Определите массу пластинки после окончания электрохимической реакции.

10.5. В раствор хлорида неизвестного металла объемом 100,0 мл опустили железную пластинку массой 10,0 г. После завершения электрохимической реакции масса пластинки стала равной 10,10 г. Если в такое же количество исследуемого раствора поместить кадмиевую пластинку массой 10,0 г, то после завершения реакции ее масса уменьшится до 9,40 г. Хлорид какого металла содержался в исследуемом растворе и какова была его молярная концентрация?

10.6. Две пластинки одного и того же неизвестного металла погрузили в растворы нитрата серебра и хлорида меди (II). Через некоторое время пластинки извлекли из растворов. При этом масса промытых и высушенных пластинок возросла на 2,501 г и 0,243 г соответственно. После удаления с пластинок слоя осажденного металла было установлено, что потеря массы пластинки, погруженной в раствор хлорида меди, в два раза больше, чем потеря массы другой пластинки. Из какого металла были изготовлены пластинки?

10.7. Медный шар диаметром D_0 поместили в раствор FeCl_3 . Через некоторое время диаметр шара уменьшился вдвое, при этом концентрация FeCl_3 в растворе также уменьшилась в 2 раза. Каково отношение молярных концентраций FeCl_3 и CuCl_2 после завершения электрохимической реакции?

10.8. Кубик, изготовленный из никеля, поместили в раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Когда линейный размер кубика уменьшился на $1/3$, концентрация $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в растворе составила величину равную 75,0 % от ее первоначальной. Каково отношение молярных концентраций $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ после завершения электрохимической реакции?

10.2. Электролиз

Совокупность химических реакций, которые протекают на электродах в растворах или расплавах при пропускании через них электрического тока, называется *электролизом*.

Зависимость количества вещества, образовавшегося под действием электрического тока, от времени, силы тока и природы электролита может быть установлена на основании обобщенного закона Фарадея:

$$m = (\mathcal{E} / F) \cdot I \cdot t = (M / nF) \cdot I \cdot t, \quad (10-3)$$

где m — масса образовавшегося при электролизе i -вещества (г); \mathcal{E} — эквивалентная масса i -вещества (г/моль); M — молярная масса i -вещества (г/моль); n — заряд i -иона; I — сила тока (А); t — продолжительность процесса; F — константа Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения 1 эквивалентной массы вещества ($F = 96\,500 \text{ К / моль} = 26,8 \text{ А-ч}$).

При электролизе, как и при работе химического источника тока, на аноде происходят процессы окисления, а на катоде — восстановления. При этом анод заряжен положительно (+), а катод — отрицательно (–). Отметим, что при работе химического источника тока, напротив, анод заряжается отрицательно, а катод — положительно, поскольку в этом случае протекают процессы, обратные электролизу.

При электролизе как на аноде, так и на катоде могут происходить конкурирующие процессы.

При проведении электролиза с использованием инертного (нерасходуемого) анода (например, графита), как правило, конкурирующими являются два окислительных и два восстановительных процесса:

- *на аноде* — окисление анионов и гидроксид-ионов;
- *на катоде* — восстановление катионов и ионов водорода.

При проведении электролиза с использованием активного (расходуемого) анода процесс усложняется и конкурирующими реакциями на электродах являются следующие:

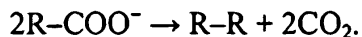
- *на аноде* — окисление анионов и гидроксид-ионов, а также анодное растворение металла — материала анода;
- *на катоде* — восстановление катиона соли и ионов водорода, а также восстановление катионов металла, образующихся при растворении анода.

При выборе наиболее вероятного процесса на аноде и катоде следует исходить из положения, что будет протекать та реакция, для которой требуется наименьшая затрата энергии. Кроме того, для выбора наиболее вероятного процесса на аноде и катоде при электролизе растворов солей с нерасходуемым (пассивным) электродом используют следующие правила.

1. На аноде могут образовываться следующие продукты:

- а) при окислении анионов F^- , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} выделяется кислород;
- б) при окислении анионов Cl^- , Br^- , I^- выделяются соответственно хлор, бром, йод;

в) при окислении анионов органических кислот происходит процесс



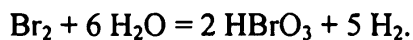
2. Если конкурирующими процессами на катоде является восстановление катионов Me^{n+} и ионов водорода, то для определения качественного состава продуктов электролиза в водных растворах обычно используют следующий ряд разряжаемости на катоде:

$K^+, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$	$H^+, Zn^{2+}, Fe^{2+},$ Ni^{2+}, Pb^{2+}	Cu^{2+}, Ag^+
практически не разряжаются		разряжаются легко
Продукты электролиза в водном растворе		
только H_2	металл и H_2	только металл

Учитывая сформулированные правила, проанализируем возможные варианты протекания электролиза растворов, содержащих конкретные вещества-электролиты: щелочи, кислоты или соли.

Своеобразную группу электролитов составляют щелочи и кислородсодержащие кислоты. Анализ процессов, происходящих в растворах этих электролитов под действием электрического тока, показывает, что электролизу в них подвергается только вода. Сами же электролиты количественно сохраняются на любом этапе процесса, постоянно играя роль веществ, обеспечивающих перенос тока через рабочее вещество — воду, которая в чистом состоянии плохо проводит электрический ток. Поэтому на любом этапе процесса электролиза на электродах выделяются: водород (катод) и кислород (анод). При этом концентрация электролита в растворе постоянно растет. Отметим, что при рассмотрении этой группы электролитов выделим отдельные этапы процесса электролиза является, в значительной степени, условным. Важно также подчеркнуть, что подобным же образом ведет себя и еще одна группа электролитов. Это — соли, состоящие из катиона активного металла и аниона кислородсодержащей кислоты (см. табл. 10.2).

По иному ведут себя при электролизе растворы бескислородных кислот (HCl , HBr , HI). Эти электролиты сами подвергаются электролизу и выделяют на электродах водород (катод) и галоген (анод). В зависимости от химической природы галогена характер процесса электролиза может заметно меняться. Так, если в процессе участвует соляная кислота, то электролиз в этой системе после выделения на электродах водорода и хлора, количества которых равны их содержанию в исходном HCl , прекращается (см. табл. 10.2). Поведение растворов HBr и HI несколько сложнее, поскольку накопление брома (йода) в анодном пространстве приводит к диспропорционированию галогена, которое не только регенерирует галогеноводородную кислоту, но и обеспечивает появление и последующее накопление в растворе кислородсодержащей кислоты $HBrO_3$ (HIO_3):



Это, в свою очередь, создает предпосылки для смены механизма процесса: с момента полного исчезновения из раствора HBr (HI) на электродах начинают выделяться водород (катод) и кислород (анод), т. е. на последней стадии электролиза происходит электролиз воды. Таким образом, электролиз раствора HBr (HI) на последних этапах не прекращается (так как это имеет место в случае HCl). Важно также подчеркнуть, что подобным же образом себя ведет еще одна группа электролитов. Это — соли, состоящие из катиона малоактивного металла и аниона бескислородной кислоты (см. табл. 10.2). Действительно, при электролизе раствора CuCl_2 образующиеся продукты (Cu — на катоде и Cl_2 на аноде) в точности отвечают составу исходного электролита (как и в случае с HCl) и в этом случае процесс прекращается в результате его полного электролиза. Напротив, при электролизе раствора CuBr_2 на начальных этапах процесса накапливается Br_2 , диспропорционирование которого ведет к последующему формированию в растворе бромноватой кислоты. Это также обеспечивает смену механизма электролиза и на последних этапах процесс не прекращается.

Электролиз растворов солей, образованных малоактивным металлом и кислородсодержащей кислотой, протекает более предсказуемо. В этом случае на электродах выделяются металл (катод) и кислород (анод), а в растворе постепенно накапливается соответствующая кислота. После завершения электролиза исходного электролита в растворе остается только кислородсодержащая кислота. В этот момент механизм электролиза изменяется, и на электродах начинают выделяться водород (катод) и кислород (анод), т. е. в системе, как и следовало ожидать, идет электролиз воды. При решении задач, рассматривающих электролиз электролитов этого типа, целесообразно ввести и использовать критерий полноты электролиза — любую количественную характеристику Δ (массу или объем продукта, выделившегося на аноде или катоде, суммарную массу выделившихся продуктов и т. д.), которая эквивалентна количеству исходного электролита. Оценка этой величины на старте решения задачи позволит количественно определить точку, отвечающую смене механизма электролиза, и установить: какая стадия процесса рассматривается в задании (см. пример 10-3).

Электролиз растворов солей, образованных при взаимодействии активного металла и бескислородной кислоты, также протекает предсказуемо. В этом случае на электродах выделяются водород (катод) и галоген (анод), а в растворе постепенно накапливается соответствующая щелочь. После завершения электролиза исходного электролита в системе идет только электролиз воды. При решении задач, рассматривающих электролиз электролитов этого типа, также целесообразно ввести и использовать критерий полноты электролиза. Особенно это полезно в тех случаях, когда галоген — бром или йод (см. пример 10-3). Результаты проведенного анализа приведены в таблице 10.2.

Таблица 10.2

Возможные продукты электролиза, образующиеся на катоде и аноде, в зависимости от типа электролита и полноты протекания процесса

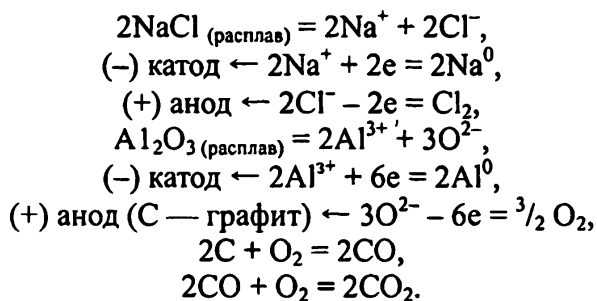
Тип электролита	Пример	Полнота протекания процесса	Катод	Анод
Щелочи, кислородсодержащие кислоты	NaOH H ₂ SO ₄	а) частично; б) полностью; в) дальнейший ход процесса	H ₂ H ₂ H ₂	O ₂ O ₂ O ₂
Бескислородные кислоты	HCl	а) частично; б) полностью; в) дальнейший ход процесса	H ₂ H ₂	Cl ₂ Cl ₂
			Электролиз прекращается ¹⁾	
Соль образована малоактивным металлом и бескислородной кислотой	CuCl ₂	а) частично; б) полностью; в) дальнейший ход процесса	Cu Cu	Cl ₂ Cl ₂
			Электролиз прекращается ¹⁾	
Соль образована малоактивным металлом и кислородсодержащей кислотой	CuSO ₄	а) частично; б) полностью; в) дальнейший ход процесса	Cu Cu H ₂	O ₂ O ₂ O ₂
Соль образована активным металлом и бескислородной кислотой	NaCl	а) частично; б) полностью; в) дальнейший ход процесса	H ₂ H ₂ H ₂	Cl ₂ Cl ₂ O ₂
Соль образована активным металлом и кислородсодержащей кислотой	Na ₂ SO ₄	а) частично; б) полностью; в) дальнейший ход процесса	H ₂ H ₂ H ₂	O ₂ O ₂ O ₂

¹⁾ при электролизе бромсодержащих электролитов указанных типов процесс не прекращается (см. пояснения к таблице).

В тех случаях, когда в процессе электролиза используется расходный (активный) анод, то последний будет окисляться в ходе электролиза, переходить в раствор в виде катионов и «переосаждаться» на катоде. Следовательно, энергия электрического тока при этом расходуется на перенос металла с анода на катод. Данный процесс широко используется при рафинировании (очистке) металлов. Так, на этом принципе основано, в частности, получение чистой меди из загрязненной. В раствор медного купороса погружают пластины из очищенной и неочищенной меди. Пластины соединяют с источником постоянного тока таким образом, чтобы первая из

них (очищенная медь) была отрицательным электродом (катод), а вторая — положительным (анод). В результате неочищенная медь с содержащимися в ней примесями растворяется, а на катоде из раствора осаждаются только ионы меди. При этом примесь остается в растворе или оседает на дно ванны. Этот же принцип используется для защиты металлов от коррозии путем нанесения на защищаемое изделие тонких слоев хрома или никеля.

Для получения высокоактивных металлов (натрия, кальция, магния, алюминия и др.), легко вступающих во взаимодействие с водой, применяют электролиз расплава солей или оксидов. Например:



Рассмотрим несколько типов задач на электролиз. Сначала рассмотрим задачи, алгоритм решения которых основан на использовании закона Фарадея.

🔗 **Пример 10-2.** После проведения электролиза водного раствора гидроксида калия током 20 А в течение 67 ч было получено 200 г 10 %-го раствора. Найдите массы образовавшихся продуктов и концентрацию исходного раствора.

Решение. Поскольку при действии электрического тока на раствор гидроксида калия происходит электролиз воды, то массы образующихся продуктов — водорода (катод) и кислорода (анод) можно оценить по формуле (10-3):

$$m(\text{H}_2) = (\mathcal{E} / F) \cdot I \cdot t = (1 / 26,8) \cdot 20 \cdot 67 = 50 \text{ г},$$

$$m(\text{O}_2) = (\mathcal{E} / F) \cdot I \cdot t = (8 / 26,8) \cdot 20 \cdot 67 = 400 \text{ г}.$$

Следовательно, масса исходного раствора составляла $m(\text{р-р}) = 200 + 50 + 400 = 650 \text{ г}$, а масса гидроксида калия, остающаяся в течении всего процесса неизменной, — 20 г. Тогда массовая доля исходного раствора:

$$\omega(\text{KOH}) = (20 \cdot 100) / 650 = 3,08 \text{ \%}.$$

Ответ: 3,08 %.

Предлагаем несколько задач для самостоятельного решения.

10.9. Водный раствор серной кислоты подвергли электролизу (сила тока 5,0 А) в течение 53,6 ч. После окончания электролиза осталось 410,0 г 10 % раствора серной кислоты. Найдите первоначальную концентрацию раствора.

10.10. При пропускании постоянного тока силой 6,43 А в течение 1,0 ч через расплав соли трисвалентного металла на катоде выделилось 2,16 г металла, а на аноде — газ, имеющий плотность по гелию 17,75. Определите состав соли, которую подвергли электролизу.

10.11. Ток силой 5,36 А пропускали в течении 5 ч через последовательно соединенные электролизеры, заполненные растворами нитрата серебра и сульфата меди. Определите качественный и количественный состав продуктов, выделившихся на электродах.

10.12. Через водный раствор хлорида магния в течение 10 мин пропускали ток силой 15 А. Какие вещества при этом образовались и каковы их массы, если электроды изготовлены из платины и после завершения электролиза в растворе осталось некоторое количество хлорида магния?

10.13. Водный раствор объемом 1200,0 мл, содержащий 70,2 г хлорида натрия, поместили в электролизер с платиновыми электродами. Через раствор в течение 1 ч 20 мин пропускали ток силой 1,005 А. Какие продукты и в каком количестве образовались на электродах? Какова концентрация хлорида натрия до начала и после окончания электролиза?

10.14. Через раствор соли органической кислоты в течение 2 ч пропускали ток силой 1 А. В результате электролиза на катоде образовалось 7,73 г металла, а на аноде — этан и CO_2 . Установите, какую соль подвергли электролизу?

10.2.1. Электролиз растворов щелочей и кислородсодержащих кислот

10.15. При работе электролизера, содержащего раствор гидроксида натрия, получили 140,0 л кислорода (н. у.). Вычислите массу вещества, разложившегося в процессе электролиза.

10.16. При электролизе раствора серной кислоты на катоде выделилось 112 л газа (н. у.). Какова масса вещества, разложившаяся в процессе электролиза?

10.17. 250,0 мл-раствора с массовой долей NaOH 9,0 % (плотность 1,1 г/мл) подвергли электролизу, в результате которого на аноде выделилось 28,0 л газа (н. у.). Вычислите массовую долю находящегося в растворе вещества после электролиза.

10.18. При электролизе 200 мл раствора серной кислоты ($\omega = 20,0 \%$, $\rho = 1,14$ г/мл) на катоде выделилось 3,2 г газа. Вычислите массовую долю находящегося в растворе вещества после электролиза

10.19. Через электролизер, содержащий 500 мл 4,57 % раствора гидроксида натрия (плотность 1,05 г/мл), пропустили электрический ток. Спустя несколько часов массовая доля гидроксида натрия в электролизере достигла 8,0 %. Определите объемы газов, выделившихся на электродах.

10.20. Массовая доля фосфорной кислоты после электролиза 450 мл ее исходного раствора ($\omega = 30,0 \%$, $\rho = 1,18$ г/мл) составила 35,4 %. Определите массу разложившегося вещества.

10.21. 2,0 л раствора гидроксида натрия (плотность 1,08 г/мл) длительное время подвергали электролизу, в результате чего массовая доля растворенного вещества увеличилась в полтора раза. Определите массы веществ, выделившихся на аноде и катоде.

10.22. Массовая доля азотной кислоты в растворе после электролиза 3,0 л ее исходного раствора ($\rho = 1,115$ г/мл) увеличилась в 1,2 раза. Определите массу разложившегося вещества.

10.2.2. Электролиз растворов бескислородных кислот

10.23. Определить массовую долю HCl в растворе, если хлор, полученный в результате полного электролиза 200 мл этого раствора и пропущенный через раствор KI, выделяет 12,7 г йода.

10.24. При электролизе с инертными электродами неизвестной кислоты было получено: на катоде — 0,5 г H₂, а на аноде — 17,75 г неизвестного газа. Определите неизвестную кислоту.

10.25. Определить объем раствора HCl ($\omega = 17,5 \%$, $\rho = 1,085$ г/мл), при полном электролизе которого можно получить 88,75 г хлора.

10.26. При электролизе 200 г 16,2 % раствора HBr на катоде было последовательно получено (н. у.): а) 13,44 л; б) 26,88 л и в) 44,8 л водорода. Какова массовая доля веществ, находящихся в растворе, в каждом конкретном случае?

10.2.3. Электролиз растворов солей, образованных малоактивным металлом и бескислородной кислотой

10.27. После завершения электролиза раствора хлорида неизвестного металла на катоде выделилось 0,318 г металла. При растворении этой массы металла в концентрированной азотной кислоте образовалось 224 мл бурого газа (н. у.). Определите состав хлорида и его массу в растворе.

10.28. При электролизе 300 мл 12 % раствора CuCl₂ ($\rho = 1,116$ г/мл) масса раствора уменьшилась на 27 г. Определить массу веществ, выделившихся на электродах и массовую долю оставшейся в растворе соли.

10.29. Металл, выделившийся на катоде при частичном электролизе 42,6 мл 6 % раствора CuCl₂ ($\rho = 1,056$ г/мл), был растворен в концентрированной азотной кислоте. При этом образовалось 0,448 л бурого газа (н. у.). Определите массу веществ, выделившихся на электродах и массовую долю оставшейся в растворе соли.

10.30. В раствор CuCl_2 (157 мл, $\omega = 8,0\%$, $\rho = 1,076$ г/мл) погрузили инертные электроды и пропустили электрический ток. Какой объем раствора KOH ($\omega = 10,0\%$, $\rho = 1,09$ г/мл) необходим для поглощения хлора, выделившегося в результате полного электролиза? Считать, что реакция поглощения хлора протекает на холоду.

10.31. После завершения электролиза раствора сульфата неизвестного металла на катоде выделилось 0,954 г металла. При растворении этой массы металла в концентрированной серной кислоте образовалось 336 мл диоксида серы (н. у.). Определите состав сульфата и его массу в растворе.

10.2.4. Электролиз растворов солей, образованных малоактивным металлом и кислородсодержащей кислотой

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу.

☞ **Пример 10-3.** При электролизе 200 г 16 % раствора сульфата меди (II) последовательно наблюдали уменьшение массы раствора а) на 8 г, б) на 16 г и в) на 25 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе и массы веществ, выделившихся на инертных электродах в каждом из трех рассмотренных случаев.

Решение. Поскольку при действии электрического тока на раствор сульфата меди (II) на электродах происходит выделение меди (катод) и газообразного кислорода (анод), то в качестве критерия полноты электролиза в данном случае целесообразно выбрать такое уменьшение массы раствора $\Delta = (m(\text{Cu}) + m(\text{O}_2))$, которое соответствует количеству соли в исходном растворе. Приведем оценку этого критерия.

Масса сульфата меди в растворе $m(\text{CuSO}_4) = 200 \cdot 0,16 = 32$ г.

Это отвечает количеству вещества $\nu(\text{CuSO}_4) = 32/160 = 0,2$ моль.

Следовательно, критерий полноты электролиза

$$\Delta = (m(\text{Cu}) + m(\text{O}_2)) = M(\text{Cu}) \cdot 0,2 + M(\text{O}_2) \cdot 0,1 = 12,8 + 3,2 = 16 \text{ г.}$$

Итак, если уменьшение массы раствора CuSO_4 при электролизе отвечает величине меньшей, чем $\Delta = 16$ г, то процесс протекает по указанному выше механизму. Если же уменьшение массы превышает величину критерия полноты электролиза, то механизм процесса претерпевает изменение: в результате полного электролиза соли CuSO_4 образуется раствор H_2SO_4 . При дальнейшем же воздействии электрического тока на раствор H_2SO_4 протекает лишь электролиз воды.

Таким образом, случаи (а)–(в), рассмотренные в задаче, относятся к трем различным случаям протекания процесса электролиза:

а) Понижение массы раствора (8 г) меньше величины Δ — электролиз соли прошел лишь частично: на электродах происходит выделение меди (катод) и газообразного кислорода (анод), а в растворе помимо оставшейся соли образовалась серная кислота.

Количества веществ, образовавшихся на электродах: $\nu(\text{Cu}) = 0,1$ моль; $\nu(\text{O}_2) = 0,05$ моль, а массы $m(\text{Cu}) = 6,4$ г. $m(\text{O}_2) = 1,6$ г.

Количества веществ в растворе: $\nu(\text{CuSO}_4) = 0,1$ моль; $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль, а массы $m(\text{CuSO}_4) = 16$ г; $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,8$ г. Масса раствора: $m(\text{р-ра}) = 200 - 8 = 192$ г. Массовые доли веществ в растворе: $\omega(\text{CuSO}_4) = 8,33\%$, $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,10\%$.

б) Понижение массы раствора (16 г) равно величине Δ — электролиз соли прошел полностью: на электродах происходит выделение меди (катод) и газообразного кислорода (анод), а в растворе остается лишь образующаяся при электролизе серная кислота.

Количества веществ, образовавшихся на электродах: $\nu(\text{Cu}) = 0,2$ моль; $\nu(\text{O}_2) = 0,1$ моль, а массы $m(\text{Cu}) = 12,8$ г. $m(\text{O}_2) = 3,2$ г.

Количество серной кислоты в растворе: $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$ моль, а ее масса $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 19,6$ г. Масса раствора: $m(\text{р-ра}) = 200 - 16 = 184$ г. Массовая доля серной кислоты в растворе: $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,65\%$.

в) Понижение массы раствора (25 г) больше величины Δ — электролиз соли прошел полностью, после чего происходит электролиз воды ($\nu(\text{H}_2\text{O}) = (25 - 16)/18 = 0,5$ моль): на электродах выделяются медь и водород (катод) и газообразный кислород (анод), а концентрация единственного оставшегося в растворе вещества — серной кислоты. — нарастает (хотя ее количество и сохраняется неизменным).

Количества веществ, образовавшихся на электродах: $\nu(\text{Cu}) = 0,2$ моль и $\nu(\text{H}_2) = 0,5$ моль (катод); $\nu(\text{O}_2) = 0,1 + 0,25 = 0,35$ моль (анод), а массы $m(\text{Cu}) = 12,8$ г и $m(\text{H}_2) = 1$ г; $m(\text{O}_2) = 11,2$ г.

Количество серной кислоты в растворе: $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$ моль, а ее масса $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 19,6$ г. Масса раствора: $m(\text{р-ра}) = 200 - 25 = 175$ г. Массовая доля серной кислоты в растворе: $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 11,2\%$.

Предлагаем несколько задач для самостоятельного решения.

10.32. Раствор смеси 8,44 г пентагидрата сульфата меди (II) и сульфата ртути (II) подвергли электролизу до полного осаждения металлов. К электролиту добавили 22,5 мл раствора гидроксида натрия (массовая доля 11,2 %, плотность 1,11 г/мл). Образовавшийся раствор может прореагировать с 16 мл соляной кислоты с концентрацией 0,625 моль/л. Вычислите массовые доли солей в смеси и объем газа (при н. у.), необходимого для приготовления указанного объема соляной кислоты.

10.33. Сравните, какие продукты будут находиться в растворе в результате электролиза водного раствора нитрата свинца (II) с инертными электродами в двух случаях: а) соль полностью подвергнута электролизу, и после этого электроды сразу вынуты из раствора; б) соль полностью подвергнута электролизу, и после этого в течение некоторого времени электроды остаются в растворе.

10.34. При электролизе раствора соли на катоде выделилось 31,8 г меди, а на аноде — 8 г газа. Определить неизвестный газ.

10.35. 200 г 25 % раствора пентагидрата сульфата меди подвергли электролизу до полного осаждения металла. Выделившийся на аноде газ про-

пустили через трубку, содержащую 16,25 г цинка. Определите массу веществ в трубке после реакции.

10.36. Электролиз 300 г 6 % раствора сульфата ртути проводили до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 8,68 г. Определить массу веществ, выделившихся на электродах и массовую долю веществ в растворе.

10.37. Электролиз 300 г 6 % раствора сульфата ртути проводили до тех пор, пока массовая доля исходной соли не стала равной 2 %. Определить объем 10 % раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,11$ г/мл), необходимого для нейтрализации полученного раствора.

10.38. Электролиз 937 мл 10 % раствора хлорида цинка ($\rho = 1,09$ г/мл) проводили до тех пор, пока на аноде не выделилось 13,44 л хлора (н. у.), а на катоде — 32,5 г цинка. Определить объем газа, выделившегося на катоде.

10.39. Электролиз 10 % раствора нитрата свинца продолжали до полного осаждения свинца, после чего электроды были удалены из электролизной ванны. Какая масса исходного раствора была взята, если для нейтрализации полученного раствора потребовалось 24,6 мл 20 % раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,22$ г/мл)?

10.2.5. Электролиз растворов солей, образованных активным металлом и бескислородной кислотой

10.40. При электролизе 23,4 мл 9,36 % раствора хлорида натрия (плотность раствора 1,07 г/мл) на аноде выделилось 672 мл газообразных веществ (н. у.). Полученные газы при нагревании пропущены через трубку, содержащую 15,0 г металлической меди. Вычислите массовые доли веществ, находящиеся в трубке после окончания опыта.

10.41. При электролизе раствора хлорида кальция на катоде выделилось 5,6 г водорода. Какой газ и какой массой выделился на аноде?

10.42. При электролизе водного раствора хлорида калия массой 497,0 г на аноде выделилось 25,0 л газа ($p = 101,3$ кПа, $T = 32^\circ\text{C}$). Выделившийся газ был полностью поглощен избытком горячего раствора гидроксида калия. Какие соли и в каком количестве образовались в результате поглощения? Рассчитайте массовую долю хлорида калия в исходном растворе, если после окончания электролиза раствор уже не содержал этой соли.

10.43. При электролизе 48,1 мл 10,4 % раствора хлорида бария (плотность раствора 1,04 г/мл) на аноде выделилось 1,12 л газообразных веществ (н. у.). Полученные газы при нагревании пропущены через трубку, содержащую 15,0 г металлического цинка. Вычислите массовые доли веществ, находящиеся в трубке после окончания опыта.

10.44. Найдите массовую долю хлорида натрия в растворе, если при пропускании хлора, выделившегося при полном электролизе 250,0 г такого раствора, через раствор йодида калия образовалось 6,35 г йода.

10.45. Раствор, содержащий 463 кг поваренной соли, подвергнут электролизу. Полученные газы были использованы для синтеза хлороводорода. Образовавшийся хлороводород растворили в 708 л воды. Рассчитайте массовую долю образовавшейся при этом соляной кислоты.

10.46. Раствор смеси 7,22 г дигидрата хлорида бария и хлорида натрия подвергли электролизу до полного разложения солей. К образовавшемуся раствору добавили 26 мл раствора серной кислоты (массовая доля 19,6 %, $\rho = 1,15$ г/мл). На полную нейтрализацию полученного при этом раствора потребовалось 32 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 1,25 моль/л. Вычислите массовые доли солей в смеси и объем хлора (при н. у.), полученного при электролизе.

10.47. Раствор соли калия подвергли электролизу. Газы собрали и пропустили через воду. Раствор оставили на солнечном свете. После добавления к раствору нитрата серебра выпало 5,73 г осадка. Определить, сколько литров газа растворили в воде и сколько граммов соли подвергли электролизу.

10.2.6. Электролиз растворов солей, образованных активным металлом и кислородсодержащей кислотой

10.48. При электролизе 1500 г 5%-го раствора нитрата кальция на аноде выделилось 34 л газа, измеренного при температуре 17°С и давлении 750 мм рт. ст. Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Вычислить процентную концентрацию веществ, находящихся в растворе, образовавшемся после окончания электролиза.

10.49. При электролизе 9,17 % раствора нитрата калия массой 872 г на аноде выделилось 61,0 л кислорода ($T = 21^\circ\text{C}$, $p = 80,11$ кПа). Вычислите массовую долю нитрата калия в растворе после проведения электролиза.

10.2.7. Электролиз растворов, содержащих несколько солей различного типа

10.50. К 200,0 г 16%-го раствора сульфата меди прилили 200,0 г 29,8 % раствора хлорида калия и полученный раствор подвергли электролизу с инертными электродами. Электролиз закончили, когда массовая доля сульфат ионов стала равной 5,61 %. Рассчитайте массы продуктов, выделившихся на электродах.

10.51. 1000 г 5,1 % раствора нитрата серебра подвергнуто электролизу, при этом на катоде выделилось 10,8 г вещества. Затем в электролизер добавили 500,0 г 13,5%-го раствора хлорида меди (II) и раствор снова подвергли электролизу до выделения на аноде 8,96 л газа (н. у.). Определите массовые доли веществ в конечном растворе.

10.52. Для анализа препарата технического гидроксида натрия на содержание примеси хлорида натрия 40,0 г его растворили в воде и подвергли электролизу до полного окисления ионов хлора. При этом на аноде выделилось 556 мл хлора (н. у.). Вычислите массовую долю примеси в препарате.

10.2.8. Электролиз солей карбоновых кислот

10.53. Какой объем 20%-го раствора CH_3COONa ($\rho = 1,102$ г/мл) нужно взять для электролиза, если образовавшийся после его завершения на аноде газообразный продукт при пропускании через известковую воду даст 80 г осадка?

10.54. Какой объем 8%-го раствора NaOH ($\rho = 1,09$ г/мл) необходимо взять для поглощения оксида углерода (IV), образовавшегося при сгорании газообразных продуктов, выделяющихся на аноде после завершения электролиза соли, содержащейся в 410 г 20%-го раствора CH_3COONa ? (Считать, что при нейтрализации щелочи образуется кислая соль.)

10.55. 250 г 16,92 % раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ подвергли электролизу с инертными электродами. Электролиз закончили тогда, когда массовая доля соли в растворе стала равной 8,0 %. Каковы массы продуктов, выделившихся на электродах?

10.56. Электролиз 200 г 5,9 % раствора CH_3COOK продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 11,0 г. Какие массы газов выделились при этом на электродах?

10.2.9. Электролиз расплавов

10.57. При электролизе расплава поваренной соли получено 5,75 г металлического натрия. Какое количество газа выделилось на аноде?

10.58. При электролизе раствора оксида алюминия в расплавленном криолите получено 100,0 г алюминия. Какое количество и какого газа выделилось при этом на аноде?

10.59. При получении каждых 2 кг алюминия методом электролиза расплава расходуется 4 кг оксида алюминия. Вычислите выход металла в процентах от теоретического.

10.60. Диоксид углерода, образовавшийся при электролизе оксида алюминия, можно нейтрализовать 263,5 мл 5%-го раствора NaOH ($\rho = 1,054$ г/мл). Каков объем образовавшегося диоксида углерода? Сколько граммов алюминия при этом было получено?

10.61. При электролизе расплава бинарного неорганического соединения (массы его компонентов относятся как 1 : 0,145). На одном из элект-

тродов было получено 5,18 г металла, а на другом — 9,0 л газа, собранного при давлении 744,5 мм рт. ст. и температуре 15° С. Электролиз проводили в течении 20 часов током 1 А. Определить, какое соединение было подвергнуто электролизу.

10.62. В результате электролиза расплава хлорида неизвестного металла, образующего трехзарядный катион, на аноде выделилось 6,72 л газа (н. у.), а на катоде — 5,4 г металла. Хлорид какого металла подвергли электролизу?

10.3. Химические источники тока

Зная стандартные электродные потенциалы (E^0) металлов, легко рассчитать ЭДС любого гальванического элемента. Для этого из потенциала электрода, имеющего большее алгебраическое значение, следует вычитать потенциал электрода, алгебраическое значение которого меньше. В качестве примера вычислим ЭДС элемента, составленного из железного и медного электродов, погруженных в растворы их солей ($c = 1$ моль/л, стандартные условия). Из табл. 10.1 следует, что

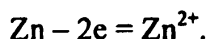
$$E^0_{\text{в}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В.}$$

Следовательно,

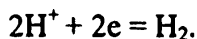
$$\text{ЭДС} = 0,34 \text{ В} - (-0,44 \text{ В}) = 0,78 \text{ В.}$$

Чем больше стандартные электродные потенциалы металлических электродов отличаются друг от друга, тем выше значение ЭДС гальванического элемента, построенного из этих металлов.

Первый гальванический элемент был построен А. Вольта. Элемент состоял из медных и цинковых пластинок, между которыми помещались смоченные в уксусной кислоте прокладки из сукна. Возникновение электрического тока в нем сопровождается химическими превращениями на электродах. Так как электродный потенциал цинка более отрицателен, чем потенциал меди, то цинк, отдавая электроны, окисляется:



При этом избыточные электроны поступают по внешней цепи к медному электроду и восстанавливают на нем ионы H^+ из раствора:

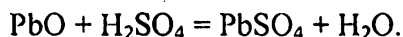


Для получения высоких значений ЭДС отдельные гальванические элементы, соединяя последовательно, объединяют в батареи.

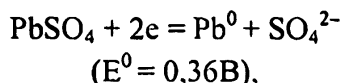
Гальванические элементы, в том числе и упомянутые выше, не могут служить источниками электрического тока в течение длительного срока.

Электрическая энергия в элементе возникает за счет энергии химических процессов, а запас последней, естественно, ограничен массой веществ, подвергающихся в данной системе превращению. Однако способность системы выступать в качестве источника электрического тока можно восстановить, если через разряженную батарею пропускать ток от внешнего источника. Такие гальванические батареи обратимого действия называют *аккумуляторами*.

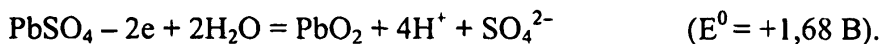
Рассмотрим принцип работы аккумуляторов на примере наиболее распространенного — свинцового. В простейшем случае такой аккумулятор состоит из двух свинцовых пластин, похожих на соты благодаря наличию многочисленных мелких пор. Эти поры заполнены пастой из оксида свинца PbO , а сами пластины погружены в 30%-й раствор серной кислоты. В результате взаимодействия оксида с кислотой на поверхности пластин образуется слой труднорастворимого сульфата свинца:



При соединении пластин с внешним источником напряжения на одной из них — катоде — происходит процесс восстановления ионов Pb^{2+} до металлического свинца:



а на другой — аноде — процесс окисления ионов Pb^{2+} до оксида свинца (IV):



Суммарный химический процесс выражается уравнением:



Этот процесс, называемый *зарядкой аккумулятора*, приводит к тому, что одинаковые первоначально электроды становятся химически различными и между ними появляется разность потенциалов.

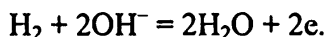
Если пластины заряженного аккумулятора соединить проводником, то от пластины, покрытой свинцом, к пластине с оксидом свинца (IV) будут перемещаться электроны, т. е. появится электрический ток. Иначе говоря, при разрядке аккумулятор работает как гальванический элемент. Происходящие на электродах процессы можно выразить уравнениями:

- на аноде: $Pb - 2e + SO_4^{2-} = PbSO_4$;
- на катоде: $PbO_2 + 2e + 4H^+ + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2H_2O$;
- в суммарном виде: $Pb + PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ = 2PbSO_4 + 2H_2O$.

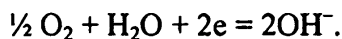
Часто используют и другие аккумуляторы, например железо-никелевые и кадмий-никелевые. Особенно перспективен разрабатываемый в последнее время натрий-серный аккумулятор, применение которого делает возможным создание достаточно экономичного электромобиля.

В последнее время большое внимание уделяется созданию так называемых *топливных элементов*. В топливных элементах энергия химических реакций, выделяющаяся в процессе окисления топлива, непосредственно преобразуется в электричество. Коэффициент полезного действия таких топливных элементов вдвое превышает коэффициент полезного действия паровых турбин и двигателей внутреннего сгорания и достигает 80 %.

Наиболее разработан в настоящее время *водородно-кислородный топливный элемент*. Этот элемент представляет собой герметически закрытую камеру с двумя пористыми (металлическими или графитовыми) электродами, погруженными в раствор щелочи (например, KOH). В камеру непосредственно к поверхностям электродов подаются газообразные водород и кислород. При этом на одном электроде — на аноде — происходит электрохимическое окисление водорода с одновременной отдачей электронов во внешнюю цепь:



На катоде протекает реакция восстановления кислорода:



Суммарные химические изменения в системе характеризуются следующим уравнением:



Помимо водорода, в топливных элементах в качестве топлива можно использовать и другие газообразные вещества — оксид углерода (II), этилен, пропан и т. п., а также и жидкие — спирты, гидразин. Разрабатывается проект получения энергии без загрязнения окружающей среды. Согласно этому проекту тепловая энергия, получаемая в атомных реакторах, расположенных на плавучих платформах в море, используется для разложения воды на водород и кислород. Образовавшиеся газы по трубопроводам поступают на подстанции, где в топливных элементах энергия реакции $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$ с высоким коэффициентом полезного действия превращается в электричество.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

10.63. В какой последовательности восстанавливаются данные металлы при электролизе раствора их солей:

- 1) Ni, Hg, Ag, Au
- 2) Ag, Hg, Ni, Au
- 3) Hg, Ag, Au, Ni
- 4) Au, Ag, Hg, Ni

10.64. При погружении металла в водный раствор соли не протекает реакция:

- 1) $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
- 2) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn} = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$
- 3) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb} = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}$
- 4) $\text{ZnSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Zn}$

10.65. Если масса медной пластинки, помещенной в раствор нитрата серебра, увеличилась на 11,4 г, то масса серебра, выделившегося на пластинке, равна:

- 1) 8,1 г
- 2) 24,3 г
- 3) 5,8 г
- 4) 16,2

10.66. Железную пластинку массой 10 г погрузили в раствор нитрита меди (II). Масса пластинки после реакции стала 10,5 г. Масса меди, выделившейся на пластинке, равна:

- 1) 1 г
- 2) 2 г
- 3) 4 г
- 4) 8 г

10.67. Медную пластинку массой 14 г опустили в раствор нитрата серебра. После реакции масса пластинки стала равной 16,26 г. Масса AgNO_3 в исходном растворе равна:

- 1) 2,5 г
- 2) 5 г
- 3) 8 г
- 4) 10 г

10.68. Медную пластинку поместили в раствор, в 100 мл которого содержалось 4,08 г хлорида ртути. Масса пластинки после реакции увеличилась на 1,37 г. Молярные концентрации хлорида ртути и хлорида меди в образовавшемся растворе соответственно равны:

- 1) 0,2 и 0,1
- 2) 0,05 и 0,1
- 3) 0,02 и 0,01
- 4) 0,01 и 0,01

10.69. При электролизе водного раствора хлорида кальция на катоде происходит:

- 1) восстановление ионов кальция
- 2) окисление кислорода
- 3) восстановление воды
- 4) окисление воды

10.70. При электролизе водного раствора хлорида цинка на катоде происходит:

- 1) восстановление воды
- 2) восстановление катионов цинка и воды
- 3) окисление воды
- 4) окисление хлора

10.71. При электролизе водного раствора сульфата меди на медном аноде происходит:

- 1) восстановление воды
- 2) окисление воды
- 3) окисление меди
- 4) восстановление меди

10.72. При электролизе расплава гидрида лития водород выделяется:

- а) на катоде**

б) на аноде

10.73. Одинаковые продукты образуются при электролизе водного раствора и расплава

- 1) нитрата меди
- 2) хлорида натрия
- 3) хлорида ртути
- 4) нитрата калия.

10.74. Установите соответствие между формулой вещества и продуктом, образующимся на катоде в результате электролиза его водного раствора:

- 1) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ А) кальций
2) KOH Б) калий
3) AgNO_3 В) водород
4) AuCl_3 Г) кислород
 Д) серебро
 Е) золото

10.75. Установите соответствие между формулой вещества и продуктами электролиза его водного раствора:

- 1) KCl
2) NiSO₄
3) Ba(NO₃)₂
4) NiCl₂
- A) K, O₂, Cl₂
Б) H₂, Cl₂
B) Ni, H₂, Cl₂
Г) Ba, H₂, NO₂
Д) H₂, O₂
E) Ni, H₂, O₂

10.76. Установите соответствие между формулой вещества и продуктами электролиза его водного раствора:

- 1) K_2SO_4
2) CaCl_2
3) FeSO_4
4) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
5) HCl
- A) H_2, O_2
Б) Mg, NO_2
B) H_2, Cl_2
Г) $\text{Fe}, \text{H}_2, \text{O}_2$
Д) Ca, O_2
E) K, SO_2

10.77. При электролизе раствора сульфата меди на электродах образуются:

- 1) H_2 и O_2 2) H_2 и SO_2 3) Cu и SO_2 4) Cu и O_2

10.78. При электролизе раствора нитрата ртути на электродах образуются:

- 1) Hg и NO_2 2) H_2 и O_2 3) H_2 и NO_2 4) Hg и O_2

10.79. При завершении электролиза раствора хлорида бария в растворе будет содержаться:

- 1) HCl 2) Ba 3) Cl_2 4) $Ba(OH)_2$ 5) $Ba(ClO_3)_2$

10.80. Масса меди, выделившейся на катоде после завершения электролиза 78,5 мл 8%-го раствора хлорида меди (плотность 1,075 г/мл), равна:

- 1) 4,5 г 2) 3,2 г 3) 6,8 г 4) 6,0 г

10.81. Время, необходимое для выделения на катоде 3,2 г меди при пропускании тока силой 5 А через раствор хлорида меди, равно:

- 1) 16 мин 2) 24 мин 3) 32 мин 4) 36 мин

10.82. Время, необходимое для выделения ртути массой 12,4 г из раствора хлорида ртути при токе 10 А, равно:

- 1) 10 мин 2) 15 мин 3) 20 мин 4) 25 мин

10.83. При электролизе водного раствора нитрата серебра масса кислорода, выделившегося на аноде, равна 3,2 г. Масса выделившегося на катоде серебра составляет величину:

- 1) 16,2 г 2) 8,1 г 3) 43,2 г 4) 21,6 г

10.84. Объем газа (н. у.), выделившегося на аноде при электролизе серной кислоты, проводившегося в течение 15 мин, при силе тока 2 А, равен:

- 1) 0,1 л 2) 0,2 л 3) 0,25 л 4) 0,3 л

10.85. На сколько граммов уменьшилась масса медного анода при пропускании через раствор сульфата меди тока силой 4 А в течение 2 ч:

- 1) 19 г 2) 14,2 г 3) 9,5 г 4) 4,75 г

10.86. При электролизе раствора нитрата неизвестного металла в течение 12,5 мин при силе тока 6 А на катоде выделилось 4,8 г серебра. Эквивалентная масса металла равна:

- 1) 54 2) 108 3) 27 4) нет правильного ответа

10.87. Объем газа, выделившегося на аноде (н. у.), при электролизе раствора сульфата меди, когда на катоде образовалось 8 г меди, равен:

- 1) 4,48 л 2) 3,4 л 3) 2,8 л 4) 1,4 л

10.88. При электролизе раствора хлорида калия выделилось 5,6 л хлора (н. у.). Масса соли, подвергшаяся электролизу, равна:

- 1) 18,6 г 2) 27,9 г 3) 37,25 г 4) 43,55 г

10.89. Объем раствора 17,5 % HCl ($\rho = 1,085$ г/мл), необходимого для полной нейтрализации раствора, образовавшегося после полного электролиза смеси 11,7 г хлорида натрия и 10,4 г хлорида бария, равен:

- 1) 57,7 мл 2) 43,5 мл 3) 34,9 мл 4) 28,8 мл

10.90. При электролизе раствора йодида калия образовалось 2,24 г щелочи. Объем газа, выделившегося на аноде (н. у.) равен:

- 1) 4,48 л 2) 2,24 л 3) 0,448 л

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ И ТЕСТАМ ГЛАВЫ 10

- | | | |
|--|---|--|
| 10.1. 19,47 г; 18,2 % | 10.18. 22,89 %. | 10.33. а) HNO ₃ ; |
| 10.2. 12,564 г | 10.19. 140,0 л O ₂ | б) AgNO ₃ |
| 10.3. 20 г | и 280,0 л H ₂ | 10.34. Кислород |
| 10.4. 21,6 г | 10.20. 81 г воды | 10.35. 3,25 г Zn |
| 10.5. Хлорид меди, | 10.21. 80,0 г H ₂ | и 16,2 г ZnO |
| 0,125 М | и 640,0 г O ₂ | 10.36. 0,64 г O ₂ ; 8,04 г Hg; |
| 10.6. Fe | 10.22. 557,5 г | 2,0 % HgSO ₄ ; 1,35 % H ₂ O |
| 10.7. $\nu(\text{FeCl}_2) : \nu(\text{CuCl}_2) =$ | 10.23. 3,65 % | 10.37. 28,8 мл |
| $= 3 : 2$ | 10.24. HCl | 10.38. 4,48 л H ₂ |
| 10.8. $\nu[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] :$ | 10.25. 480 мл | 10.39. 240 г |
| $: \nu[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 3,6 : 1$ | 10.26. а) $\omega(\text{HBr}) = 8,15 \%$ | 10.40. 16,2 % CuCl ₂ , |
| 10.9. 8,2 % | и $\omega(\text{HBrO}_3) = 12,98 \%$; | 4,8 % CuO и 79,0 % Cu |
| 10.10. AlCl ₃ | б) $\omega(\text{HBrO}_3) = 26,11 \%$; | 10.41. 198,8 г Cl ₂ |
| 10.11. 108,0 г Ag; | в) $\omega(\text{HBrO}_3) = 31,24 \%$. | 10.42. 1/3 моль KClO ₃ |
| 32,0 г Cu и 16,0 г O ₂ | 10.27. 0,673 г CuCl ₂ | и 5/3 моль KCl, |
| 10.12. 0,093 г H ₂ , 3,31 г Cl ₂ | 10.28. 12,8 г Cu | 30,0 % KCl |
| и 2,7 г Mg(OH) ₂ | и 14,2 г Cl ₂ ; 4,28 % CuCl ₂ | 10.43. 19,4 % ZnCl ₂ , |
| 10.13. 0,56 л Cl ₂ | 10.29. 0,64 г Cu | 23,0 % ZnO и 57,6 % Zn |
| и 0,56 л H ₂ ; 1,0 моль/л | и 0,71 г Cl ₂ ; 3,09 % CuCl ₂ | 10.44. 1,17 % |
| и 0,9583 моль/л | 10.30. 102,7 мл | 10.45. 29,2 % HCl |
| 10.14. Ацетат свинца | 10.31. 2,4 г CuSO ₄ | 10.46. 67,6 % BaCl ₂ · 2H ₂ O, |
| 10.15. 225,0 г воды | 10.32. 29,6 % CuSO ₄ · | 32,4 % NaCl; 0,896 г Cl ₂ |
| 10.16. 90,0 г воды | · 5H ₂ O; 70,4 % HgSO ₄ ; | 10.47. 0,894 л HCl; |
| 10.17. 10,76 % | 0,224 л HCl | 2,98 г KCl |

10.48. 2,82 м Н ₂ ; ω(Ca(NO ₃) ₂) = 5,17 %	10.61. LiH	10.77. 4
10.49. 10,4 % KNO ₃	10.62. Хлорид алюминия	10.78. 4
10.50. 12,8 г Cu; 2,2 г Н ₂ ; 28,4 г Cl ₂ ; 14,4 г O ₂	10.63. 4	10.79. 4
10.51. 1,3 % нитрата меди	10.64. 4	10.80. 2
10.52. 7,26 % хлорида натрия	10.65. 4	10.81. 3
10.53. 297,6 мл	10.66. 3	10.82. 3
10.54. 458,7 мл	10.67. 2	10.83. 3
10.55. 7,18 г	10.68. 2	10.84. 1
10.56. 2,9 г C ₂ H ₆ , 4,4 г CO ₂ , 0,3 г Н ₂ , 3,2 г O ₂	10.69. 3	10.85. 3
10.57. 2,8 л Cl ₂	10.70. 2	10.86. 2
10.58. 2,775 моль O ₂	10.71. 3	10.87. 4
10.59. 94,43 %	10.72. 6)	10.88. 3
10.60. 7,78 л CO ₂ ; 12,5 г Al	10.73. 3	10.89. 1
	10.74. ВВДЕ	10.90. 3
	10.75. БЕДВ	
	10.76. АВГАВ	

ГЛАВА 11

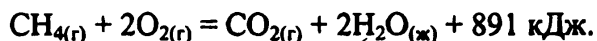
Термохимия

Для решения термохимических задач необходимо знание ряда алгоритмов, основанных на фундаментальных термохимических представлениях, которые будут рассмотрены ниже.

11.1. Тепловые эффекты химических реакций

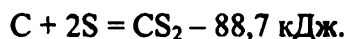
Одним из признаков химической реакции является выделение или поглощение теплоты, происходящее при химических превращениях одних веществ в другие. Реакции, протекающие с выделением теплоты, носят название *экзотермических* реакций, а сопровождающиеся поглощением теплоты — *эндотермических*. К первым относятся, как правило, все реакции соединения, а типичными реакциями второго типа являются реакции разложения.

Количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при химической реакции, называется *тепловым эффектом реакции*. Обычно его выражают в килоджоулях (кДж). Известно, например, что при полном сгорании метана в кислороде с образованием оксида углерода (IV) и воды на каждый моль метана выделяется 891 кДж:

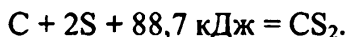


Строго говоря, теплота, выделяемая или поглощаемая в результате химического превращения, является своеобразным «реагентом» или «продуктом» химической реакции. Поэтому для соблюдения закона сохранения и превращения энергии количество теплоты, сопровождающее химическую реакцию, должно быть включено в ее уравнение. Уравнения химических реакций, в которых приводятся значения тепловых эффектов, называются *термохимическими*.

Знак «+» перед значением теплового эффекта в правой части уравнения означает, что теплота *выделяется*, т. е. реакция является *экзотермической*. Для *эндотермических* реакций тепловой эффект должен быть взят со знаком «-»:

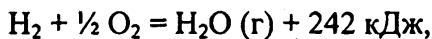


Иногда в литературе можно встретить и такие термохимические уравнения, в которых величина теплового эффекта приводится в его левой части:



Легко заметить, что переход от одного типа термохимического уравнения к другому является простой алгебраической операцией.

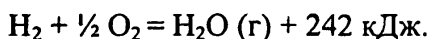
В термохимических уравнениях, помимо символов химических элементов и теплового эффекта, необходимо указывать агрегатное состояние реагентов и продуктов. Действительно, из сопоставления двух термохимических уравнений:



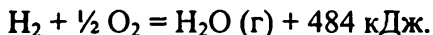
следует, что величины тепловых эффектов обеих реакций замстно различаются в зависимости от агрегатного состояния воды. При этом разность тепловых эффектов этих реакций, естественно, соответствует теплоте, выделяющейся при конденсации 1 моля воды:

$$286 \text{ кДж} - 242 \text{ кДж} = 44 \text{ кДж}.$$

Обратите внимание на то, что значение теплового эффекта в термохимическом уравнении строго соответствует количествам реагентов и продуктов, определяемым стехиометрическими коэффициентами. Наиболее часто встречающейся формой записи термохимических уравнений является такая, согласно которой образуется один моль продукта реакции (поэтому в термохимических уравнениях используются нецелочисленные стехиометрические коэффициенты). Тогда тепловой эффект реакции взаимодействия водорода с кислородом



должен быть удвоен для реакции, в которой используются удвоенные (для получения целочисленных значений) коэффициенты:



Чтобы иметь возможность сравнивать различные химические реакции и производить термохимические расчеты, необходимо относить значения тепловых эффектов к одному и тому же состоянию исходных продуктов и реагентов. В качестве такого состояния, называемого стандартным, обычно выбирают температуру 298 К (25° С) и давление 10⁵ Па (а также концентрацию 1 моль/л для растворов).

Все изложенное выше позволяет сделать вывод, что по экспериментальным данным — массе исходного реагента (простого вещества) и выделяемой (поглощаемой) в протекающей химической реакции теплоте — можно опре-

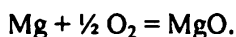
делить тепловой эффект образования более сложного бинарного соединения. Основным условием этого является достаточно высокая точность определения величины как массы, так и теплоты. Именно поэтому в термохимических задачах величины приводятся с достаточно высокой точностью.

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу.

☞ **Пример 11-1.** При сгорании образца магния массой 6,08 г в кислороде выделяется 150,5 кДж теплоты. Определите тепловой эффект образования оксида магния.

Решение. Алгоритм решения таких задач в основном сводится к анализу очевидного соотношения между массой реагентов (продуктов) и теплотой, выделяемой (поглощаемой) в химической реакции.

Так, в приведенной выше задаче, рассчитав число молей магния, вступившего в реакцию, $\nu(\text{Mg}) = 6,08/24,32 = 0,25$ моль, легко оценить величину теплового эффекта образования оксида магния Q_{MgO} , протекающего по реакции



Поскольку $\nu(\text{Mg}) = \nu(\text{MgO})$, то величина Q_{MgO} равна $150,5/0,25 = 602$ кДж/моль.

Ответ: $Q_{\text{MgO}} = 602$ кДж/моль.

В то же время эта же задача может иметь несколько иную формулировку:

☞ **Пример 11-2.** При сгорании магния массой 6,08 г в кислороде выделилась теплота в количестве 150,5 кДж. Составьте термохимическое уравнение реакции.

Решение. В этом случае вычисления, идентичные приведенным выше, требуют записи окончательного решения в виде следующего термохимического уравнения:



Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

11.1. При полном сгорании углерода массой 3 г количество выделившейся теплоты составило 98,5 кДж. На основании приведенных данных составьте термохимическое уравнение реакции.

11.2. При сгорании 6,54 г цинка выделилось 36,06 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования оксида цинка.

11.3. На разложение красного оксида ртути (II) массой 21,66 г затрачена теплота количеством 9,09 кДж. На основании приведенных данных составьте термохимическое уравнение реакции.

11.4. После окисления железа массой 11,17 г в атмосфере хлора, был получен хлорид железа (III). При этом количество выделившейся теплоты составило 79,88 кДж. Рассчитайте теплоту образования хлорида железа (III).

11.5. Вычислите теплоту образования СО из элементов, если известно, что при сжигании графита образовался оксид углерода (IV) массой 10,0 г (тепловой эффект реакции равен 89,54 кДж).

11.2. Термохимические законы

Рассмотрим основные законы термохимии, которые являются частными проявлениями закона сохранения и превращения энергии.

Первый закон термохимии обычно формулируют следующим образом: *Тепловой эффект прямой реакции* равен по абсолютному значению и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.

Иначе говоря, осуществив в системе какой-либо химический процесс, а затем ему противоположный, мы возвращаем систему в первоначальное состояние с той же внутренней энергией, какую она имела.

При термохимических расчетах особенно важным является один из видов тепловых эффектов — теплота образования.

Теплотой образования называют тепловой эффект реакции образования одного моля химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Например, теплота образования силиката кальция есть тепловой эффект реакции, равный 1635 кДж на 1 моль продукта:



Будем в дальнейшем тепловой эффект реакции образования при стандартных условиях обозначать символом Q^0_{298} . В табл. 11.1 приведены значения этой величины для некоторых неорганических веществ, что позволит вам провести ряд простейших термохимических расчетов, часть из которых приведена в настоящем пособии. Если вы захотите получить дополнительные сведения о тепловых эффектах реакций образования веществ, то можете обратиться к любому справочнику, содержащему информацию о термодинамических свойствах химических веществ.

Необходимо помнить, что в термохимии и термодинамике приняты разные исходные положения для учета изменения энергии при химических реакциях. Термохимия, как было указано ранее, рассматривает, сколько энергии приобрела (или отдала) окружающая среда, в которой происходит химическая реакция. Термодинамика, напротив, учитывает изменения энергии, происходящие в самой реакции, т. е. при переходе исходных реагентов в продукты реакции. При этом в термодинамике тепловой эффект ре-

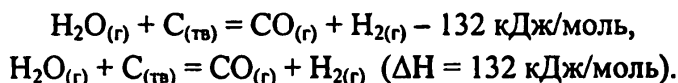
Таблица 11.1

*Тепловые эффекты реакций образования некоторых веществ
при стандартных условиях*

Вещество	Q_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Q_{298}^0 , кДж/моль
Al_2O_3	+ 1676	Fe_2O_3	+ 822
CO	+ 110	Fe_3O_4	+ 1117
CO_2	+ 394	$H_2O_{(ж)}$	+ 286
$CS_2_{(ж)}$	+ 88,7	$H_2O_{(г)}$	+ 242
CaO	+ 635	HCl	+ 92,2
$CaCO_3$	+ 1207	MgO	+ 602
$CaSiO_3$	+ 1635	$MgSiO_3$	+ 1549
$Ca_3(PO_4)_2$	+ 4121	NO	– 90,3
CaC_2	+ 60	NO_2	– 33,2
$Ca(OH)_2$	+ 985	N_2O_4	– 9,2
CH_4	+ 74,6	NH_3	+ 46,2
C_2H_6	+ 84,0	SiO_2	+ 911
C_2H_4	– 52,4	SO_2	+ 296,9
C_2H_2	– 227,4	SO_3	+ 395,9

акции образования обозначается символом ΔH_{298}^0 , который численно равен, но противоположен по знаку величине Q_{298}^0 .

Следовательно, эндотермическим процессам (–) в справочнике соответствуют ($-Q_{298}^0$) положительные значения ΔH_{298}^0 , а экзотермическим ($+Q_{298}^0$) отрицательные, т. е. $-\Delta H_{298}^0$. Например, эндотермическая реакция паров воды с углем с учетом теплового эффекта может быть выражена двумя способами:



Оба способа записи термохимического уравнения химической реакции эквивалентны и показывают, что при взаимодействии паров воды с углем происходит поглощение теплоты (в явном виде отражено в первом варианте записи реакции). Это приводит к увеличению теплосодержания в продуктах реакции — в оксиде углерода (II) и в водороде по сравнению с исходными веществами (отражено по второму варианту).

Первый закон термохимии может быть использован для определения теплоты образования соединений, полученных косвенным путем. Например, оксиды хлора Cl_2O , ClO_2 и Cl_2O_7 не могут быть получены непосредственным взаимодействием хлора с кислородом, но они легко разлагаются

на простые вещества, позволяя измерить тепловой эффект реакции разложения. Очевидно, что теплота образования каждого из этих оксидов равна тепловому эффекту реакции разложения, взятому с обратным знаком.

Второй термодинамический закон, открытый в 1840 г. известным русским химиком Г. И. Гессом, является важнейшим и формулируется следующим образом:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания и определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Например, силикат кальция можно получить двумя путями:

1) из простых веществ, сжигая эквивалентные количества кальция и кремния совместно в кислороде:



2) из простых веществ, предварительно превращенных в оксиды:



с их последующим взаимодействием:

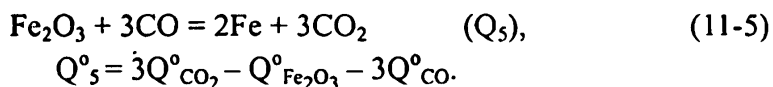


В соответствии с законом Гесса получается:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4.$$

Важным следствием закона Гесса является правило, согласно которому тепловой эффект реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ.

Разумеется, суммирование следует производить с учетом количества вещества, участвующего в реакции, т. е. с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции, например:



В уравнении отсутствует Q_{Fe}° , поскольку железо — простое вещество, а теплота образования всех простых веществ принята равной нулю.

Используя значения $Q_{\text{CO}_2}^{\circ} = 394$ кДж/моль, $Q_{\text{CO}}^{\circ} = 110$ кДж/моль, $Q_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} = 822$ кДж/моль (табл. 11.1), получаем для теплового эффекта реакции (11-5):

$$Q_5 = 3 \cdot 394 - 822 - 3 \cdot 110 = 30 \text{ кДж/моль}.$$

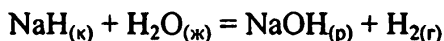
В заключение отметим, что алгоритм решения задач на следствие из закона Гесса не представляет значительных сложностей. Он требует лишь определенной тренировки в использовании таблиц теплот образования веществ.

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

11.6. При восстановлении алюминием железа из 31,94 г оксида железа (III) выделилось 170,8 кДж теплоты. Определите тепловой эффект этой реакции.

11.7. Определите тепловой эффект реакции $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 = 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$, учитывая, что теплоты образования PbS , $\text{PbO}_{\text{ромб}}$ и SO_2 соответственно равны 100,0; 217,6 и 296,9 кДж/моль.

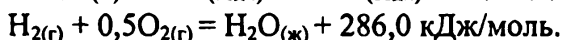
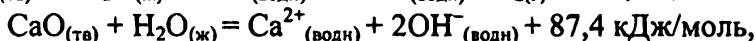
11.8. Известно, что теплота образования $\text{NaN} = 56,4$ кДж/моль, а теплота образования NaOH равна 469,5 кДж/моль. Определите тепловой эффект реакции:



по стандартным теплотам образования веществ, участвующих в реакции.

11.9. Найдите тепловой эффект реакций: а) $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{к})}$; б) $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{к})}$, если теплоты образования CaO , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ соответственно равны: 635; 242; и 286 кДж/моль.

11.10. Даны три термохимических уравнения:

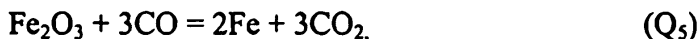


Определите тепловой эффект реакции $\text{Ca}_{(\text{тв})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CaO}_{(\text{тв})}$.

11.11. При горении этилена $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$ (теплота образования равна 52,4 кДж/моль) образуются $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Вычислите тепловой эффект реакции горения.

Следствие из закона Гесса, с использованием которого мы познакомились выше, может быть использовано не только для решения «прямой» задачи — определения теплового эффекта реакции, но и для решения «обратной» задачи — определения теплоты образования одного из участников реакции — или реагента, или продукта.

Действительно, в рассмотренной выше реакции (11-5):



$$\text{Q}^{\circ}_5 = 3\text{Q}^{\circ}_{\text{CO}_2} - \text{Q}^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3\text{Q}^{\circ}_{\text{CO}}$$

уравнение теплового баланса может быть решено относительно теплоты образования любого из компонентов: CO , CO_2 или Fe_2O_3 :


$$\text{Q}^{\circ}_{\text{CO}} = \frac{3\text{Q}^{\circ}_{\text{CO}_2} - \text{Q}^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3\text{Q}^{\circ}_5}{3}$$

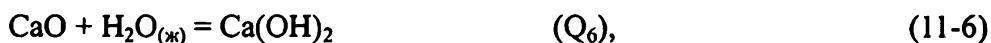
$$\text{Q}^{\circ}_{\text{CO}_2} = \frac{3\text{Q}^{\circ}_{\text{CO}} + \text{Q}^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \text{Q}^{\circ}_5}{3}$$

$$\text{Q}^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3\text{Q}^{\circ}_{\text{CO}_2} - 3\text{Q}^{\circ}_{\text{CO}} - \text{Q}^{\circ}_5.$$

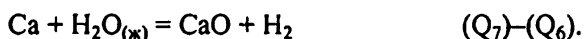
В то же время определение теплоты образования того или иного соединения часто оказывается невозможно выполнить, используя лишь одну химическую реакцию и соответствующее ей уравнение теплового баланса. В этом случае необходим подбор такой системы химических реакций, решение уравнений тепловых балансов которых позволит решить поставленную задачу.

Рассмотрим конкретный пример.

 **Пример 11-3.** Определить теплоту образования CaO , если известны теплоты следующих реакций:



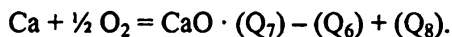
Решение. Вычитая из реакции (11-7) реакцию (11-6), получаем формальное соотношение:



Очевидно, что для решения поставленной задачи сформулированные в ней условия должны быть дополнены простейшим уравнением



сложение которого с алгебраической суммой уравнений (11-6) и (11-7) окончательно дает



Очевидно, что сумма $(Q_7) - (Q_6) + (Q_8)$ и представляет собой теплоту образования Q_{CaO} .

В связи с этим целесообразно считать, что эти задачи являются еще одним типом задач, имеющих свой специфический алгоритм решения (третий в этой главе), который вам предстоит освоить. Для этого попробуйте решить следующие задачи.

11.12. Стандартные теплоты образования $\text{MgO}_{(\text{к})}$ и $\text{CO}_{2(\text{г})}$ соответственно равны 602,0 и 394,0 кДж/моль. Теплота разложения MgCO_3 на MgO и CO_2 равна 100,7 кДж/моль. Используя эти данные, найдите теплоту образования MgCO_3 из элементов.

11.13. Вычислите теплоту образования хлорида аммония, если тепловой эффект реакции $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$, равен 176,98 кДж.

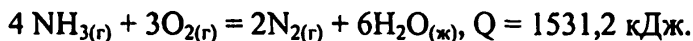
11.14. При взаимодействии 5 г металлического натрия с водой выделяется 40,25 кДж теплоты, а при взаимодействии 10 г оксида натрия с водой выделяется 36,46 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования оксида натрия.

11.15. Определите теплоту образования Fe_2O_3 , если при протекании реакции $2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ на каждые 80 г оксида железа поглощается 427,0 кДж теплоты.

11.16. Тепловой эффект реакции $\text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ равен 234,7 кДж. Определите стандартную теплоту образования H_2S .

11.17. Вычислите теплоту образования оксида углерода (II), если известно, что теплота образования оксида углерода (IV) равна 394,0 кДж/моль, а теплота сгорания оксида углерода (II) 284,0 кДж/моль.

11.18. Найдите стандартную теплоту образования $\text{NH}_{3(\text{г})}$, зная, что окисление NH_3 протекает по термохимическому уравнению



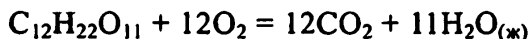
11.19. При сгорании 2 моль фосфористого водорода (фосфина) PH_3 образуются оксид фосфора (V), вода и выделяется 2440,0 кДж теплоты. Определите теплоту образования фосфина, если при образовании оксида фосфора (V) и воды выделяется соответственно 1548,0 кДж/моль и 286,0 кДж/моль теплоты.

11.20. Вычислите стандартную теплоту образования сероуглерода CS_2 , если известно, что $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$, $Q = 1075,0 \text{ кДж}$.

11.21. При растворении 16 г карбида кальция в воде выделяется 145,1 кДж теплоты. Определите теплоту образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

11.22. Вычислите стандартную теплоту образования бензола из элементов, если стандартная теплота его сгорания равна 3304,9 кДж/моль.

11.23. Вычислите стандартную теплоту образования сахарозы, если тепловой эффект реакции



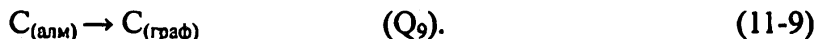
равен 5694,0 кДж.

Закон Гесса часто используют для определения тепловых эффектов, которые трудно или невозможно измерить непосредственно.

☞ **Пример 11-4.** Сгорание алмаза и графита в кислороде можно представить уравнениями:



Рассчитать тепловой эффект превращения:



Решение. Вычитая из уравнения сгорания алмаза в кислороде уравнение сгорания графита, можно определить тепловой эффект реакции (11-9), который невозможно непосредственно измерить из-за низкой скорости реакции ($Q_9 = 2,0 \text{ кДж/моль}$).

Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

11.24. При стандартных условиях теплота полного сгорания белого фосфора равна 760,1 кДж/моль, а теплота сгорания черного фосфора равна 722,1 кДж/моль. Чему равна теплота превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях?

11.25. При стандартных условиях теплота полного хлорирования графита равна 102,9 кДж/моль, а теплота полного хлорирования алмаза равна 104,9 кДж/моль. Чему равна теплота превращения графита в алмаз при стандартных условиях?

11.26. При стандартных условиях теплота сгорания водорода в кислороде равна 286,0 кДж/моль, а теплота сгорания водорода в озоне равна 333,9 кДж/моль. Чему равна теплота образования озона из кислорода при стандартных условиях?

11.27. При стандартных условиях теплота полного бромирования белого фосфора равна 229,1 кДж/моль, а теплота полного бромирования красного фосфора равна 2123,0 кДж/моль. Чему равна теплота превращения красного фосфора в белый при стандартных условиях?

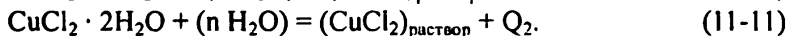
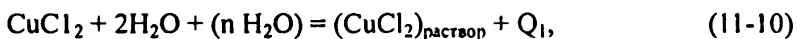
К термохимическим задачам пятого типа, по-нашему мнению, относятся задачи, близкие к только что рассмотренным. В этих задачах анализируются процессы образования кристаллогидратов из безводных солей и воды. Экспериментальное изучение таких процессов представляет собой большие сложности. В то же время термохимический подход решает эту проблему достаточно просто.

Рассмотрим конкретный пример.

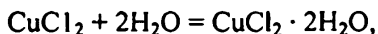
Пример 11-5. При растворении 1 моля безводной соли CuCl_2 в воде выделяется Q_1 кДж теплоты, а при растворении в воде 1 моля кристаллогидрата $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поглощается Q_2 кДж теплоты. Определить тепловой эффект процесса образования кристаллогидрата.



Решение. Алгоритм решения этой задачи сводится к записи следующих двух (в значительной степени формальных) уравнений



Формализм записи обоих уравнений заключается во введении реагента ($n \text{ H}_2\text{O}$), который обеспечивает получение в результате реакции одинаковым образом гидратированного продукта $(\text{CuCl}_2)_{\text{раствор}}$. Такая запись помогает легко получить окончательное решение, вычитая из уравнения (11-10) уравнение (11-11). Это дает



для которого $(Q_3) = (Q_1) - (Q_2)$.

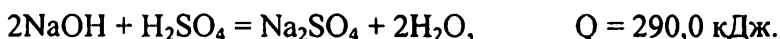
Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

11.28. Определите тепловой эффект реакции образования 1 моля кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ из безводной соли и воды, если при растворении 1 моль безводной соли в воде выделяется 23,5 кДж теплоты, а при растворении 1 моля кристаллогидрата поглощается 67,8 кДж теплоты.

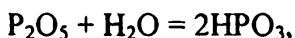
11.29. Растворение 10 г безводного сульфата меди в воде сопровождается выделением 4,14 кДж теплоты, а растворение такой же массы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — поглощением 0,47 кДж теплоты. Определите тепловой эффект образования 1 моля медного купороса из безводной соли и воды.

Шестой тип задач предполагает определение количества теплоты, выделяемой или поглощаемой в ходе конкретной реакции. Эти задачи являются простой комбинацией задач второго и третьего типов. Ниже вниманию читателей предлагается несколько задач для самостоятельного решения.

11.30. Рассчитайте количество теплоты, которая выделится при нейтрализации кислотой 0,5 моль гидроксида натрия:



11.31. Определите количество теплоты, выделяющейся при взаимодействии 250 г фосфорного ангидрида с водой по реакции



если стандартные тепловые эффекты реакций равны:



11.32. Сколько теплоты выделится при сгорании серы массой 240 г, если известно, что теплота образования оксида серы (IV) из кислорода и серы равна 296,9 кДж/моль?

11.33. Сколько теплоты выделится при сгорании теллура массой 6,38 г, если при этом образуется только кристаллический TeO_2 (теплота образования равна 322 кДж/моль)?

11.34. Рассчитайте количество теплоты, которая поглотится при получении кислорода объемом 8,96 л (н. у.) по реакции:



11.35. Сколько нужно затратить теплоты, чтобы разложить 500 г карбоната натрия, если тепловые эффекты реакций равны:



Итак, мы рассмотрели с вами шесть алгоритмов решения термохимических задач. Теперь попробуйте использовать полученные навыки для решения более сложных и комбинированных задач.

11.36. Какова стандартная теплота образования ZnSO_4 , если известно, что



11.37. Рассчитайте соотношение между теплотами сгорания ацетилена и метана, если теплоты образования CH_4 , C_2H_2 , CO_2 и H_2O равны +75, -227,4, +394, +286 кДж/моль соответственно.

11.38. Рассчитайте минимальную массу смеси алюминия и железной окалины (Fe_3O_4), которую необходимо взять для того, чтобы выделилось 665,26 кДж теплоты в процессе алюмотермии, если теплоты образования Fe_3O_4 и Al_2O_3 равны 1117 кДж/моль и 1670 кДж/моль соответственно.

11.39. Смесь А, образовавшуюся после реакции алюминия с железной окалиной, обработали раствором щелочи, при этом выделилось 1,344 л газа (н. у.). Если такое же количество этой смеси А обработать избытком соляной кислоты, то выделяется 5,376 л газа (н. у.). Определите состав исходной смеси в молях и в % по массе. Какое количество теплоты выделилось при реакции, если теплоты образования железной окалины и оксида алюминия соответственно равны 1117,0 кДж/моль и 1676,0 кДж/моль?

11.40. 48 г минерала, содержащего 46,7 % железа и 53,3 % серы по массе, сожгли в избытке кислорода, а твердый продукт сгорания прокалили с 18,1 г алюминия. Какое количество теплоты выделилось в результате каждого из этих процессов, если известно, что реакции проводились при постоянной температуре, а теплоты образования при данной температуре равны:

- дисульфида железа — 163,0 кДж/моль,
- оксида железа (III) — 822,0 кДж/моль,
- оксида серы (IV) — 296,9 кДж/моль,
- оксида алюминия — 1676,0 кДж/моль?

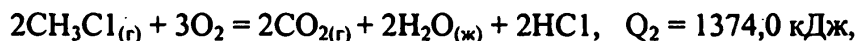
11.41. Реакция получения воздушного и водяного генераторных газов характеризуется, как известно, различными знаками тепловых эффектов. Каково объемное соотношение CO/H_2 , установившееся при смешении воздушного и водяного газов, если процесс провести без потерь теплоты (теплота, выделяемая в экзотермическом процессе, полностью используется в эндотермическом)? Расчеты провести для стандартных условий.

11.42. Газовая смесь (1), состоящая из H_2 и N_2 , пропущена через реактор с катализатором при 700 К. Полученную в результате реакции равно-

весную газовую смесь (2), характеризующуюся плотностью по водороду равной 4,655, использовали для восстановления избытка CuO . При этом выделилось 176,45 кДж теплоты в пересчете на стандартные условия. Полученная после реакции восстановления газовая смесь (3) охлаждена до 400 К и при $P = 99,77$ кПа занимает объем 100 л. Определите: 1) исходный состав газовой смеси (1) (в молях); 2) константу равновесия реакции образования NH_3 при 700 К. Теплоты образования: $\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 242,0$ кДж/моль, $\text{NH}_3 = 46,2$ кДж/моль, $\text{CuO} = 157,3$ кДж/моль.

11.43. При сжигании этанала в кислороде выделилось 441,7 кДж теплоты и осталось 14,96 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 102 кПа и температуре 33°С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этанала составляют 394,0 кДж/моль, 242,0 кДж/моль и 166,4 кДж/моль соответственно.

11.44. По известным величинам тепловых эффектов химических реакций рассчитайте тепловой эффект реакции образования монохлорида метана:



11.45. При пропускании 1 моля газовой смеси, состоящей из азота и водорода, через трубку с избытком CuO выделилось 40,0 кДж тепла. После пропускания такого же количества исходной газовой смеси через реактор для синтеза аммиака полученную газовую смесь также пропустили через трубку с избытком CuO . При этом выделилось 30,76 кДж тепла. Определить степень превращения в реакции образования аммиака. Стандартные теплоты образования CuO , $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ и NH_3 составляют величины 162,0 кДж/моль, 242,0 кДж/моль и 46,2 кДж/моль соответственно.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

11.46. При сжигании 9 г алюминия в кислороде выделилось 229 кДж теплоты. Это означает, что теплота образования оксида алюминия равна:

1) 837 кДж/моль

2) 1674 кДж/моль

3) -837 кДж/моль

4) -1674 кДж/моль

11.47. При соединении 14 г железа с 6,4 г серы выделилось 19,4 кДж теплоты. Это означает, что теплота образования сульфида железа равна:

- | | |
|------------------|-------------------|
| 1) 97,0 кДж/моль | 2) -97,0 кДж/моль |
| 3) 77,6 кДж/моль | 4) -77,6 кДж/моль |

11.48. При взаимодействии 1 л хлора с 2 л водорода (н. у.) выделяется 8,2 кДж теплоты. Это означает, что теплота образования хлороводорода равна:

- | | |
|------------------|-------------------|
| 1) 45,9 кДж/моль | 2) 183,8 кДж/моль |
| 3) 91,9 кДж/моль | 4) 102,3 кДж/моль |

11.49. На разложение 10 г карбоната кальция затрачена теплота количеством 17,8 кДж. Это означает, что тепловой эффект реакции разложения равен:

- | | |
|------------------|------------------|
| 1) +178 кДж/моль | 2) -178 кДж/моль |
| 3) +356 кДж/моль | 4) -356 кДж/моль |

11.50. Теплоты образования CO и CO₂ составляют соответственно 110 и 394 кДж/моль. Это означает, что теплота сгорания CO равна

- | | |
|-----------------|------------------|
| 1) 504 кДж/моль | 2) 284 кДж/моль |
| 3) 218 кДж/моль | 4) -284 кДж/моль |

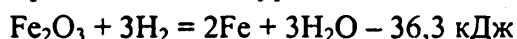
11.51. Теплоты образования SiO₂, SiH₄, H₂O соответственно равны: 908 кДж/моль, -35 кДж/моль, 241,8 кДж/моль. Это означает, что тепловой эффект реакции горения силана равен:

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1) +1426,6 кДж/моль | 2) -1426,6 кДж/моль |
| 3) +2853,2 кДж/моль | 4) -2853,2 кДж/моль |

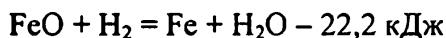
11.52. При взаимодействии 10 г оксида натрия с водой выделяется 36,5 кДж теплоты. Это означает, что тепловой эффект реакции равен:

- | | |
|------------------|------------------|
| 1) 454 кДж/моль | 2) 227 кДж/моль |
| 3) -454 кДж/моль | 4) -227 кДж/моль |

11.53. Согласно термохимическим уравнениям



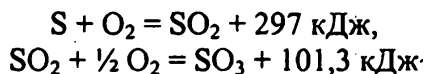
и



тепловой эффект реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ равен:

- | | | | |
|-------------|-------------|------------|------------|
| 1) 23,2 кДж | 2) 15,6 кДж | 3) 8,2 кДж | 4) 5,9 кДж |
|-------------|-------------|------------|------------|

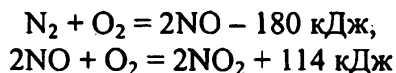
11.54. Согласно термохимическим уравнениям



теплота образования SO_3 равна:

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1) $-398,3$ кДж/моль | 2) $-195,7$ кДж/моль |
| 3) $398,3$ кДж/моль | 4) $195,7$ кДж/моль |

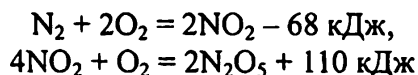
11.55. Согласно термохимическим уравнениям



теплота образования NO_2 равна:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1) 66 кДж/моль | 2) 33 кДж/моль |
| 3) -66 кДж/моль | 4) -33 кДж/моль |

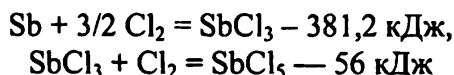
11.56. Согласно термохимическим уравнениям



теплота образования N_2O_5 равна:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1) 26 кДж/моль | 2) 13 кДж/моль |
| 3) -26 кДж/моль | 4) -13 кДж/моль |

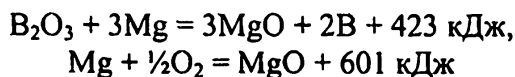
11.57. Согласно термохимическим уравнениям



теплота образования SbCl_5 равна:

- | | |
|----------------------|---------------------|
| 1) $437,2$ кДж/моль | 2) -327 кДж/моль |
| 3) $-437,2$ кДж/моль | 4) $219,5$ кДж/моль |

11.58. Согласно термохимическим уравнениям



теплота образования B_2O_3 равна:

- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1) 690 кДж/моль | 2) 1380 кДж/моль |
| 3) -690 кДж/моль | 4) -1380 кДж/моль |

11.59. Стандартные теплоты образования пропена и циклопропана соответственно равны $20,4$ и $53,3$ кДж/моль. Это означает, что тепловой эффект реакции изомеризации циклопропана в пропен равен:

- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1) $32,9$ кДж/моль | 2) $-32,9$ кДж/моль |
| 3) $73,7$ кДж/моль | 4) $-73,7$ кДж/моль |

11.60. Теплоты сгорания моноклинной серы и ромбической серы при стандартных условиях составляют $296,82$ кДж/моль и $297,2$ кДж/моль со-

ответственно. Это означает, что тепловой эффект перехода моноклинной серы в ромбическую равен:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1) 0,38 кДж/моль | 2) -0,38 кДж/моль |
| 3) 594,2 кДж/моль | 4) 297,1 кДж/моль |

11.61. При смешении 50 мл 1 М раствора КОН и 100 мл 1 М раствора HCl выделилось 2,8 кДж теплоты. Это означает, что тепловой эффект реакции нейтрализации равен:

- | | |
|----------------|-----------------|
| 1) 28 кДж/моль | 2) 36 кДж/моль |
| 3) 56 кДж/моль | 4) 112 кДж/моль |

11.62. Теплоты растворения CaCl_2 и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляют соответственно 76 кДж/моль и -19,1 кДж/моль. Это означает, что тепловой эффект реакции гидратации безводной соли равен:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1) +95,1 кДж/моль | 2) -95,1 кДж/моль |
| 3) +56,9 кДж/моль | 4) -56,9 кДж/моль |

11.63. Теплоты растворения и гидратации Na_2CO_3 составляют соответственно 25 и 92 кДж/моль. Это означает, что тепловой эффект реакции растворения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равен:

- | | |
|------------------|------------------|
| 1) +67 кДж/моль | 2) -67 кДж/моль |
| 3) +117 кДж/моль | 4) -117 кДж/моль |

11.64. Теплоты растворения и дегидратации медного купороса составляют соответственно -11,7 и -77,7 кДж/моль. Это означает, что тепловой эффект реакции растворения CuSO_4 равен:

- | | |
|------------------|-------------------|
| 1) 54,3 кДж/моль | 2) 89,4 кДж/моль |
| 3) 66 кДж/моль | 4) -89,4 кДж/моль |

11.65. Теплота растворения $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна -520 кДж/моль. Для получения 90 г воды при дегидратации кристаллогидрата поглощается:

- | | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| 1) 280 кДж | 2) 260 кДж | 3) 360 кДж | 4) 420 кДж |
|------------|------------|------------|------------|

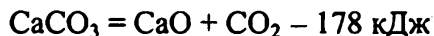
11.66. При сжигании 50 л водорода, взятого при н. у. (теплота образования воды 285,8 кДж/моль), выделилось теплоты:

- | | | | |
|---------------|--------------|--------------|------------|
| 1) 1275,9 кДж | 2) 637,9 кДж | 3) 318,8 кДж | 4) 215 кДж |
|---------------|--------------|--------------|------------|

11.67. Согласно термохимическому уравнению $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 + 370 \text{ кДж}$ при образовании 11,2 л водорода (н. у.):

- | |
|-------------------------------|
| 1) поглотится 370 кДж теплоты |
| 2) выделится 370 кДж теплоты |
| 3) выделится 185 кДж теплоты |
| 4) поглотится 185 кДж теплоты |

11.68. В соответствии с термохимическим уравнением



поглотится 89 кДж теплоты, если в реакции участвует карбонат кальция в количестве

- 1) 2 моль 2) 1,5 моль 3) 1 моль 4) 0,5 моль

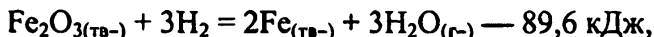
11.69. В соответствии с термохимическим уравнением



выделится 655 кДж теплоты, если в реакции участвует кислород в количестве

- 1) 0,5 моль 2) 1 моль 3) 1,25 моль 4) 1,5 моль

11.70. В результате реакции, термохимическое уравнение которой



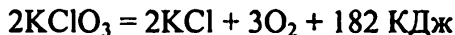
поглотилось 22,4 кДж теплоты. Масса образовавшегося железа равна:

- 1) 2,8 г 2) 14 г 3) 28 г 4) 1,4 г

11.71. Количество теплоты, выделившейся при полном сгорании 112 л газовой смеси, состоящей из равных объемов этана и пропана (теплоты образования C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 и H_2O соответственно равны: 84,69; 103,9; 391,5 и 285,8 кДж/моль) составляет:

- 1) 6512 кДж 2) 7234 кДж 3) 9447 кДж 4) 9876 кДж

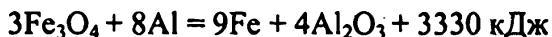
11.72. В соответствии с термохимическим уравнением



масса образовавшегося кислорода при выделении 68,2 кДж теплоты равна:

- 1) 72 г 2) 36 г 3) 24 г 4) 18 г

11.73. Согласно термохимическому уравнению



при образовании 168 г железа:

- 1) выделится 3330 кДж теплоты
2) поглотится 3330 кДж теплоты
3) выделится 1110 кДж теплоты
4) поглотится 1110 кДж теплоты

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ И ТЕСТАМ ГЛАВЫ 11

11.1. 394,0 кДж/моль

11.2. 350,6 кДж/моль

11.3. 90,9 кДж/моль

11.4. 339,4 кДж/моль

11.5. 394,0 кДж/моль

11.6. 854,0 кДж

11.7. 829,0 кДж/моль

11.8. 127,1 кДж/моль

11.9. а) 108,0 кДж/моль;
б) 64,0 кДж/моль
11.10. 635,0 кДж/моль
11.11. 1402,4 кДж/моль
11.12. 1096,7 кДж/моль
11.13. 315,3 кДж/моль
11.14. 430,08 кДж/моль
11.15. 822,0 кДж/моль
11.16. 20,2 кДж/моль
11.17. 110,0 кДж
11.18. 46,2 кДж/моль
11.19. -17 кДж/моль
11.20. -87,2 кДж/моль
11.21. 985,0 кДж/моль
11.22. -82,9 кДж/моль
11.23. 2180,0 кДж/моль
11.24. -38,0 кДж/моль
11.25. -2,3 кДж/моль
11.26. -143,7 кДж/моль
11.27. -16,8 кДж/моль
11.28. Выделяется 91,3 кДж/моль
11.29. Выделяется 78,0 кДж/моль
11.30. 72,5 кДж
11.31. 45,77 кДж
11.32. 2226,75 кДж
11.33. 16,1 кДж
11.34. 102,0 кДж
11.35. 1512,3 кДж
11.36. 980,2 кДж/моль
11.37. 1,46
11.38. 184,2 г
11.39. 0,2 моль алюминия (28,0 %) и
0,06 моль железной окалины (72,0 %),
выделилось 67,06 кДж теплоты
11.40. 336,72 кДж при обжиге FeS_2 и
170,8 кДж при восстановлении Fe_2O_3

11.41. 2,6 раза
11.42. Состав исходной газовой смеси:
2,3 моль H_2 (76,7 моль%) и 0,7 моль H_2
(23,3 %), $K = 6,51$
11.43. 25,6 % этанала, 74,4 % O_2
11.44. 103,4 кДж
11.45. 60 %
11.46. 2
11.47. 1
11.48. 3
11.49. 2
11.50. 2
11.51. 1
11.52. 2
11.53. 3
11.54. 3
11.55. 4
11.56. 4
11.57. 3
11.58. 2
11.59. 2
11.60. 1
11.61. 3
11.62. 1
11.63. 2
11.64. 2
11.65. 2
11.66. 2
11.67. 3
11.68. 4
11.69. 3
11.70. 3
11.71. 3
11.72. 2
11.73. 3

Рекомендуемая литература

1. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
2. *Дайнеко, В. И.* Как научить школьника решать задачи по органической химии / В. И. Дайнеко. — М. : Просвещение, 1987.
3. *Каверина, А. Н.* Как получить максимальный балл на ЕГЭ. Химия / А. Н. Каверина, Г. Н. Молчанова, С. В. Свириденкова, С. В. Стаханова. — М. : Интеллект-центр, 2015.
4. *Кузьменко, Н. Е.* Начала химии. Современный курс химии для поступающих в вузы. В 2 т. / Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремин, В. А. Попков. — М. : Экзамен, 2010.
5. *Кузьменко, Н. Е.* Сборник конкурсных задач по химии для школьников и абитуриентов / Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремин, С. С. Чуранов. — М. : Экзамен, 2001.
6. *Лидин, Р. А.* Химия для школьников старших классов и поступающих в вузы / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. — М. : Дрофа, 2001.
7. *Медведев, Ю. М.* ЕГЭ 2016 / Ю. М. Медведев, А. Е. Антошин, Р. А. Лидин. — М. : Экзамен, 2016.
8. *Общая химия в формулах, определениях, схемах* / под ред. В. Ф. Тикавого. — Минск : Изд-во «Университетское», 1987.
9. *Потапов, В. М.* Структура и свойства органических веществ / В. М. Потапов, И. Н. Чертков. — М. : Просвещение, 1984.
10. *Путилин, Ф. Н.* Химия для абитуриентов и школьников / Ф. Н. Путилин. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1997.
11. *Репетитор по химии* / под ред. А. С. Егорова. — Ростов н/Д : Феникс, 2013.
12. *Сборник конкурсных задач по химии с решениями* / под ред. М. А. Володиной. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1983.
13. *Степин, Б. Д.* Книга по химии для домашнего чтения / Б. Д. Степин, Л. Ю. Аликберова. — М. : Химия, 1994; 1995.
14. *Третьяков, Ю. Д.* Химия. Справочные материалы : учеб. пособие / Ю. Д. Третьяков, Н. Н. Олейников, Я. А. Кесслер [и др.] ; под ред. Ю. Д. Третьякова. — М. : Астрель, 2003.

15. *Фримантл, М.* Химия в действии. В 2 ч. / М. Фримантл. — М. : Мир, 1998.
16. Химия : пер. с нем. / В. Шретер [и др.]. — М. : Химия, 1989.
17. *Хомченко, Г. П.* Пособие по химии для поступающих в вузы / Г. П. Хомченко. — М. : Новая волна, 2014.

Новые издания по дисциплине «Химия» и смежным дисциплинам

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для СПО / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

2. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие для СПО / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

3. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : в 2 т. : учебник для СПО / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

4. *Зайцев, О. С.* Химия. Лабораторный практикум и сборник задач : учеб. пособие для СПО / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

5. *Мартынова, Т. В.* Химия : учебник и практикум для СПО / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

6. *Никольский, А. Б.* Химия : учебник и практикум для СПО / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

7. Общая и неорганическая химия для фармацевтов : учебник и практикум для СПО / В. В. Негребецкий [и др.] ; под общ. ред. В. В. Негребецкого, И. Ю. Белавина, В. П. Сергеевой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

8. Практикум по общей химии : учеб. пособие для СПО / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

9. *Росин, И. В.* Химия. Учебник и задачник : учеб. пособие для СПО / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

10. *Смарыгин, С. Н.* Неорганическая химия. Практикум : учеб.-практ. пособие для СПО / С. Н. Смарыгин, Н. Л. Багнавец, И. В. Дайдакова. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

11. *Стасть, Н. Ф.* Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для СПО / Н. Ф. Стасть. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

12. *Суворов, А. В.* Общая и неорганическая химия : в 2 т. : учебник для СПО / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

13. Химия : учебник для СПО / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

14. Химия. Задачник : учеб. пособие для СПО / Ю. А. Лебедев [и др.] ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: red@urait.ru

Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотечной системе «Юрайт»
biblio-online.ru

Учебное издание

**Олейников Николай Николаевич,
Муравьева Галина Петровна**

ХИМИЯ. АЛГОРИТМЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ И ТЕСТЫ

Учебное пособие для СПО

Формат 60×90^{1/16}.
Гарнитура «Petersburg». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 15,56.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru