

САМОУЧИТЕЛЬ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ



Самара

Самарский государственный технический университет

2011



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра общей и неорганической химии

САМОУЧИТЕЛЬ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Самара
Самарский государственный технический университет
2011

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 541 (075.8)

Самоучитель решения задач по общей химии: Учеб. пособие / Сост. *О.В. Лаврентьева, И.К. Гаркушин, И.Б. Костылева, Л.А. Шевцова.* – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2011. – 260 с.

ISBN 978-5-7964-1430-9

Рассмотрена методика решения химических задач в соответствии с программой высшей школы для студентов первого курса химических и нехимических специальностей. Каждая тема сопровождается примерами задач с решениями. Использование представленных методов решения позволяет решать проблему обучения и сдачи экзаменов по курсу общей и неорганической химии.

Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов СамГТУ первого курса как химических, так и нехимических специальностей, рекомендуется аспирантам и преподавателям вузов для организации учебного процесса и обучения студентов основным методам решения задач по общей и неорганической химии, для использования материала в лекциях и на практических занятиях.

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. В.П. Егунов,
канд. хим. наук С.Н. Яшкин

УДК 541 (075.8)

ISBN 978-5-7964-1430-9

© О.В. Лаврентьева, И.К. Гаркушин,
И.Б. Костылева, Л.А. Шевцова,
составление, 2010
© Самарский государственный
технический университет, 2010

ВВЕДЕНИЕ

Расчетные химические задачи являются обязательным элементом контрольных, домашних и экзаменационных заданий по курсу общей химии вузов, и их вклад в итоговую оценку знаний студентов очень высок.

Целью данного учебного пособия является обучение студентов самостоятельному решению задач по химии. Приведена подробная классификация типов задач, разнообразные примеры решения, в том числе как с использованием понятия «количество вещества», так и с применением пропорции, а также анализ типичных ошибок методического и расчетного характера, необходимая математическая информация. Последняя включена в пособие в связи с тем, что для многих студентов именно расчеты являются камнем преткновения при решении задач по химии.

Информация по математическим методам и сами методики решения задач приведены от самых простых, даже может быть примитивных, до сложных, в том числе по таким темам, как строение атома. Это позволяет рекомендовать пособие студентам как химических, так и нехимических специальностей.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В ТЕКСТЕ

Обозначение	Расшифровка	Единица СИ	Внесистемная единица
τ	Время	<i>с</i>	<i>мин, ч, сут, год</i>
η	Выход продукта реакции	%	
P	Давление	<i>Па</i>	<i>ат, мм рт. ст.</i>
ΔG	Изменение энергии Гиббса	<i>Дж/моль, кДж/моль</i>	<i>ккал/моль</i>
ΔH	Изменение энтальпии	<i>Дж/моль, кДж/моль</i>	<i>ккал/моль</i>
ΔS	Изменение энтропии	<i>Дж/(моль·К)</i>	<i>ккал/(моль·К)</i>
Q	Тепловой эффект	<i>Дж, кДж</i>	
Kat	Катализатор		
$n(\nu)$	Количество вещества	<i>моль</i>	<i>кмоль</i>
k	Коэффициент растворимости	<i>г/в 100 г воды</i>	
m	Масса	<i>г, кг</i>	<i>мг</i>
ω	Массовая доля		
χ	Молярная доля		
C	Молярная концентрация	<i>моль/м³</i>	<i>моль/л</i>
M	Молярная масса	<i>г/моль</i>	
V_m	Молярный объем	<i>м³/моль</i>	<i>л/моль</i>
<i>н.у.</i>	Нормальные условия	<i>t = 0°С, p = 101325Па</i>	
V	Объем	<i>м³</i>	<i>л (дм³), мл (см³)</i>
Ar	Относительная атомная масса		
Mr	Относительная молекулярная масса		
$D_{газ}$	Относительная плотность по газу		
ρ	Плотность	<i>кг/м³</i>	<i>для газов г/мл (г/см³), г/л</i>
\bar{v}	Скорость реакции	<i>моль/(л·с)</i>	
γ	Температурный коэффициент скорости реакции		
E^0, ϕ^0	Стандартный электродный потенциал	<i>В</i>	
h	Степень гидролиза		
α	Степень электролитической диссоциации		
Σ	Сумма		
t	Температура по шкале Цельсия	<i>°С</i>	
T	Термодинамическая температура	<i>К</i>	
R	Универсальная газовая постоянная	<i>Дж·К⁻¹·моль⁻¹</i>	

N_A	Число Авогадро	моль^{-1}	
-------	----------------	--------------------	--

1. ЭЛЕМЕНТЫ МАТЕМАТИКИ В ХИМИИ. МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ (СИ)

1.1. ПРОЦЕНТЫ

Процентом называется сотая часть числа. Например, запись 1% означает 0,01; 27% = 0,27; 100% = 1; 150% = 1,5. В химии в процентах обычно выражается массовая или объёмная доля компонентов в смеси, выход продуктов реакции, содержание примесей в образце и т.д.

Нахождение процента от числа. В этом случае данное число умножается на число процентов, результат делится на 100 (или запятая переносится на два знака влево).

Пример 1. При обработке водой 25 г смеси NaCl и CaCO₃ масса смеси уменьшилась на 10%. На сколько граммов уменьшилась масса смеси?

Решение. $\Delta m_{\text{см}} = \frac{25 \cdot 10\%}{100\%} = 2,5 \text{ г},$

или $\Delta m = 25 \cdot 0,1 = 2,5 \text{ г} (10\% = 0,1).$

Ответ: на 2,5 г.

Нахождение числа по данной величине указанного процента осуществляется так. Данная величина делится на число процентов, результат умножается на 100 (т.е. запятая переносится на два знака вправо).

Пример 2. Масса меди в ее смеси с железом составляет 25% от всей массы смеси и равна 40 г. Чему равна масса смеси?

Решение. $m_{\text{см}} = \frac{40 \cdot 100\%}{25\%} = 160 \text{ г},$ или $m_{\text{см}} = \frac{40}{0,25} = 160 \text{ г}.$

Ответ: 160 г.

Отметим, что в химических задачах действия с процентами удобнее проводить, выражая их в долях единицы (именно так мы и посту-

пали в двух предыдущих примерах, демонстрируя второй способ нахождения искомой величины).

Выражение одного числа в процентах другого. Если некоторая величина, например масса, имеет начальное (исходное) и конечное значения соответственно $m_{\text{исх}}$ и $m_{\text{кон}}$, получаем:

а) $m_{\text{кон}}$ от $m_{\text{исх}}$ составляет в процентах: $\frac{m_{\text{кон}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%$;

б) изменение массы в процентах от исходной равно:

$$\Delta m(\%) = \frac{m_{\text{кон}} - m_{\text{исх}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%. \quad (1.1)$$

Пример 3. При нагревании меди в токе кислорода ее масса возросла от 12 до 14 г. Определите: а) общее изменение массы меди в процентах от исходной; б) изменение массы меди в процентах от исходной.

Решение. а) $\frac{14}{12} \cdot 100\% = 116,7\%$; б) $\frac{14-12}{12} \cdot 100\% = 16,7\%$.

Ответ: а) 116,7%; б) 16,7%.

1.2. ОТНОШЕНИЯ, ПРОПОРЦИЯ, ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТЬ

Отношением называется частное от деления одного числа на другое. Два равных отношения образуют *пропорцию*:

$$a : b = c : d, \text{ или } \frac{a}{b} = \frac{c}{d}. \quad (1.2)$$

Для пропорции произведение средних членов (b и c) равно произведению крайних членов (a и d):

$$a \cdot d = b \cdot c, \quad (1.3)$$

что позволяет по трем известным членам пропорции находить четвертый неизвестный. Например, пусть в выражении (1.2) неизвестна величина c. Имеем

$$\frac{a}{b} = \frac{x}{d}, \text{ откуда } x = \frac{a \cdot d}{b}.$$

Составление подобных пропорций и определение величины x – сущность многих вычислений в химических задачах.

Характер пропорциональности (прямая или обратная) между двумя величинами a и b легко устанавливается по виду формулы, которая их связывает. Для прямо пропорциональной зависимости имеем

$$a = k \cdot b, \quad (1.4)$$

где k – некоторая постоянная величина.

Прямо пропорциональной зависимостью связаны между собой:

а) масса вещества m и его количество ν : $m = \nu \cdot M$,

где M – молярная масса, для данного вещества величина постоянная;

б) объем газа V и его количество: $V = \nu \cdot V_m$,

где V_m – молярный объем, для всех газов при данных условиях величина постоянная.

В случае обратно пропорциональной зависимости вид формулы другой:

$$a = \frac{k}{b}. \quad (1.5)$$

Обратно пропорциональной зависимостью связаны между собой:

а) количество вещества и его молярная масса: $\nu = \frac{m}{M}$ (поэтому

для ряда веществ с одинаковой массой количество является наибольшим для вещества с меньшей молярной массой);

б) объем раствора V и его плотность ρ : $V = \frac{m_p}{\rho}$, где m_p – масса

раствора.

Следующие два примера показывают, что наличие пропорциональных зависимостей в известной мере упрощает химические расчеты.

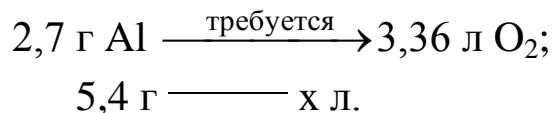
Пример 1. На окисление 2,7 г алюминия требуется 3,36 л кислорода. Какой объем кислорода (л) нужен для окисления 5,4 г алюминия?

Решение. Зависимость между массой Al и объемом O₂ прямо пропорциональна. Составляем пропорцию:

$$\frac{2,7}{5,4} = \frac{3,36}{x}; \quad x = \frac{5,4 \cdot 3,36}{2,7} = 6,72 \text{ л.}$$

Ответ: 6,72 л.

В химии распространено составление пропорции методом логических рассуждений. Например, на окисление:



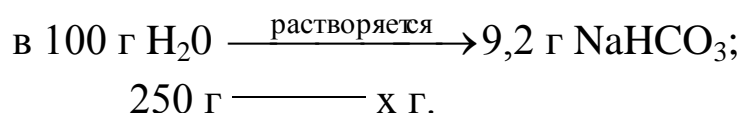
$$\text{Отсюда } x = \frac{5,4 \cdot 3,36}{2,7} = 6,72 \text{ л.}$$

Метод логических рассуждений хорошо подчеркивает химическую сущность задачи, и отказываться от него ни в коем случае нельзя.

Рассмотрим еще один пример прямо пропорциональной зависимости.

Пример 2. При 20 °С в 100 г воды растворяется 9,2 г гидрокарбоната натрия. Какая масса соли растворится при этой температуре в 250 г воды?

Решение. Очевидно, масса воды и масса вещества в насыщенном растворе связаны между собой прямо пропорциональной зависимостью. Составляем пропорцию:



$$\text{Отсюда } x = \frac{250 \cdot 9,2}{100} = 23 \text{ г.}$$

Ответ: 23 г.

Используя в расчетах пропорциональные зависимости, можно получить неправильный результат, если рассуждать «по трафарету».

Пример 3. На нейтрализацию соляной кислоты потребовалось 30 г раствора с массовой долей $\omega_1(\text{NaOH})$, равной 10%. Какая масса раствора с $\omega_2(\text{NaOH}) = 20\%$ потребуется для нейтрализации такого же количества соляной кислоты?

Решение. Составляем пропорцию:

$$10\% \text{ — } 30 \text{ г;}$$

20% — x г.

$$\text{Отсюда } x = \frac{20 \cdot 30}{10} = 60 \text{ г.}$$

Этот результат абсурден с химической точки зрения, так как не может более концентрированного раствора на нейтрализацию требоваться больше. Этот неверный результат получен при неправильной посылке в рассуждении, что масса раствора m_p и массовая доля ω вещества в нем прямо пропорциональны. На самом деле эта зависимость обратно пропорциональна: $m_p = \frac{m_B}{\omega}$ (m_B – масса растворенного вещества). Поэтому чем больше ω , тем меньше m_p , тем меньше раствора нужно для нейтрализации щелочи:

$$\frac{\omega_1(\text{NaOH})}{\omega_2(\text{NaOH})} = \frac{m_{p(2)}}{m_{p(1)}}.$$

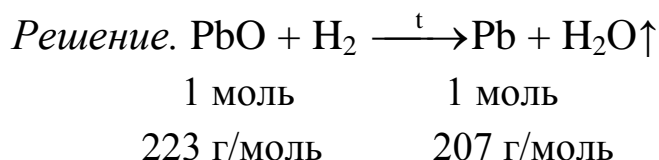
$$\text{Отсюда } m_{p(2)} = \frac{\omega_1(\text{NaOH}) \cdot m_{p(1)}}{\omega_2(\text{NaOH})} = \frac{10\% \cdot 30}{20\%} = 15 \text{ г.}$$

Ответ: 15 г.

1.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗНОСТИ МАСС (ОБЪЕМОВ) В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОПОРЦИИ

Предлагаемый подход позволяет упростить решение многих химических задач.

Пример 1. Оксид свинца (II) массой в 36,8 г нагрели в токе водорода. После прекращения нагревания масса непрореагировавшего оксида и полученного металла равна 36,0 г. Какая масса PbO не вступила в реакцию?



Уменьшение массы за счет реакции равно 0,8 г (36,8 – 36,0). Найдем массу PbO, которая вступила в реакцию. Если в реакцию вступит 223 г PbO, то получится 207 г Pb и масса уменьшится на 16 г (223 – 207). Следует пропорция:

223 г PbO – уменьшение массы на 16 г;

x г PbO – 0,8 г.

Отсюда $x=11,15$ г PbO.

Масса оксида, не вступившего в реакцию, равна 25,65 г (36,8 – 11,15).

Ответ: 25,65 г PbO.

Пример 2. Уравновешены два сосуда с растворами HCl и разбавленной H₂SO₄. В первый сосуд добавили 10 г карбоната кальция. Какую массу порошка цинка надо добавить во второй сосуд, чтобы сосуды снова уравновесились? Считать, что кислоты даны в избытке.

Решение. Способ 1.

Первый сосуд: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$.

Второй сосуд: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{ разб.} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$.

$M(\text{CaCO}_3) = 100$ г/моль; $M(\text{Zn}) = 65$ г/моль;

$M(\text{H}_2) = 2$ г/моль; $M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль.

Определим изменение массы первого сосуда. Найдем массу выделенного CO₂:

100 г CaCO₃ — 44 г CO₂;

10 г CaCO₃ — x .

Отсюда $x = 4,4$ г CO₂.

Масса первого сосуда после окончания реакции увеличилась на 5,6 г (10 – 4,4). Масса второго сосуда должна также увеличиться на 5,6 г. Рассмотрим связь между добавленной массой цинка, выделенным водородом и увеличением массы сосуда. Если добавить 65 г Zn (1 моль), то выделится 2 г H₂ (1 моль) и масса сосуда увеличится на 63 г (65 – 2). Следует пропорция:

65 г Zn — увеличение массы на 63 г;

x г — на 5,6 г.

Отсюда $x = 5,8$ г Zn.

Способ 2. Масса второго сосуда должна увеличиться на 5,6 г. Добавим во второй сосуд x г Zn. Выразим массу выделившегося водорода:

65 г Zn — 2 г H₂;

x г Zn — m г.

Отсюда $m = \frac{2x}{65}$.

Изменение массы второго сосуда равно $x - \frac{2x}{65}$.

Следовательно, $x - \frac{2x}{65} = 5,6$, откуда $x = 5,8$ г.

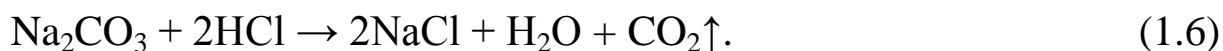
Ответ: 5,8 г.

1.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ ДВУХ УРАВНЕНИЙ ПЕРВОЙ СТЕПЕНИ ПРИ РЕШЕНИИ РАСЧЕТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Дана суммарная масса (объем) смеси двух веществ А и В. Имеется реагент С, который взаимодействует с А и В. В условии дается также или суммарная масса (объем) реагента С, или суммарная масса (объем) какого-либо продукта.

Пример 1. При обработке 9,6 г смеси карбоната и гидрокарбоната натрия избытком соляной кислоты выделилось 2,24 л газа (н.у.). Рассчитайте массу карбоната и гидрокарбоната в исходной смеси.

Решение. Способ 1.



$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль; $M(\text{NaHCO}_3) = 84$ г/моль.

Пусть масса Na_2CO_3 равна x г, масса NaHCO_3 равна y г ($x+y=9,5$). Найдем объемы CO_2 , которые выделяют x г Na_2CO_3 и y г NaHCO_3 при обработке кислотой.

По уравнению (1.6): 106 г Na_2CO_3 — 22,4 л CO_2 ;
 x г Na_2CO_3 — V_1 л. Отсюда $V_1 = 0,211x$.

По уравнению (1.7): 84 г NaHCO_3 — 22,4 л CO_2 ;
 y г NaHCO_3 — V_2 л. Отсюда $V_2 = 0,267y$.

По условию суммарный объем газа равен 2,24 л. Следовательно, можно составить систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 9,5 \\ 0,211x + 0,267y = 2,24 \end{cases} \quad \text{отсюда} \quad \begin{cases} x = 5,3 \text{ г} \\ y = 4,2 \text{ г} \end{cases}$$

Способ 2. Пусть в смеси x моль Na_2CO_3 и y моль NaHCO_3 . Выразим массы солей через количество вещества:

$$m = \nu \cdot M, \quad m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106x; \quad m(\text{NaHCO}_3) = 84y.$$

По условию: $106x + 84y = 9,6$. Найдем количество вещества полученного газа: $v(\text{CO}_2) = \frac{V}{V_M} = \frac{2,24}{22,4} = 0,1$ моль.

По уравнению (1.6): 1 моль Na_2CO_3 выделяет 1 моль CO_2 , следовательно,

x моль Na_2CO_3 — x моль CO_2 .

По уравнению (1.7): 1 моль NaHCO_3 выделяет 1 моль CO_2 , следовательно, y моль NaHCO_3 — y моль CO_2 .

Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} 106x + 84y = 9,6 \\ x + y = 0,1 \end{cases}, \quad \text{откуда} \quad \begin{cases} x = 0,05 \text{ моль} \\ y = 0,05 \text{ моль} \end{cases}$$

Таким образом, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ моль} = 5,3 \text{ г}$;

$m(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ моль} = 4,2 \text{ г}$.

Ответ: 5,3 г Na_2CO_3 ; 4,2 г NaHCO_3 .

2. ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

Взаимосвязь качественных и количественных показателей химического явления устанавливается определением числовых значений физических величин. Общепринятые (международные, СИ) обозначения, употребляемые в химии, величины и единицы их измерения приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Десятичные приставки к названиям единиц

Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение	Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение
10^{12}	тера	т	10^{-1}	деци	д
10^9	гига	Г	10^{-2}	санتي	с
10^6	мега	М	10^{-3}	милли	м
10^3	кило	к	10^{-6}	микро	мк
10^2	гекто	г	10^{-9}	нано	н
10^1	дека	да	10^{-12}	пико	п

На практике, однако, массу иногда удобнее выражать не в килограммах (кг), а в граммах (г), объем не в кубических метрах (м^3), а в литрах (л) или миллилитрах (мл). В таких случаях используют десятичные кратные или дольные единицы, которые образуются путем присоединения приставок, представленных в таблице, к наименованиям основных единиц.

Масса:

$$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г}; 1 \text{ т} = 10^3 \text{ кг}; 1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг}; 1 \text{ кг} = 10^{-3} \text{ т}.$$

Объем:

$$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3 = 10^6 \text{ мл};$$

$$1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3 = 10^3 \text{ см}^3 = 10^3 \text{ мл};$$

$$1 \text{ см}^3 = 1 \text{ мл} = 10^{-3} \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ л} = 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Таким образом, чтобы массу, выраженную в килограммах, представить в граммах, нужно умножить ее на 1000 (умножить на 10^3):

$$3 \text{ кг} = 3 \cdot 10^3 \text{ г} = 3000 \text{ г}.$$

Наоборот, чтобы массу, выраженную в граммах, представить в килограммах, нужно разделить ее на 1000 (умножить на 10^{-3}):

$$5000 \text{ г} = \frac{5000}{1000} = 5 \text{ кг}, \text{ или } 5000 \text{ г} = 5000 \cdot 10^{-3} = 5 \text{ кг}.$$

Аналогично:

$$2,5 \text{ л} = 2,5 \cdot 1000 = 2500 \text{ мл};$$

$$4000 \text{ мл} = 4000 \cdot 10^{-3} = 4 \text{ л}.$$

Давление:

$$1 \text{ Па} = 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ атм} = 7,50 \cdot 10^3 (750) \text{ мм рт. ст.};$$

$$1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 101,3 \text{ кПа} = 7,6 \cdot 10^2 \text{ мм рт. ст.};$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ Па} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ атм}.$$

Температура:

$$1 \text{ град} = 1 \text{ }^\circ\text{С} = 1 \text{ К};$$

$$0 \text{ }^\circ\text{С} = 273 \text{ К};$$

$$t \text{ }^\circ\text{С} = T - 273 \text{ или } T = t \text{ }^\circ\text{С} + 273.$$

В дальнейшем в настоящем пособии использовались следующие значения физических постоянных:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1};$$

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$V_m = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ммоль} = 22,4 \text{ л/моль};$$

$$p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.};$$

$$T_0 = 273 \text{ К},$$

где R – универсальная газовая постоянная; V_m – молярный объем газа при нормальных условиях (н.у.); P_0 – давление для нормальных условий; T_0 – температура для нормальных условий.

Задачи для самостоятельного решения

1. При нагревании магния в токе кислорода его первоначальная масса, равная 24 г, увеличилась на 1/3. Чему стала равна масса магния после нагревания?

2. При обработке хлором 16,20 г смеси железа и меди ее масса увеличилась на 140%. Чему стала равна масса смеси после нагревания?

3. Масса цинка в его смеси с железом составляет 30% и равна 4,5 г. Чему равна масса всей смеси?

4. Указанные значения величин в одних единицах переведите в другие:

- | | |
|----------------------|---------------------------------|
| а) 0,525 л = ... мл; | е) 2,5 т = ... кг; |
| б) 1,5 л = ... мл; | ж) 1,11 т = ... г; |
| в) 2,3 кг = ... г; | з) 1,3 м ³ = ... мл; |
| г) 3,4 г = ... мг; | и) 33 °С = ... К; |
| д) 85 мл = ... л; | к) 298 К = ... °С. |

3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЛИЧИНАМИ

3.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Абсолютная (физическая) масса атома элемента (m_a) или молекулы вещества (m_M) – масса атома или молекулы, выраженная в единицах массы: г, кг и т.д. Например: $m_a(\text{C}) = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г;

$m_M(\text{HCl}) = 6,06 \cdot 10^{-26}$ кг (абсолютная масса может выражаться и в атомных единицах массы).

Атомная единица массы (постоянная атомной массы) – 1/12 часть массы атома изотопа углерода с массовым числом 12; обозначается m_u (или сокращенно а.е.м.):

$$m_u = \frac{1}{12} m_a({}^{12}_6\text{C}) = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Относительная атомная масса элемента A_r – безразмерная величина, равная отношению средневзвешенной массы атома при его природном изотопном составе к m_u :

$$A_r = \frac{m_a}{m_u} = \frac{m_a}{1/12 \cdot m_a({}^{12}_6\text{C})}. \quad (3.1)$$

Точные значения A_r приведены в Периодической системе; в химических расчетах значения A_r обычно округляются до целых, кроме $A_r(\text{Cl}) = 35,5$.

Выражение (3.1) позволяет по значению A_r рассчитать абсолютную массу атома элемента (для изотопно-смешанных элементов определяется средняя абсолютная масса атома).

Пример 1. Рассчитайте массу атома фтора (г).

Решение. Из выражения (3.1) следует, что $m_a = A_r \cdot m_u$.

Следовательно, $m_a(\text{F}) = A_r(\text{F}) \cdot m_u = 19 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 3,154 \cdot 10^{-23}$ г.

Ответ: $3,154 \cdot 10^{-23}$ г.

Легко показать, что отношение масс атомов элементов равно отношению значений их A_r :

$$m_a(1) = A_r(1) \cdot m_u;$$

$$m_a(2) = A_r(2) \cdot m_u;$$

$$\frac{m_a(1)}{m_a(2)} = \frac{A_r(1) \cdot m_u}{A_r(2) \cdot m_u} = \frac{A_r(1)}{A_r(2)}. \quad (3.2)$$

Пример 2. Во сколько раз масса атома натрия больше массы атома гелия?

Решение. Используя формулу (3.2), находим

$$\frac{m_a(\text{Na})}{m_a(\text{He})} = \frac{A_r(\text{Na})}{A_r(\text{He})} = \frac{23}{4} = 5,75.$$

Ответ: в 5,75 раз.

Относительная молекулярная масса вещества M_r – безразмерная величина, равная отношению массы молекулы к m_u :

$$M_r = \frac{m_M}{m_u} = \frac{m_M}{1/12 \cdot m_a({}^{12}_6\text{C})}. \quad (3.3)$$

Практически значения M_r находятся по формуле вещества суммированием A_r элементов, входящих в его состав, с учетом чисел атомов элементов в формуле.

Пример 3. Найдите значение M_r для ортофосфорной кислоты.

Решение.

$$M_r(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3A_r(\text{H}) + 1A_r(\text{P}) + 4A_r(\text{O}) = 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 98.$$

Ответ: 98.

Для сложных веществ немолекулярного (атомного или ионного) строения вместо понятия M_r рекомендуется использовать понятие «относительная формульная масса $M_{f,r}$ ». В случае таких веществ говорят не о молекулах (таковых нет), а об «условных молекулах» или «формульных единицах» (ФЕ). Например, формульными единицами оксида кремния (IV) (вещество атомного строения) или гидроксида калия (вещество ионного строения) являются соответственно SiO_2 и KOH . В настоящей книге, как это принято в большинстве пособий, понятие M_r используется и для веществ немолекулярного строения.

Соотношение (3.4) позволяет рассчитать абсолютную массу молекулы (точнее, среднюю массу молекулы, поскольку большинство элементов являются изотопно-смешанными).

$$M_M = M_r \cdot m_u. \quad (3.4)$$

Пример 4. Определите массу (кг) молекулы воды.

Решение. Используя соотношение (3.4), получаем

$$m_M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 29,88 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 2,988 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Ответ: $2,988 \cdot 10^{-26}$ кг.

Очевидно, что отношение масс молекул различных веществ равно отношению их относительных молекулярных масс:

$$\frac{m_M(1)}{m_M(2)} = \frac{M_r(1)}{M_r(2)}. \quad (3.5)$$

Количество вещества (химическое количество) – физическая величина, пропорциональная числу формульных единиц этого вещества. Обозначается буквами n или ν (читается как «ню»). Под элементарными объектами понимаются атомы, молекулы, электроны, а также любые условные части молекулы или формульной единицы (например, ионы SO_4^{2-} в Na_2SO_4 или OH^- в KOH).

Единицей количества вещества в СИ является моль.

Моль – это количество вещества, содержащее $6,02 \cdot 10^{23}$ его структурных единиц. Постоянная, численное значение которой равно $6,02 \cdot 10^{23}$, называется *постоянной Авогадро*:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Единица числителя в постоянной Авогадро не указывается, поскольку в общем случае структурными единицами могут быть самые разнообразные частицы. Например, если речь идет о веществе атомного строения, то в 1 моле этого вещества содержится атомов:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23};$$

для веществ молекулярного строения $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ – число молекул, содержащееся в одном моле.

Количество вещества можно рассчитать несколькими независимыми способами:

$$\nu = \frac{m}{M}; \quad (3.6)$$

$$\nu = \frac{N}{N_A}; \quad (3.7)$$

$$v = \frac{V}{V_m}, \quad (3.8)$$

где m – масса вещества; V – объем вещества; V_m – молярный объем вещества; N – число структурных единиц в порции вещества; M – молярная масса вещества, г/моль.

Формулы (3.6)-(3.8) можно использовать для веществ в любом агрегатном состоянии, но в химических расчетах выражение (3.8) обычно применяется в случае газов. При нормальных условиях по следствию из закона Авогадро $V_m = 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}$.

Пример 5. Какое количество воды содержит $12,04 \cdot 10^{24}$ ее молекул?

Решение. Задача решается несколькими способами.

Способ 1. Используя (3.7), получаем

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{N(\text{H}_2\text{O})}{N_A} = \frac{12,04 \cdot 10^{24} \text{ молекул}}{6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{молекул}}{\text{моль}}} = 20 \text{ моль.}$$

Способ 2. Задачу можно решить и методом пропорции:

1 моль H_2O $\xrightarrow{\text{содержит}}$ $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул,

x моль $\xrightarrow{\quad}$ $12,04 \cdot 10^{24}$ молекул.

$$\text{Отсюда } x = \frac{12,04 \cdot 10^{24} \text{ молекул} \cdot 1 \text{ моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул}} = 20 \text{ моль.}$$

Ответ: 20 моль.

Пример 6. Какое количество вещества молекулярного азота содержится в 5,6 л (н.у.) его?

Решение. Задача решается несколькими способами.

Способ 1. Используя формулу (3.8), находим

$$v(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V_m} = \frac{5,6 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,25 \text{ моль.}$$

Способ 2. Решаем задачу методом пропорции:

22,4 л N_2 $\xrightarrow{\text{составляет}}$ 1 моль N_2 ,

5,6 л — х.

$$\text{Отсюда } x = \frac{5,6 \text{ л} \cdot 1 \text{ моль}}{22,4 \text{ л}} = 0,25 \text{ моль.}$$

Ответ: 0,25 моль.

Молярная масса M – масса одного моля вещества, равная отношению массы вещества m к его количеству ν :

$$M = \frac{m}{\nu}. \quad (3.9)$$

Если $\nu = 1$, то $M = m$, поэтому можно сказать, что молярная масса численно равна массе 1 моля вещества (именно численно, поскольку M и m имеют разные единицы измерения).

Для химических расчетов важно, что численное значение M совпадает со значением:

а) A_r для простых веществ атомного строения, например:

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad M(\text{H}) = 1 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

$$A_r(\text{Cu}) = 64; \quad M(\text{Cu}) = 64 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 3,154 \cdot 10^{-23};$$

б) M_r для сложных веществ молекулярного, ионного или атомного строения:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18; \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль};$$

$$M_r(\text{KOH}) = 56; \quad M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль};$$

$$M_r(\text{SiO}_2) = 60; \quad M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ г/моль}.$$

Пример 7. Рассчитайте, какое количество вещества содержит образец NaCl массой 5,85 г.

Решение. Задача решается несколькими способами. Находим:

$$M_r(\text{NaCl}) = 23 + 35,5 = 58,5;$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 58,5 \text{ г/моль}.$$

Способ 1. Используя формулу (3.6), получаем

$$\nu(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{5,85 \text{ г}}{58,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,1 \text{ моль.}$$

Способ 2. Решаем задачу методом пропорции:

1 моль NaCl $\xrightarrow{\text{имеет массу}}$ 58,5 г,

x моль $\xrightarrow{\quad}$ 5,85 г.

$$\text{Отсюда } x = \frac{5,85 \text{ г} \cdot 1 \text{ моль}}{58,5 \text{ г}} = 0,1 \text{ моль.}$$

Ответ: 0,1 моль.

По следствию из закона Авогадро 1 моль вещества содержит число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$) его структурных единиц. Таким образом, молярную массу вещества можно найти, если известна масса одного его атома или молекулы:

$$M = m_a \cdot N_a; \quad (3.10)$$

$$M = m_M \cdot N_a. \quad (3.11)$$

Пример 8. Масса молекулы вещества равна $7,304 \cdot 10^{-23}$ г. Чему равна молярная масса вещества?

Решение. Задача решается несколькими способами.

Способ 1. Используя формулу (3.10), находим

$$M = 7,304 \cdot 10^{-23} \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} = 44 \text{ г/моль.}$$

Способ 2. Решаем задачу методом пропорции:

1 молекула $\xrightarrow{\text{имеет массу}}$ $7,304 \cdot 10^{-23}$ г;

$6,02 \cdot 10^{23}$ молекул $\xrightarrow{\quad}$ x г.

$$\text{Отсюда } x = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \cdot 7,304 \cdot 10^{-23} \text{ г}}{1 \text{ молекула}} = 44 \text{ г.}$$

Итак, масса 1 моль вещества составляет

$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{44 \text{ г}}{1 \text{ моль}} = 44 \text{ г/моль.}$$

Выражения (3.10) и (3.11) позволяют по-другому находить массу одной структурной единицы:

$$m_a(m_M) = \frac{M}{N_A}. \quad (3.12)$$

Пример 9. Найдите массу (г) одной молекулы кислорода.

Решение. Задача решается несколькими способами.

Способ 1. Находим молярную массу кислорода и используем формулу (3.12):

$$M_r(O_2) = 32, \quad M(O_2) = 32 \text{ г/моль};$$

$$m_M(O_2) = \frac{M(O_2)}{N_A} = \frac{32 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ г/моль}} = 5,316 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

Способ 2. Решаем пример методом пропорции:

$$6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \xrightarrow{\text{имеет массу}} 32 \text{ г};$$

$$1 \text{ молекула} \text{ ————— } x \text{ г}.$$

$$\text{Отсюда } x = \frac{32 \text{ г} \cdot 1 \text{ молекула}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекула}} = 5,316 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

$$\text{Ответ: } 5,316 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

Выражения (3.6)-(3.8) позволяют по двум известным величинам легко находить третью, неизвестную:

$$M = v \cdot M; \quad N = v \cdot N_A; \quad V = v \cdot V_m.$$

Кроме того, число структурных единиц N легко рассчитать, если известна масса вещества и масса одной его структурной единицы:

$$N = \frac{m}{m_a(m_M)}. \quad (3.13)$$

Например, если известна масса молекулы состава A_x , то число атомов в молекуле (x) находится по формуле

$$x = \frac{m_M(A_x)}{m_a(A)}. \quad (3.14)$$

Пример 10. Масса молекулы серы равна $4,25 \cdot 10^{-22}$ г. Сколько атомов серы входит в состав молекулы?

Решение. Задача решается несколькими способами.

Способ 1. Молекула серы имеет состав S_x . Имеем

$$x = \frac{m_M(S_x)}{m_a(S)} = \frac{4,25 \cdot 10^{-22} \text{ г}}{A_r(S) \cdot m_u \text{ г}} = \frac{4,25 \cdot 10^{-22} \text{ г}}{32 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = 8.$$

Способ 2. Находим $M_r(S_x)$, например по формуле (3.10):

$$M(S_x) = m_M(S_x) \cdot N_A = 4,25 \cdot 10^{-22} \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} = 255,8 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, $M_r(S_x) = 255,8$.

$$\text{Так как } M_r(S_x) = x \cdot A_r(S), \text{ получим } x = \frac{M_r(S_x)}{A_r(S)} = \frac{255,8}{32} = 8.$$

Ответ: 8 атомов.

Выражения (3.6)-(3.8) можно попарно комбинировать между собой, что позволяет получать обобщенные формулы для определения неизвестной величины:

$$\frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}; \quad (3.15)$$

$$\frac{m}{M} = \frac{V}{V_m}; \quad (3.16)$$

$$\frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m}. \quad (3.17)$$

Пример 11. Определите число молекул в 7,2 л (н.у.) оксида углерода (IV).

Решение. Задача решается несколькими способами.

Способ 1. Задачу можно решить, найдя вначале $v(\text{CO}_2)$ ($v = V / V_m$), а затем и число молекул CO_2 ($N = v \cdot N_A$). Удобнее, однако, воспользоваться формулой (3.17):

$$\frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m}, \text{ откуда } N = \frac{V \cdot N_A}{V_m}.$$

Имеем

$$N(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2) \cdot N_A}{V_m} = \frac{7,2 \text{ л} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,935 \cdot 10^{23}$$

молекул.

Способ 2. Используем метод пропорции:

22,4 л CO₂ $\xrightarrow{\text{содержит}}$ 6,02 · 10²³ молекул;
5,6 л $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$ х.

Отсюда $x = \frac{5,6 \text{ л} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул}}{22,4 \text{ л}} = 1,935 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$

Ответ: 1,935 · 10²³ молекул.

Масса вещества в жидком агрегатном состоянии (вода, растворы) находится как произведение объема V на плотность ρ :

$$M = V \cdot \rho. \quad (3.18)$$

Для жидкой воды плотность мало зависит от температуры, так что можно считать:

$$\rho(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} = 1 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{л}}.$$

Дальше приводятся другие примеры решения задач по этой теме с указанием только одного варианта решения.

Пример 12. Рассчитайте объем, занимаемый 2,0 кг озона при нормальных условиях.

Решение. Молярная масса озона $M(\text{O}_3) = 48 \text{ г/моль.}$

Масса озона $m(\text{O}_3) = 2 \text{ кг} = 2000 \text{ г.}$

Используем выражение (3.16), которое связывает между собой массу газа и его объем:

$$\frac{m}{M} = \frac{V}{V_m}; \quad V = \frac{m \cdot V_m}{M} = \frac{2000 \cdot 22,4}{48} = 933,3 \text{ л.}$$

Ответ: 933,3 л.

Пример 13. Для воды при температуре +4 °С и давлении 1,012 · 10⁵ Па найдите: 1) массу воды объемом 1,5 л; 2) объем воды массой 5,4 г; 3) число молекул в 0,5 л воды; 4) объем, занимаемый 1,6 · 10²⁴ молекулами воды.

Решение. При указанных условиях вода является жидкостью;

1) переводим объем воды в миллилитры (мл) и находим массу воды, используя формулу (3.18):

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \cdot 1000 = 1500 \text{ мл,}$$

$$m = V \cdot \rho = 1500_{\text{мл}} \cdot 1 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 1500 \text{г};$$

2) из формулы (3.15) следует $V = \frac{m}{\rho} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5,4 \text{г}}{1 \frac{\text{г}}{\text{мл}}} = 5,4 \text{мл};$

3) находим массу 0,5 л воды: $m = V \cdot \rho = 0,5 \cdot 1000 \cdot 1 = 500 \text{г};$

используя формулу (3.15), получаем:

$$\frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}, \quad N = \frac{m \cdot N_A}{M} = \frac{500 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{18} = 1,67 \cdot 10^{25} \text{ молекул};$$

4) находим массу воды, используя формулу (3.15):

$$\frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}, \quad m = \frac{M \cdot N}{N_A} = \frac{18 \cdot 1,6 \cdot 10^{24}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 47,8 \text{ г}.$$

Из формулы (3.15) следует: $V = \frac{m}{\rho} = \frac{47,8 \text{г}}{1 \frac{\text{г}}{\text{мл}}} = 47,8 \text{мл}.$

Ответ: 1) 1500 г; 2) 5,4 мл; 3) $1,67 \cdot 10^{25}$ молекул; 4) 47,8 мл.

Пример 14. Некоторое газообразное вещество объемом 5,0 л (н.у.) имеет массу 9,82 г. Рассчитайте молярную массу вещества.

Решение. Используя формулу (3.16), находим

$$M = \frac{m \cdot V_m}{V} = \frac{9,82 \cdot 22,4}{5,0} = 44 \text{ г/моль}.$$

Ответ: 44 г/моль.

Пример 15. Найдите массу $5,4 \cdot 10^{23}$ молекул аммиака.

Решение. Используем формулу (3.15) и, учитывая, что $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль}$, получаем:

$$m = \frac{M \cdot N}{N_A} = \frac{17 \cdot 5,4 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 15,2 \text{ г}.$$

Ответ: 15,2 г.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите массу (г): а) атома Na; в) молекулы озона O_3 ; б) иона Ca^{2+} ; г) иона SO_4^{2-} .

2. Рассчитайте, какое число молекул содержат: а) 1,25 моль N_2 ; в) 4,48 л (н.у.) CO_2 ; б) 3,2 кг SO_2 ; г) 4,12 г H_2SO_4 .

3. Определите, какое количество вещества (моль) содержат: а) $7,2 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 ; в) 4,18 л (н.у.) O_3 ; б) 3,16 кг H_2O ; г) 4,66 г $BaSO_4$.

4. Рассчитайте массу (г): а) 4,2 моль CO; в) 3,24 л (н.у.) He; б) $1,12 \cdot 10^{21}$ молекул Br_2 ; г) $0,48 \cdot 10^{23}$ молекул P_2O_5 .

5. Определите, какой объем (л) (н.у.) занимают: а) $5,24 \cdot 10^{21}$ молекул N_2 ; в) 3,14 г N_2 ; б) 22 г He; г) $1,24 \cdot 10^{26}$ молекул O_2 .

6. Определите молярные массы (г/моль) веществ, если: а) масса молекулы вещества равна $4,65 \cdot 10^{-23}$ г; б) масса пяти молекул вещества равна $3,987 \cdot 10^{-22}$ г; в) 4,56 л (н.у.) вещества имеют массу, равную 8,957 г; г) вещество количеством 0,14 моль имеет массу, равную 13,72 г.

7. Масса молекулы фосфора при некоторых условиях равна $1,03 \cdot 10^{-22}$ г. Сколько атомов фосфора входит в состав его молекулы при этих условиях?

8. Для воды при температуре $+4^\circ C$ и давлении 760 мм рт. ст. найдите: а) массу ее объемом 0,5 л (г); б) объем воды массой 10,2 г (мл); в) число молекул в 360 мл ее; г) объем, занимаемый $3,12 \cdot 10^{25}$ ее молекулами (л).

9. Какова масса (г) оксида углерода (IV), занимающего такой же объем, как и следующие вещества: а) 48 г SO_2 ; в) 4,2 г H_2O (пар) (н.у.); б) $1,25 \cdot 10^{22}$ молекул N_2 ; г) $116 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O (н.у.)?

10. В каком объеме N_2 (л) при н.у. содержится столько же молекул, что и в объеме следующих веществ: а) 40,5 г SO_3 ; в) 1,2 моль HNO_3 ; б) 3,82 л (н.у.) O_3 ; г) 6,82 г (н.у.) H_2O (н.у.)?

Ответы: 1. а) $3,818 \cdot 10^{23}$ г; б) $6,64 \cdot 10^{-23}$ г; в) $7,968 \cdot 10^{-23}$ г; г) $1,594 \cdot 10^{-23}$ г. 2. а) $7,53 \cdot 10^{23}$; б) $3,01 \cdot 10^{25}$; в) $1,20 \cdot 10^{23}$; г) $2,53 \cdot 10^{22}$. 3. а) $1,20 \cdot 10^{-8}$ моль; б) $1,76 \cdot 10^2$ моль; в) $1,87 \cdot 10^{-1}$ моль; г) $2 \cdot 10^{-2}$ моль. 4. а) 117,6 г; б) 0,298 г; в) 0,579 г; г) $1,13 \cdot 10^4$ г. 5. а) 0,195 л; б) 123,2 л; в) 2,51 л; г) $4,614 \cdot 10^3$ л. 6. а) 28 г/моль; б) 48 г/моль; в) 44 г/моль; г) 98 г/моль. 7. 2 атома. 8. а) 500 г; б) 10,2 мл; в) $1,204 \cdot 10^{25}$; г) 0,933 л. 9. а) 33 г; б) 0,914 г; в) 10,3 г; г) 0,681 г. 10. а) 11,34 л; б) 3,82 л; в) 26,88 л; 8,49 л.

3.2. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ГАЗОВ

Для расчета *относительных плотностей* газов используется второе следствие из закона Авогадро, согласно которому 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л (молярный объем $V_M = 22,4$ л). Отсюда плотность газа равна:

$$\rho(\text{газа}) = \frac{M(\text{газа})}{V_M}. \quad (3.19)$$

Возьмем два газа – X и Y – и обозначим их плотности и молярные массы соответственно $\rho(X)$, $M(X)$ и $\rho(Y)$, $M(Y)$. Тогда плотности этих газов составляют:

$$\rho(X) = \frac{M(X)}{V_M}; \quad \rho(Y) = \frac{M(Y)}{V_M}. \quad (3.20)$$

Отношение плотностей этих газов $\frac{\rho(X)}{\rho(Y)}$ называется *относительной плотностью газа X по газу Y* и обозначается $D_Y(X)$:

$$D_Y(X) = \frac{\rho(X)}{\rho(Y)} = \frac{M(X) \cdot V_M}{V_M \cdot M(Y)} = \frac{M(X)}{M(Y)}.$$

Таким образом, относительная плотность одного газа по другому газу равна отношению их молярных или относительных молекулярных масс (так как M и M_r численно равны):

$$D_Y(X) = \frac{M(X)}{M(Y)} = \frac{M_r(X)}{M_r(Y)}. \quad (3.21)$$

Например, относительная плотность любого газа X по водороду равна:

$$D_{H_2}(X) = \frac{M_r(X)}{M_r(H_2)} = \frac{M_r(X)}{2};$$

$$\text{по воздуху: } D_{\text{возд.}}(X) = \frac{M_r(X)}{M_r(\text{возд.})} = \frac{M_r(X)}{29}.$$

Относительные плотности газов – величины безразмерные.

Исходя из значения D можно определять молекулярные (молярные) массы неизвестных газов по водороду или по воздуху:

$$M_r(X) = 2 \cdot D_{H_2}(X);$$

$$M_r(X) = 29 \cdot D_{\text{возд.}}(X).$$

Пример 1. Чему равна относительная плотность углекислого газа CO_2 : а) по водороду; б) по воздуху?

Решение. а) $D_{H_2}(CO_2) = \frac{M_r(CO_2)}{M_r(H_2)} = \frac{44}{2} = 22;$

б) $D_{\text{возд.}}(CO_2) = \frac{M_r(CO_2)}{M_r(\text{возд.})} = \frac{44}{29} \approx 1,5.$

Ответ: а) 22; б) 1,5.

Пример 2. Относительная плотность по водороду газовой смеси, состоящей из гелия и кислорода, равна 12,5. Определите объем гелия (н.у.) в смеси массой 10 г.

Решение. 1) определим молярную массу газовой смеси:

$$M(\Gamma) = D_{H_2} \cdot M(H_2) = 12,5 \cdot 2 = 25 \text{ г/моль};$$

2) рассчитаем число молей в смеси: $\nu(\Gamma) = \frac{m(\Gamma)}{M(\Gamma)} = \frac{10}{25} = 0,4 \text{ моль};$

3) выразим массу кислорода: $m(O_2) = 10 - m(He);$

4) выразим число молей гелия и кислорода:

$$\nu(He) = \frac{m(He)}{M(He)} = \frac{m(He)}{4}; \quad \nu(O_2) = \frac{m(O_2)}{M(O_2)} = \frac{10 - m(He)}{32};$$

5) число молей смеси равно сумме числа молей гелия и кислорода и составляет 0,4 моль ($\nu(He) + \nu(O_2) = 0,4 \text{ моль}$);

6) в последнее уравнение подставляем значение числа молей гелия и кислорода:

$$\frac{m(He)}{4} + \frac{10 - m(He)}{32} = 0,4.$$

Решая уравнение, получаем: $m(He) = 0,4 \text{ г};$

7) находим число молей гелия: $\nu(He) = \frac{m(He)}{M(He)} = \frac{0,4}{4} = 0,1 \text{ моль};$

8) определяем объем гелия при н.у.:

$$V(\text{He}) = \nu(\text{He}) \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,1 \cdot 22,4 = 2,24 \text{ л.}$$

Ответ: 2,24 л.

3.3. ОБЪЕДИНЕННЫЙ ГАЗОВЫЙ ЗАКОН

В расчетах, связанных с газами, часто приходится переходить от данных условий к нормальным, или наоборот. При этом удобно пользоваться *уравнением объединенного газового закона*, выведенным французским ученым Клапейроном и носящим его имя:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0}, \quad (3.22)$$

где P – давление, V – объем, T – абсолютная температура; индекс «0» указывает на нормальные условия.

Из уравнения (3.22) можно рассчитать значение V_0 (объем газа при н.у.), если измерен объем газа V при некоторых других условиях:

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot T}.$$

Пример 1. При температуре 127 °С (400 К) и давлении 3 атм. некоторая масса газа занимает объем 1 л. Приведите этот объем к нормальным условиям.

Решение. Используя универсальное газовое уравнение, получаем:

$$V_{\text{н}} = \frac{3 \text{ атм} \cdot 1 \text{ л} \cdot 273 \text{ К}}{1 \text{ атм} \cdot 400 \text{ К}} = 2,05 \text{ л.}$$

Соотношение между давлением газа P , его объемом V , количеством вещества (газа) ν и температурой T описывается *уравнением Клапейрона – Менделеева* (уравнение состояния идеального газа):

$$P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \quad \text{или} \quad P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T,$$

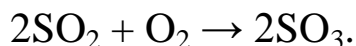
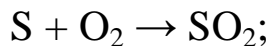
где m – масса газа, M – его молярная масса, R – универсальная газовая постоянная.

3.4. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ ВЕЩЕСТВ

Согласно закону сохранения массы масса продуктов реакции будет равна массе исходных веществ.

Пример 1. Определить массу продуктов реакции, если известно, что в реакцию вступили 32 г серы и 40 г кислорода.

Решение. Записываем уравнения реакции:



Таким образом, при взаимодействии серы и кислорода могут образоваться как SO_2 , так и SO_3 или их смесь.

В условии задачи сказано, что в реакцию вступило 32 г серы и 40 г кислорода. Следовательно,

$$m(\text{продуктов реакции}) = m(S) + m(O_2);$$

$$m(\text{продуктов реакции}) = 32 + 40 = 72 \text{ г.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите массу продуктов реакции, если известно, что в реакцию вступило 6 г углерода и 12 г кислорода.

2. При взаимодействии 5,6 г железа с серой образовалось 10 г сульфида железа. Определите массу серы, вступившей в реакцию.

3. При сплавлении натрия массой 46 г с серой получили смесь персульфидов массой 98 г. Определите массу серы, вступившей в реакцию.

4. Образец мела массой 10 г прокалили. В результате прокаливания выделился оксид углерода (IV) объемом 1,12 л. Определите массу остатка.

Ответы: 1. 18 г. 2. 4,4 г. 3. 52 г. 4. 7,8 г.

4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РАСЧЕТЫ СОСТАВА СМЕСЕЙ

4.1. МАССОВАЯ ДОЛЯ

Массовая доля вещества – это отношение массы компонента (или данного вещества) в системе к массе всей системы. Массовая доля вещества может быть выражена в долях от единицы или в процентах:

$$\omega(v - v_a) = m(v - v_a) / m(\text{системы}) \cdot 100\% .$$

Пример 1. Определите массовую долю хлорида калия (в %) в образце, состоящем из KCl и NaCl в соотношении 1:4 (мас.).

Решение. Для расчетов примем образец смеси количеством вещества 1 моль;

1) рассчитываем количества хлоридов калия и натрия в образце, учитывая, что

$$v(\text{KCl}) : v(\text{NaCl}) = 1 : 4 ;$$

$$v(\text{KCl}) = \frac{1}{5} v(\text{образца}) ; v(\text{KCl}) = \frac{1}{5} \cdot 1 = 0,2 \text{ моль} ;$$

$$v(\text{NaCl}) = \frac{4}{5} v(\text{образца}) ; v(\text{NaCl}) = \frac{4}{5} \cdot 1 = 0,8 \text{ моль} ;$$

2) определяем массы хлоридов в образце:

$$m(\text{KCl}) = v(\text{KCl}) \cdot M(\text{KCl}) ; \quad m(\text{KCl}) = 0,2 \cdot 74,5 = 14,9 \text{ г} ;$$

$$m(\text{NaCl}) = v(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) ; \quad m(\text{NaCl}) = 0,8 \cdot 58,5 = 46,8 \text{ г} ;$$

3) вычисляем массу образца:

$$m(\text{образец}) = m(\text{KCl}) + m(\text{NaCl}) ;$$

$$m(\text{образец}) = 14,9 + 46,8 = 61,7 \text{ г} = 61,7 \cdot 10^{-23} ;$$

4) находим массовую долю хлорида калия:

$$\omega(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{m(\text{образца})} \cdot 100\% ; \quad \omega(\text{KCl}) = \frac{14,9}{61,7} \cdot 100\% = 24\% .$$

Пример 2. В состав минерального удобрения аммофоса входят дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (массовая доля 85%), гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (8%) и примеси, которые не содержат азот. Определите массовую долю азота в аммофосе и количество вещества атомарного азота в удобрении массой 200 кг.

Решение. 1) определяем массы и количества веществ дигидрофосфата аммония и гидрофосфата аммония в аммофосе:

$$m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = m(\text{аммофос}) \cdot \omega(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) ;$$

$$m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 200 \cdot 0,85 = 170 \text{ кг} ;$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = m(\text{аммофос}) \cdot \omega((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) ;$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 200 \cdot 0,08 = 16 \text{ кг} .$$

Количество веществ:

$$n(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = \frac{m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)}{M(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)};$$

$$n(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = \frac{170}{115} = 1,48 \text{ кмоль};$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)}{M((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)};$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = \frac{16}{132} = 0,12 \text{ кмоль}.$$

2) из формулы дигидрофосфата аммония следует:

$$n_1(\text{N}) = n(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4); \quad n_1(\text{N}) = 1,48 \text{ кмоль};$$

3) из формулы гидрофосфата аммония следует:

$$n_2(\text{N}) = 2n((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4); \quad n_2(\text{N}) = 2 \cdot 0,12 \text{ кмоль} = 0,24 \text{ кмоль};$$

4) общее количество вещества атомного азота в аммофосе массой 200 кг составляет:

$$n(\text{N}) = n_1(\text{N}) + n_2(\text{N}); \quad n(\text{N}) = 1,48 + 0,24 = 1,72 \text{ кмоль};$$

5) находим массу азота:

$$m(\text{N}) = n(\text{N}) \cdot M(\text{N}); \quad m(\text{N}) = 1,72 \cdot 14 \text{ г} = 24,1 \text{ г};$$

6) определяем массовую долю азота в аммофосе:

$$\omega(\text{N}) = \frac{m(\text{N})}{m(\text{аммофос})}; \quad \omega(\text{N}) = \frac{24,1}{200} = 0,12, \text{ или } 12\%.$$

4.2. ОБЪЕМНАЯ ДОЛЯ

Объемная доля вещества – это отношение объема вещества в системе к объему всей системы. Объемная доля вещества может быть выражена в долях от единицы или в процентах:

$$\varphi(\text{в} - \text{ва}) = \frac{V(\text{в} - \text{ва})}{V(\text{системы})}; \quad \varphi(\text{в} - \text{ва}) = \frac{V(\text{в} - \text{ва})}{V(\text{системы})} \cdot 100\%. \quad (4.1)$$

Пример 1. Определите объемную долю кислорода (в процентах) в газовой смеси, состоящей из 7 г азота и 16 г кислорода.

Решение. 1) вычисляем количества азота и кислорода:

$$\nu(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{7}{28} = 0,25 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{16}{32} = 0,5 \text{ моль};$$

2) определяем их объемы при н.у.:

$$V(\text{N}_2) = \nu(\text{N}_2) \cdot V_M = 0,25 \cdot 22,4 = 5,6 \text{ л};$$

$$V(\text{O}_2) = \nu(\text{O}_2) \cdot V_M = 0,5 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л};$$

3) объем смеси равен сумме объемов азота и кислорода:

$$V(\text{смеси}) = V(\text{N}_2) + V(\text{O}_2) = 5,6 + 11,2 = 16,8 \text{ л};$$

4) находим объемную долю кислорода:

$$\varphi(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V(\text{смеси})} \cdot 100\% = \frac{11,2}{16,8} \cdot 100\% = 66,7\%.$$

Ответ: 66,7 %.

Пример 2. Плотность газовой смеси, состоящей из гелия и ксенона, при н.у. равна 3 г/л. Определите объемную долю гелия (%) в смеси.

Решение. Для расчета примем образец смеси количеством вещества 1 моль. Тогда при н.у. объем образца равен 22,4 л.

1) находим массу образца смеси газов:

$$m(\Gamma) = \rho(\Gamma) \cdot V(\Gamma) = 3 \cdot 22,4 = 67,2 \text{ г};$$

2) обозначим количество гелия в образце смеси x , тогда количество ксенона в смеси будет равно $(1-x)$. Выразим массы гелия и ксенона в образце:

$$m(\text{He}) = \nu(\text{He}) \cdot M(\text{He}) = x \cdot 4 = 4x;$$

$$m(\text{Xe}) = \nu(\text{Xe}) \cdot M(\text{Xe}) = (1-x) \cdot 131 = 131(1-x);$$

3) масса 1 моль исходной смеси равна сумме масс гелия и ксенона, что составляет 67,2 г:

$$m(\text{He}) + m(\text{Xe}) = 67,2 \text{ г или } 4x + 131(1-x) = 67,2;$$

отсюда $x = 0,5$ моль;

4) определим объем гелия: $V(\text{He}) = \nu(\text{He}) \cdot V_M = 0,5 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л};$

5) рассчитаем объемную долю гелия в смеси:

$$\varphi(\text{He}) = \frac{V(\text{He})}{V(\text{смеси})} \cdot 100\% = \frac{11,2}{22,4} \cdot 100\% = 50\%.$$

Ответ: 50 %.

Пример 3. Имеется газовая смесь, массовые доли газов в которой равны (%): водорода – 35, азота – 65. Определите объемные доли газов в смеси.

Решение. 1) для расчетов выбираем массу газовой смеси, равную 100 г, т.е. $m = 100$ г. Тогда массы и количества веществ молекулярных водорода и азота соответственно равны:

$$m(\text{H}_2) = m \cdot \omega(\text{H}_2) = 100 \cdot 0,35 = 35 \text{ г};$$

$$m(\text{N}_2) = m \cdot \omega(\text{N}_2) = 100 \cdot 0,65 = 65 \text{ г};$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{35}{2} = 17,5 \text{ моль};$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{65}{28} = 2,32 \text{ моль};$$

2) объемы газов составят:

$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_M = 17,5 V_M;$$

$$V(\text{N}_2) = n(\text{N}_2) \cdot V_M = 2,32 V_M;$$

3) если газы не вступали в химическое взаимодействие, то объем газовой смеси будет равен сумме объемов газов:

$$V(\text{H}_2) + V(\text{N}_2) = 17,5 V_M + 2,32 V_M = 19,82 V_M \text{ л};$$

4) определим объемные доли газов:

$$\varphi(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V} = \frac{V_M \cdot 17,5}{V_M \cdot 19,82} = 0,883 \text{ или } 88,3\%;$$

$$\varphi(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V} = \frac{V_M \cdot 2,32}{V_M \cdot 19,82} = 0,117 \text{ или } 11,7\%.$$

Ответ: $\varphi(\text{H}_2) = 88,3 \%$; $\varphi(\text{N}_2) = 11,7 \%$.

5. РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ ФОРМУЛАМ. МАССОВЫЕ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОТНОШЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЕЩЕСТВЕ

Химическая формула – условная запись, выражающая качественный и количественный составы химических элементов в веществе с помощью химических знаков элементов и индексов. Химическая формула характеризует:

- 1 молекулу вещества;
- 1 моль вещества;
- качественный состав вещества;
- количественный состав вещества.

Формула вещества позволяет найти в нем:

- численное отношение атомов элементов;
- количественное (моль) отношение атомов элементов;
- массовые доли элементов;
- массовые отношения элементов.

Например, для азотной кислоты (химическая формула HNO_3) имеем:

- численное отношение атомов $\text{N(H)} : \text{N(N)} : \text{N(O)} = 1:1:3$;
- количественное отношение атомов элементов
 $\nu(\text{H}) : \nu(\text{N}) : \nu(\text{O}) = 1 \text{ моль} : 1 \text{ моль} : 3 \text{ моль} = 1 : 1 : 3$.

Таким образом, для сложного вещества $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ численное отношение атомов элементов равно их количественному отношению:

$$\text{N(A)} : \text{N(B)} : \text{N(C)} = x : y : z = \nu(\text{A}) : \nu(\text{B}) : \nu(\text{C}).$$

Химическая формула позволяет определять массовые отношения элементов в веществе. Для вещества $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$:

$$m(\text{A}) = \nu(\text{A}) \cdot M(\text{A}) = x \cdot M(\text{A});$$

$$m(\text{B}) = \nu(\text{B}) \cdot M(\text{B}) = y \cdot M(\text{B});$$

$$m(\text{C}) = \nu(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = z \cdot M(\text{C});$$

$$M(\text{A}) : M(\text{B}) : M(\text{C}) = x \cdot M(\text{A}) : y \cdot M(\text{B}) : z \cdot M(\text{C}).$$

Пример 1. Рассчитайте, в каком массовом отношении соединяются натрий и кислород в соединении Na_2O .

Решение. 1) определим массу (в относительных единицах массы) двух атомов натрия:

$$m(\text{Na}) = 2 \cdot A_r(\text{Na}) = 2 \cdot 23 = 46;$$

масса одного атома кислорода в относительных единицах массы равна:

$$m(\text{O}) = 1 \cdot A_r(\text{O}) = 1 \cdot 16 = 16;$$

2) отношение масс натрия и кислорода, в котором они соединяются в веществе Na_2O , составляет:

$$m(\text{Na}) : m(\text{O}) = 46 : 16 = 23 : 8 = 2,875.$$

Массовая доля элемента в веществе $\omega(\text{Э})$ – это безразмерная величина, равная отношению массы элемента $m(\text{Э})$ к массе вещества $m_{\text{в}}$ в данном образце:

$$\omega(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э})}{m_{\text{в}}}. \quad (5.1)$$

Для расчета удобно принять количество вещества 1 моль. Тогда выражение (5.1) преобразуется к виду:

$$w(\text{Э}) = \frac{\nu(\text{Э}) \cdot M(\text{Э})}{M_{\text{в}}}, \quad (5.2)$$

где $\nu(\text{Э})$ – количество вещества элемента в 1 моль вещества; $M(\text{Э})$ – молярная масса элемента; $M_{\text{в}}$ – молярная масса вещества.

Выражение (5.2) для $\omega(\text{Э})$ можно записать и для значений $A_r(\text{Э})$ и M_r вещества:

$$\omega(\text{Э}) = \frac{A_r(\text{Э}) \cdot N(\text{Э})}{M_r}, \quad (5.3)$$

где $N(\text{Э})$ – число атомов элемента в формуле вещества.

Значения $\omega(\text{Э})$ могут выражаться как в долях единицы, так и в процентах. Очевидно, сумма массовых долей всех элементов в веществе равна 1 или 100%.

Если известна массовая доля элемента в веществе, то его массу в некоторой порции вещества находят по формуле:

$$m(\text{Э}) = \omega(\text{Э}) \cdot m_{\text{в}}. \quad (5.4)$$

Пример 2. Рассчитайте массовые доли всех элементов в дигидрофосфате калия.

Решение. Формула дигидрофосфата калия – KH_2PO_4 , $M_r(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136$. Используем выражение (5.3) и находим:

$$\omega(\text{K}) = \frac{A_r(\text{K}) \cdot N(\text{K})}{M_r} = \frac{39 \cdot 1}{136} = 0,287 \text{ (28,7\%);}$$

$$\omega(\text{H}) = \frac{A_r(\text{H}) \cdot N(\text{H})}{M_r} = \frac{1 \cdot 2}{136} = 0,015 \text{ (1,5\%);}$$

$$\omega(\text{P}) = \frac{A_r(\text{P}) \cdot N(\text{P})}{M_r} = \frac{31 \cdot 1}{136} = 0,228 \text{ (22,8\%);}$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{A_r(\text{O}) \cdot N(\text{O})}{M_r} = \frac{16 \cdot 4}{136} = 0,471 \text{ (47,1\%).}$$

Ответ: 28,7% К; 1,5% Н; 22,8% Р; 47,1% О.

Химическая формула позволяет рассчитать массовые доли определенных комбинаций атомов элементов в сложном веществе:

$$\omega_{\text{комб}} = \frac{M_r(\text{комб.}) \cdot N(\text{комб.})}{M_r}, \quad (5.5)$$

где $N(\text{комб.})$ – число данных комбинаций элементов в формуле вещества; $M_r(\text{комб.})$ – относительная молекулярная масса комбинаций элементов.

Например, для кристаллогидрата вещества В состава $\text{В} \cdot N(\text{H}_2\text{O})$ массовая доля воды находится по формуле:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{N(\text{H}_2\text{O}) \cdot M_r(\text{H}_2\text{O})}{M_r[\text{В} \cdot N(\text{H}_2\text{O})]}.$$

Пример 3. Рассчитайте массовую долю воды в кристаллогидрате $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Находим

$$M_r(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = A_r(\text{K}) + A_r(\text{Al}) + 2A_r(\text{S}) + 8A_r(\text{O}) + 12M_r(\text{H}_2\text{O}) = 474;$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{N(\text{H}_2\text{O}) \cdot M_r(\text{H}_2\text{O})}{M_r[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]} = \frac{12 \cdot 18}{474} = 0,456.$$

Ответ: 0,456.

Пример 4. В какой массе карбоната кальция CaCO_3 содержится 96 г кислорода?

Решение. Задача решается несколькими способами.

Способ 1. Расчет ведем по количеству вещества. Из формулы карбоната кальция CaCO_3 следует, что

$$\nu(\text{CaCO}_3) : \nu(\text{O}) = 1 : 3, \text{ отсюда}$$

$$\frac{\nu(\text{CaCO}_3)}{\nu(\text{O})} = \frac{1}{3},$$

$$\text{отсюда } \nu(\text{CaCO}_3) = \frac{1}{3} \nu(\text{O}) = \frac{1}{3} \cdot \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{1}{3} \cdot \frac{96}{16} = 2 \text{ моль.}$$

Способ 2. Расчет ведем по массам вещества. Из формулы вещества видно, что 1 моль (100 г) CaCO_3 содержит 3 моль 48 г атомарного кислорода (O). Составляем пропорцию:

$$100 \text{ г CaCO}_3 \xrightarrow{\text{содержит}} 48 \text{ г O};$$

$$X \text{ г} \quad \text{-----} \quad 96 \text{ г.} \quad \text{Отсюда } x = \frac{96 \cdot 100}{48} = 200 \text{ г.}$$

Способ 3. Расчет ведем по массовым долям элементов. В карбонате кальция CaCO_3 массовая доля кислорода:

$$\omega(\text{O}) = \frac{3 \cdot 16}{100} = 0,48.$$

$$\text{Используя формулу (5.4), находим: } m_{\text{в}} = \frac{m(\text{Э})}{\omega(\text{Э})} = \frac{96}{0,48} = 200 \text{ г.}$$

Ответ: 200 г.

Пример 5. Определите массу CaBr_2 , в которой содержится такое же количество вещества атомов Br, как и количество иода в 9,96 г KI.

Решение. Находим количество вещества иодида калия:

$$\nu(\text{KI}) = \frac{m}{M} = \frac{9,96}{166} = 0,06 \text{ моль.}$$

Из формулы вещества KI следует: $\nu(I) : \nu(KI) = 0,06$ моль.

Следовательно, CaBr_2 также содержит 0,06 моль Br. Находим $\nu(\text{CaBr}_2)$, отвечающее такому количеству брома:

$$\nu(\text{CaBr}_2) : \nu(\text{Br}) = 1 : 2;$$

$$\nu(\text{CaBr}_2) = \frac{1}{2} \nu(\text{Br}) = \frac{0,06}{2} = 0,03 \text{ моль};$$

$$\text{тогда } m(\text{CaBr}_2) = \nu(\text{CaBr}_2) \cdot M(\text{CaBr}_2) = 0,03 \cdot 200 = 6 \text{ г.}$$

Ответ: 6 г.

Пример 6. Массовая доля Fe_3O_4 в железной руде равна 85%. Рассчитайте массовую долю железа в руде.

Решение. 1) пусть масса руды равна 100 г. Тогда

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 100 \cdot 0,85 = 85 \text{ г};$$

2) найдем массу железа, содержащегося в 85 г Fe_3O_4 . Из формулы магнетита следует, что в 1 моль (232 г) Fe_3O_4 содержится 3 моль (168 г) Fe. Составим пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} 232 \text{ г } \text{Fe}_3\text{O}_4 & \xrightarrow{\text{содержит}} & 168 \text{ г Fe}; \\ 85 \text{ г} & \text{—————} & x. \end{array} \quad \text{Отсюда } x \approx 62 \text{ г};$$

3) найдем массовую долю железа в руде:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{руды})} = \frac{62}{100} = 0,62.$$

Ответ: 0,62.

Пример 7. Массовая доля азота в смеси KNO_3 и NH_4NO_3 равна 24%. Какова массовая доля калия в этой смеси?

Решение. 1) находим $M(\text{KNO}_3) = 101$ г/моль;

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80 \text{ г/моль.}$$

Пусть имеется 100 г смеси солей, содержащих ν_1 моль KNO_3 и ν_2 моль NH_4NO_3 , т.е.

$$101\nu_1 + 80\nu_2 = 100;$$

2) масса азота в этой смеси составляет $m(\text{N}) = 100 \cdot 0,24 = 24$ г

и она равна сумме масс азота в KNO_3 и NH_4NO_3 . В составе KNO_3 количество (моль) N равно количеству соли, т.к. в состав 1 моль KNO_3 входит 1 моль N. Следовательно, в KNO_3

$$m(\text{N})_1 = 14\nu_1.$$

В составе NH_4NO_3 количество N равно $2\nu_2$ моль, т.к. в 1 моль NH_4NO_3 содержится 2 моль N, следовательно, в NH_4NO_3

$$m(\text{N})_2 = 14 \cdot 2\nu_2;$$

3) общая масса азота равна 24 г, т.е. $14\nu_1 + 28\nu_2 = 24$.

Решая систему уравнений

$$\begin{cases} 101\nu_1 + 80\nu_2 = 100; \\ 14\nu_1 + 28\nu_2 = 24, \end{cases} \text{ получим } \nu_1 = 0,524 \text{ моль; } \nu_2 = 0,595 \text{ моль;}$$

4) найдем массу калия в смеси. Калий входит в состав только одной соли – KNO_3 , причем

$$\nu(\text{K}) + \nu(\text{KNO}_3) = 0,524 \text{ моль;}$$

$$m(\text{K}) = \nu(\text{K}) \cdot M(\text{K}) = 0,524 \cdot 39 = 20,4 \text{ г;}$$

$$\omega(\text{K}) = \frac{m(\text{K})}{m_{\text{см}}} = \frac{20,4}{100} = 0,204 \text{ (20,4\%).}$$

Ответ: 20,4%.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте массовые доли всех элементов (%) в веществах:

а) SO_2 ; б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; в) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; г) $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

2. Рассчитайте массу (г) вещества: а) H_2SO_4 ; б) HNO_3 ; в) NaHCO_3 ; г) CH_4 , если масса водорода в них равна 2,8 г.

3. Определите массу (г): а) железа в 330 г Fe_3O_4 ; б) серы в 2,8 г Na_2SO_4 ; в) фосфора в 3,1 г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; г) азота в 4,7 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

4. Рассчитайте массовую долю кристаллизационной воды в веществах: а) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; г) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5. Найдите объемы (л, н.у.), содержащие 0,64 г водорода:

а) HNO_3 ; б) H_2S ; в) CH_4 ; г) HCl .

6. Массовые доли FeS_2 и FeS в их смеси равны соответственно 25 и 75%. Чему равна массовая доля серы в этой смеси?

7. Во сколько раз в земной коре атомов кислорода больше, чем атомов кремния, если массовые доли кислорода и кремния равны соответственно 0,470 и 0,295?

8. Массовые доли Fe_3O_4 и SiO_2 в железной руде равны соответственно 0,8 и 0,1. Какова массовая доля кислорода в руде?

9. Найдите массовую долю Cr в смеси K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в которой массовая доля калия равна 39%.

10. Массовая доля H_2O в смеси $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна 41,59%. Чему равна массовая доля $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в смеси?

11. Во сколько раз в земной коре число атомов железа больше числа атомов магния, если массовые доли Fe и Mg равны соответственно 5,1 и 2,1%?

12. Какой должна быть масса (г) Ag_2S , чтобы из него изготовить 1 кг сплава с массовой долей серебра 70%?

13. Какую массу железа (кг) можно получить из 5 кг смеси FeO и Fe_2O_3 , если массовые доли оксидов равны соответственно 40 и 60%?

Ответы: 1. а) 50% S и 50% O; б) 34% Cu; 14,9% N; 51,1% O; в) 20,1% Fe; 11,5% S; 5,0% H; 63,4% O; г) 6% Al; 3,1% N; 6,2% H; 14,1% S; 70,6% O. 2. а) 137,2 г; б) 176,4 г; в) 235,2 г; г) 11,2 г. 3. а) 239 г; б) 0,63 г; в) 0,62 г; г) 0,82 г. 4. а) 45,3%; б) 22,3%; в) 48,6%; г) 14,8%. 5. а) 4,78 л; б) 7,17 л; в) 3,58 л; г) 14,34 л. 6. 40,6%. 7. В 2,28 раза. 8. 27,4%. 9. 30%. 10. 40%. 11. В 1,4 раза. 12. 804 г. 13. 3,66 кг.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА И ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА

Если химическая формула вещества позволяет найти массовые доли или массы отдельных элементов в нем, то, напротив, зная массы или массовые доли элементов, можно решить обратную задачу – установить формулу вещества или химический элемент.

Чтобы вывести формулу вещества, необходимо, очевидно, найти соотношение целых чисел атомов (или целочисленное отношение количества вещества) элементов в нем. При этом такое наименьшее соотношение отвечает простейшей (эмпирической) формуле. Например, для следующего ряда соотношений между атомами N и O: 1:2, 2:4,

3:6 наименьшим является первое, поэтому простейшая формула вещества NO_2 (а не N_2O_4 или N_3O_6).

В задачах на определение простейшей формулы обычно даны массовые доли элементов в веществе, а значение M_r вещества не указано. Числа атомов элементов в таком случае можно выразить из формулы (5.3). Имеем

$$N(\text{Э}) = \frac{\omega(\text{Э}) \cdot M_r}{A_r(\text{Э})}. \quad (6.1)$$

Для вещества состава $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ получаем

$$x = \frac{\omega(\text{A}) \cdot M_r}{A_r(\text{A})}; \quad y = \frac{\omega(\text{B}) \cdot M_r}{A_r(\text{B})}; \quad z = \frac{\omega(\text{C}) \cdot M_r}{A_r(\text{C})}.$$

Тогда отношение чисел атомов А, В и С составляет:

$$x : y : z = \frac{\omega(\text{A}) \cdot M_r}{A_r(\text{A})} : \frac{\omega(\text{B}) \cdot M_r}{A_r(\text{B})} : \frac{\omega(\text{C}) \cdot M_r}{A_r(\text{C})}.$$

В этом выражении M_r является константой, сокращая на которую получаем:

$$x : y : z = \frac{\omega(\text{A})}{A_r(\text{A})} : \frac{\omega(\text{B})}{A_r(\text{B})} : \frac{\omega(\text{C})}{A_r(\text{C})}. \quad (6.2)$$

Подобное соотношение можно использовать и в тех случаях, когда известны массовые доли комбинаций элементов в веществе. Например, для формулы вещества

$$(\text{AB})_x(\text{CD})_y \text{ имеем } x : y = \frac{\omega(\text{AB})}{M_r(\text{AB})} : \frac{\omega(\text{CD})}{M_r(\text{CD})}. \quad (6.3)$$

Пример 1. Массовая доля безводной соли в кристаллогидрате фосфата цинка равна 84,2%. Установите формулу кристаллогидрата.

Решение. Формулу кристаллогидрата (Кг) представим в виде $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Необходимо установить число молекул воды (х) в составе одной формульной единицы Кг. Составляем выражение для массовой доли безводной соли в Кг:

$$\omega(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{M_r(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2)}{M_r(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})};$$

$$M_r(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) = 385;$$

$$M_r(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) + x \cdot M_r(\text{H}_2\text{O}) = 385 + 18x.$$

$$\text{Получаем } 0,842 = \frac{345}{345 + 18x} \Rightarrow x \approx 4,$$

отсюда формула $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В задачах на определение простейшей формулы вещества по массовым долям (массам) элементов процедура приведения дробных отношений чисел атомов (количества вещества) неизбежна и часто приводит к неправильным результатам.

Пример 2. Определите простейшую формулу вещества, в котором массовые доли углерода, водорода и кислорода соответственно равны (%) 68,85; 4,92; 26,23.

Решение. Представив формулу вещества как $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, имеем:

$$x : y : z = \frac{\omega(\text{C})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{A_r(\text{H})} : \frac{\omega(\text{O})}{A_r(\text{O})} = \frac{68,85}{12} : \frac{4,92}{1} : \frac{26,23}{16} = 5,745 : 4,92 : 1,64.$$

Уже на этой стадии часто допускается ошибка, поскольку многие округляют данные числа и получают: $x : y : z = 6 : 5 : 2$. Это неверно; такие округления допустимы, если отличия чисел от целых невелики (обычно во втором знаке после запятой).

Для получения правильного результата делим полученные отношения чисел на наименьшее из них, т.е. на 1,64:

$$5,745 : 4,92 : 1,64 = \frac{5,745}{1,64} : \frac{4,92}{1,64} : \frac{1,64}{1,64} = 3,5 : 3 : 1.$$

Ни в коем случае нельзя, как это часто делают, округлять 3,5 до 4 (или 3). Необходимо удвоить все числа данного отношения:

$$x : y : z = 7 : 6 : 2.$$

Простейшая формула вещества: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.

Ответ: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.

Встречаются еще более сложные случаи приведения дробного отношения чисел атомов к отношению целых чисел. Например, определяя простейшую формулу углеводорода C_xH_y , вы получили:

$$x : y = 0,175 : 0,4 = \frac{0,175}{0,175} : \frac{0,4}{0,175} = 1 : 2,2857.$$

Следует учесть, что частное $0,4/0,175$ взято с очень высокой точностью (2,2857, а не 2,3 или 2,0).

Для получения правильного результата надо найти такое число, при умножении которого на 2,2857 получится целое число. Методом подбора находим 7.

$$x : y = 1 : 2,2857 = 1 \cdot 7 : 2,2857 \cdot 7 = 7 : 16 \text{ (C}_7\text{H}_{16}\text{)}.$$

Иногда в задачах такого типа даны не массовые доли элементов, а их массы или массовые отношения. В этих случаях метод решения аналогичен.

Пример 3. В оксиде серы масса серы и кислорода относятся как 2 : 3. Определите простейшую формулу оксида серы.

Решение. Формула оксида S_xO_y . Можно предположить любые массы S и O с отношением 2 : 3 (2 г и 3 г, 4 г и 6 г, 20 г и 30 г и т.д.). Пусть $m(S) = 20\text{г}$, а $m(O) = 30\text{г}$, тогда:

$$x : y = v(S) : v(O) = \frac{20}{32} : \frac{30}{16} = 0,625 : 1,875 = \frac{0,625}{0,625} : \frac{1,875}{0,625} = 1 : 3.$$

Ответ: SO_3 .

Распространены задачи, в которых массы элементов в веществе не указаны и их нужно найти по данным условиям задачи.

Пример 4. При взаимодействии 6,2 г фосфора с кислородом получено 14,2 г его оксида. Найдите простейшую формулу оксида фосфора.

Решение. Формула оксида: P_xO_y . Для решения задачи необходимо найти массу кислорода в оксиде. Поскольку

$$m(P_xO_y) = m(P) + m(O),$$

$$\text{имеем } m(O) = m(P_xO_y) - m(P) = 14,2 - 6,2 = 8\text{г}.$$

$$\text{Тогда } x : y = v(P) : v(O) = \frac{6,2}{31} : \frac{8,0}{16} = 0,2 : 0,5 = 2 : 5.$$

Ответ: P_2O_5 .

Очень часто задачи такого типа содержат сведения о массах вещества.

Пример 5. Установите формулу соединения, при сгорании 2,4 г которого в кислороде было получено 1,44 г воды, 896 мл (н.у.) углекислого газа и 0,896 л (н.у.) азота (простейшая формула совпадает с истинной).

Решение. На основании качественного состава продуктов сгорания вещества делаем вывод, что в вещество определенно входят элементы H(H₂O), C(CO₂), N(N₂). Возможно, но не обязательно, в состав вещества входит кислород, поскольку он содержится в воде и углекислом газе. Однако заранее не ясно, входит ли в состав этих продуктов кислород вещества, или же это только кислород, затраченный на сжигание. Отметим, что подобная проблема всегда возникает относительно элемента, в простом веществе которого происходит сгорание (например, если вещество сгорает в токе хлора, возникает проблема относительно вхождения в состав вещества элемента хлора).

Общий план решения таких задач состоит в следующем. По массам продуктов сгорания находят массы и количества (моль) определенно входящих в состав вещества элементов (в данном случае это С, Н и N). Проверяют наличие в веществе кислорода. Очевидно, масса кислорода будет равна разности между массой всего вещества (в данном случае 2,40 г) и массами входящих в его состав элементов (С, Н и N):

$$m(\text{O}) = m_{\text{в}} - m(\text{C}) - m(\text{N}) - m(\text{H}).$$

Если $m(\text{O}) \neq 0$, находят $\nu(\text{O})$ и далее поступают обычным образом. Массы и количества (моль) элементов в веществе можно вычислять по-разному:

1) находим $m(\text{C})$ и $\nu(\text{C})$.

$$\text{Вариант 1. } \nu(\text{C}) = \nu(\text{CO}_2) = \frac{0,896}{22,4} = 0,04 \text{ моль};$$

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

Вариант 2. Составим пропорцию:

$$22,4 \text{ л CO}_2 \xrightarrow{\text{содержит}} 12 \text{ г C};$$

$$896 \text{ л} \quad \text{—————} \quad \text{х г.} \quad \text{Отсюда } x = \frac{12 \cdot 0,96}{22,4} = 0,48 \text{ г.}$$

$$v(\text{C}) = \frac{0,48}{12} = 0,04 \text{ моль};$$

2) находим $m(\text{H})$ и $v(\text{H})$.

$$\text{Вариант 1. } v(\text{H}) = 2 \cdot v(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot \frac{1,44}{18} = 0,16 \text{ моль};$$

$$m(\text{H}) = v(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 0,16 \cdot 1 = 0,16 \text{ г.}$$

Вариант 2. Составим пропорцию



$$1,44 \text{ г} \quad \text{---} \quad \text{х г.}$$

$$\text{Отсюда } x = 2 \cdot \frac{1,44}{18} = 0,16 \text{ г.}$$

$$v(\text{H}) = \frac{0,16}{1} = 0,16 \text{ моль};$$

3) находим $m(\text{N})$ и $v(\text{N})$.

$$v(\text{N}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{0,896}{22,4} = 0,04 \text{ моль};$$

$$v(\text{N}) = 2 \cdot v(\text{N}_2) = 0,08 \text{ моль};$$

$$m(\text{N}) = 0,08 \cdot 14 = 1,12 \text{ г.}$$

Обратите внимание, что при расчетах по количеству вещества $v(\text{H}) = 2 \cdot v(\text{H}_2\text{O})$ и $v(\text{N}) = 2 \cdot v(\text{N}_2)$;

4) проверяем наличие в веществе кислорода:

$$m(\text{O}) = 2,40 - 0,48 - 0,16 - 1,12 = 0,64 \text{ г.}$$

Таким образом, в состав вещества входит и кислород; его количество равно $0,64/16 = 0,04$ моль. Представив формулу вещества в виде $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k$, получим

$$x : y : z : k = v(\text{C}) : v(\text{H}) : v(\text{O}) : v(\text{N}) = 0,04 : 0,16 : 0,04 : 0,08 = 1 : 4 : 1 : 2.$$

Формула вещества: CH_4ON_2 , что может соответствовать карбамиду $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Ответ: $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Рассмотрим пример решения задач, в которых указаны только количества вещества (моль) или только объемы исходных веществ и продуктов сгорания.

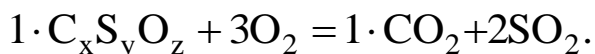
Пример 6. На сжигание 1 л вещества потребовалось 3 л кислорода, при этом получено 1 л оксида углерода (IV) и 2 л оксида серы (IV). Установите формулу вещества (простейшая формула совпадает с истинной).

Решение. Из формулы $V = \nu \cdot V_M$ следует, что в случае газов отношение их количеств (моль) равно отношению объемов:

$$V_1 = \nu_1 \cdot V_M; \quad V_2 = \nu_2 \cdot V_M,$$

$$\text{отсюда } \frac{V_1}{V_2} = \frac{\nu_1 \cdot V_M}{\nu_2 \cdot V_M} = \frac{\nu_1}{\nu_2}.$$

Поэтому в подобных задачах в качестве стехиометрических коэффициентов перед формулами веществ можно использовать величины объемов. Записав формулу вещества как $C_xS_yO_z$, имеем:



Поступаем так, как в предыдущем примере:

$$1 \cdot x = 1, \quad x = 1;$$

$$1 \cdot y = 2, \quad y = 2;$$

$$1 \cdot z + 6 = 1 \cdot 2 + 2 \cdot 4;$$

$$z = 0.$$

Формула вещества: CS_2 .

Ответ: CS_2 .

К подобным задачам можно отнести и такие, в которых требуется определить природу только одного входящего в состав вещества, элемента.

Пример 7. Оксид элемента имеет состав $\text{Э}O_2$, а массовая доля кислорода в нем равна 50%. Установите элемент.

Решение. Пусть формула вещества $\text{Э}O_2$, где Э – искомый элемент.

Используем выражение (5.5) для определения массовой доли элемента в веществе. Для кислорода в составе $\text{Э}O_2$ имеем:

$$\omega(O) = \frac{N(O) \cdot A_r(O)}{M_r(\text{Э}O_2)}.$$

Так как $M_r(\text{Э}O_2) = A_r(\text{Э}) + 2A_r(O) = A_r(\text{Э}) + 32$, получаем

$$0,5 = \frac{2 \cdot 16}{32 + A_r(\text{Э})}$$

Отсюда $A_r(\text{Э}) = 32$, искомый элемент – сера.

Ответ: Сера.

В отличие от простейшей истинная формула показывает действительное соотношение чисел атомов в формуле вещества. Истинная формула вещества может как совпадать, так и не совпадать с простейшей. Например, простейшая формула водородного соединения углерода CH_4 одновременно является истинной, поскольку соединения состава C_2H_8 , C_3H_{12} и т.д. не существуют. В то же время простейшей формуле CH_2 может отвечать целый ряд истинных (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 и т.д.). Для того чтобы по простейшей формуле вещества определить истинную, необходимо, очевидно, знать молярную (относительную молекулярную) массу вещества.

Пример 8. Плотность паров вещества по неону 2,8, а массовые доли углерода и водорода в нем соответственно равны (%) 85,71 и 14,29. Установите истинную формулу вещества.

Решение. Задача решается несколькими способами.

Способ 1. Используем выражение (6.2). Обозначив формулу вещества C_xH_y , имеем

$$x : y = \frac{\omega(\text{C})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{A_r(\text{H})} = \frac{85,71}{12} : \frac{14,29}{1} = 7,14 : 14,29 = 1 : 2.$$

Простейшая формула вещества – CH_2 . $M_r(\text{CH}_2) = 12 + 2 = 14$, тогда как действительное значение

$$(\text{CH}_2)_k \quad M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = D_{\text{Ne}} \cdot M_r(\text{Ne}) = 2,8 \cdot 20 = 56.$$

Обозначив истинную формулу как $(\text{CH}_2)_k = \text{C}_k\text{H}_{2k}$, находим значение k .

$$M_r(\text{C}_k\text{H}_{2k}) = 12k + 2k = 14k = 56; \quad k = 4.$$

$$\text{Или } k = \frac{M_r(\text{C}_x\text{H}_y)}{M_r(\text{CH}_2)} = \frac{56}{14} = 4. \quad \text{Формула вещества: } \text{C}_4\text{H}_8.$$

Способ 2. Используем формулу (6.1). Находим $M_r(C_xH_y)$, как показано выше, и далее непосредственно определяем числа атомов С и Н в одной молекуле углеводорода:

$$N(C) = \frac{\omega(C) \cdot M_r(C_xH_y)}{A_r(C)} = \frac{0,8571 \cdot 56}{12} = 4;$$

$$N(H) = \frac{\omega(H) \cdot M_r(C_xH_y)}{A_r(H)} = \frac{0,1429 \cdot 56}{1} = 8.$$

Формула вещества: C_4H_8 .

Ответ: C_4H_8 .

Очевидно, что второй вариант решения подобных задач более эффективен, т.к. не требует предварительного определения простейшей формулы вещества.

Рассмотрим два способа решения распространенного типа задач на установление истинной формулы вещества по массе (объемам, количеству вещества) продуктов его сгорания.

Пример 9. При сжигании 0,90 г вещества в кислороде получено 1,32 г CO_2 и 0,54 г H_2O . Плотность пара вещества по водороду равна 90. Найдите истинную формулу вещества.

Решение. Формула вещества $C_xH_yO_z$, его молярная масса равна

$$M_r(C_xH_yO_z) = D_{H_2} \cdot M_r(H_2) = 2 \cdot 90 = 180 \text{ г/моль};$$

$$M_r(C_xH_yO_z) = 180.$$

Вариант 1. Найдем значения $m(C)$, $m(H)$, $m(O)$, $\nu(C)$, $\nu(H)$, $\nu(O)$ и простейшую формулу вещества.

Найдем массу и количество углерода С:

$$\nu(C) = \nu(CO_2) = \frac{1,32}{44} = 0,03 \text{ моль};$$

$$m(C) = 0,03 \cdot 12 = 0,36 \text{ г}.$$

Найдем массу и количество водорода Н:

$$\nu(H) = 2\nu(H_2O) = 2 \cdot \frac{0,54}{18} = 0,06 \text{ моль};$$

$$m(H) = 0,06 \cdot 1 = 0,06 \text{ г}.$$

Найдем массу и количество кислорода O:

$$m(\text{O}) = m(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) - m(\text{C}) - m(\text{H}) = 0,90 - 0,36 - 0,06 = 0,48\text{г};$$

$$v(\text{O}) = \frac{0,48}{16} = 0,03 \text{ моль.}$$

Определяем $x : y : z = v(\text{C}) : v(\text{H}) : v(\text{O}) = 0,03 : 0,06 : 0,03 = 1 : 2 : 1$.

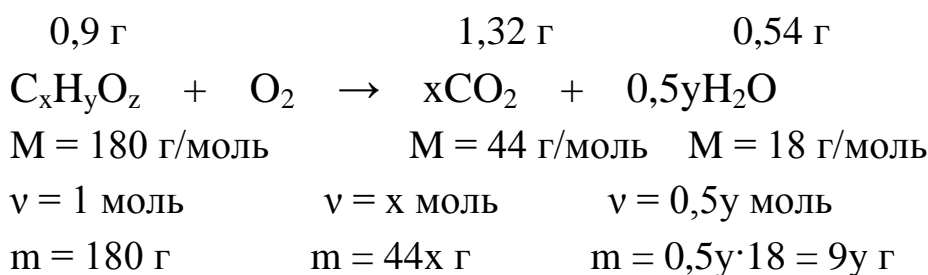
Простейшая формула вещества: CH_2O , $M_r(\text{CH}_2\text{O}) = 30$.

Истинная формула: $\text{C}_k\text{H}_{2k}\text{O}_k$.

$$M_r(\text{C}_k\text{H}_{2k}\text{O}_k) = 12k + 2k + 16k = 30k; 30k = 180; k = 6.$$

Таким образом, истинная формула вещества: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Вариант 2. 1) записываем схему реакции горения вещества и уравниваем числа атомов C и H:



2) составляем пропорцию для определения значения x:

$$\begin{array}{ccc} \text{при сгорании } 180 \text{ г вещества} & \xrightarrow{\text{образуется}} & 44x \text{ г CO}_2; \\ 0,9 \text{ г} & \text{—————} & 1,32 \text{ г.} \end{array}$$

$$\text{Отсюда } x = \frac{180 \cdot 1,32}{0,9 \cdot 44} = 6;$$

3) составляем пропорцию для определения значения y:

$$\begin{array}{ccc} \text{при сгорании } 180 \text{ г вещества} & \xrightarrow{\text{образуется}} & 9y \text{ г H}_2\text{O}; \\ 0,9 \text{ г} & \text{—————} & 0,54 \text{ г.} \end{array}$$

$$\text{Отсюда } y = \frac{180 \cdot 0,54}{0,9 \cdot 9} = 12.$$

Формула фрагмента молекулы C_6H_{12} и его молярная масса равна 84 г/моль, а для истинной формулы $M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = 180 \text{ г/моль}$. Следовательно, в 1 моль вещества масса кислорода:

$$m(\text{O}) = 180 - 84 = 96 \text{ г}; \quad v(\text{O}) = \frac{96}{16} = 6 \text{ моль.}$$

Истинная формула веществ – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Ответ: $C_6H_{12}O_6$.

Пример 10. Установите формулу вещества, используемого как удобрение и содержащего по массе 24,24% серы. Известно, что атомное отношение в веществе кислорода к водороду и кислорода к азоту соответственно равно 1 : 2 и 2 : 1.

Решение. Пусть масса вещества равна 100 г, тогда масса серы в нем $m(S) = m_B \cdot \omega(s) = 100 \cdot 0,2424 = 24,24$ г.

Количество вещества серы $\nu(S) = \frac{m(S)}{M(S)} = \frac{24,24}{32} = 0,7575$ моль.

Из данных по отношению числа атомов легко получаем:

$$\left. \begin{array}{l} N(O) : N(H) = 1 : 2 = 2 : 4; \\ N(O) : N(N) = 2 : 1, \end{array} \right\}; \text{отсюда } N(O) : N(H) : N(N) = 2 : 4 : 1.$$

Таким образом, в состав соединения входит группировка O_2H_4N , которая может встречаться несколько раз. Следовательно, формулу соединения можно представить в виде $(O_2H_4N)_x S_y$. На долю группировки из атомов O, H и N приходится масса, равная $100 - 24,24 = 75,76$ г. Тогда

$$x : y = \nu(O_2H_4N) : \nu(S) = \frac{75,76}{M(O_2H_4N)} : 0,7575 = 1,5152 : 0,7575 = 2 : 1.$$

Таким образом, эмпирическая формула соединения – $(O_2H_4N)_2S$. Ее можно преобразовать к виду $(NH_4)_2SO_4$ – сульфат аммония, азотсодержащее удобрение.

Ответ: $(NH_4)_2SO_4$.

Задачи для самостоятельного решения

1. В высшем оксиде элемента 6 группы массовая доля кислорода составляет 48%. Назовите этот элемент.

2. Массовая доля водорода в галогеноводороде равна 0,781%. Установите галоген.

3. В кристаллогидрате ацетата калия массовая доля воды равна 35,53%. Установите формулу кристаллогидрата.

4. Массовая доля кислорода в кристаллогидрате нитрата железа (III) равна 0,713. Установите формулу кристаллогидрата.

5. В кристаллогидрате $Me(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ массовая доля воды равна 22,31%. Определите металл.

6. В некотором соединении отношение масс калия, хлора и кислорода соответственно равно 1,22:1,11:2,00. Какова простейшая формула соединения?

7. Молярная масса галогенида ACl_3 в 0,584 раза меньше молярной массы BCl_3 . Отношение относительных атомных масс элементов А и В равно соответственно 0,211. Установите элементы.

8. Определите молекулярную массу соединения, в котором массовые доли натрия, азота и кислорода равны соответственно 33,3%, 20,29% и 46,38%. Известно, что относительная молекулярная масса соединения в три раза больше относительной атомной массы натрия.

9. Вещество состоит из меди, серы и кислорода. В результате ряда операций из некоторой навески вещества получено 0,318 г CuO , а сера и кислород переведены в $BaSO_4$, масса которого 0,934 г. Выведите формулу вещества.

10. В состав вещества входят С, Н и N, причем массовая доля углерода в нем равна 53,33%. Масса азота, полученная из 0,546 г вещества, равна 0,170 г. Молярная масса вещества равна 45 г/моль. Установите молекулярную формулу вещества.

11. При полном окислении 4,40 г органического вещества получено 3136 мл CO_2 (н. у.), 2,52 г H_2O и 2,12 г Na_2CO_3 . Выведите формулу вещества (простейшая формула совпадает с истинной).

12. При сжигании 12,0 г органического вещества получили 14,4 г воды и углекислый газ, который с избытком известковой воды образует 60,0 г осадка. Рассчитайте формулу вещества, если известно, что плотность его паров по воздуху равна 2,069.

Ответы: 1. Cr. 2. Йод. 3. $CH_3COOK \cdot 3H_2O$. 4. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. 5. Cu. 6. $KClO_4$. 7. Al, Sb. 8. $NaNO_2$. 9. $CuSO_4$. 10. $C_2H_5NH_2$. 11. C_3H_7COONa . 12. C_3H_8O .

7. РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ

Расчеты по химическим уравнениям занимают центральное место в решении химических задач.

Уравнение химической реакции – это условная запись химического процесса с помощью химических формул и специальных знаков.

Вещества, вступающие в химическую реакцию, называются *реагентами*, или *исходными веществами*; вещества, полученные в результате реакции, называются *продуктами*.

Коэффициенты, стоящие перед формулами реагентов и продуктов, называются *стехиометрическими*.

Уравнение химической реакции в первую очередь отражает равенство масс реагентов и продуктов (закон сохранения массы в химическом процессе), поэтому стехиометрические коэффициенты (или просто коэффициенты) подбираются таким образом, чтобы числа атомов одного и того же элемента в обеих частях химического уравнения были равными (так называемая процедура уравнения или расстановки коэффициентов).

Поскольку все способы расчетов по химическому уравнению связаны с анализом коэффициентов, их уравнению следует уделять особое внимание: ***записав химическое уравнение, расставьте коэффициенты!*** Отметим, что коэффициент один (1) не ставится, однако неверно говорить (как это часто делают учащиеся), что в этом случае он отсутствует (его нет).

В дальнейшем при обсуждении материала часто будет использоваться обобщенная форма записи химического уравнения в виде:



где A, B – формулы реагентов; D, F – формула продукта; a, b, d и f – стехиометрические коэффициенты.

Например, для уравнения $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$: NO, O₂ – формулы реагентов; NO₂ – формула продукта; 2, 1 и 2 – стехиометрические коэффициенты.

В химическом уравнении количества веществ всех участников процесса относятся между собой пропорционально отношению соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{v(A)}{v(B)} = \frac{a}{b} \quad \text{или} \quad \frac{v(A)}{a} = \frac{v(B)}{b} \\ \frac{v(A)}{v(D)} = \frac{a}{d} \quad \text{или} \quad \frac{v(A)}{a} = \frac{v(D)}{d} \end{array} \right\} \quad (7.2)$$

На практике эти соотношения используются для расчета неизвестных значений количеств вещества по известным.

Пример 1. Какое количество (моль) концентрированной азотной кислоты потребуется для полного растворения 0,2 моль цинка и какое количество (моль) оксида азота (IV) при этом выделяется?

Решение. Записываем уравнение реакции:



Вариант 1. Используя соотношение количеств исходных веществ (7.2) получаем:

$$\frac{v(\text{Zn})}{v(\text{HNO}_3)} = \frac{1}{4}; \quad v(\text{HNO}_3) = 4v(\text{Zn}) = 4 \cdot 0,2 = 0,8 \text{ моль};$$

$$\frac{v(\text{Zn})}{v(\text{HNO}_3)} = \frac{1}{2}; \quad v(\text{HNO}_3) = 2v(\text{Zn}) = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль}.$$

Вариант 2. Используем также соотношение (7.2):

$$\frac{v(\text{Zn})}{1} = \frac{v(\text{HNO}_3)}{4}; \quad v(\text{HNO}_3) = 4v(\text{Zn}) = 4 \cdot 0,2 = 0,8 \text{ моль};$$

$$\frac{v(\text{Zn})}{1} = \frac{v(\text{NO}_2)}{2}; \quad v(\text{HNO}_3) = 2v(\text{Zn}) = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль}.$$

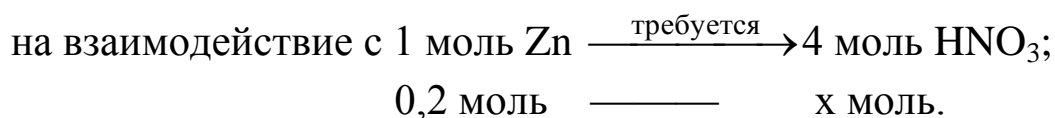
Заметьте, что при решении задачи по вариантам 1 и 2 нет необходимости сопоставлять стехиометрические коэффициенты с конкретными значениями количества вещества, например:

$$\frac{v(\text{Zn})}{v(\text{HNO}_3)} = \frac{1 \text{ моль}}{4 \text{ моль}}; \quad \text{или} \quad \frac{v(\text{Zn})}{1 \text{ моль}} = \frac{v(\text{HNO}_3)}{4 \text{ моль}};$$

поскольку стехиометрические коэффициенты в общем случае показывают именно *отношение* количества вещества, а не их абсолютное значение.

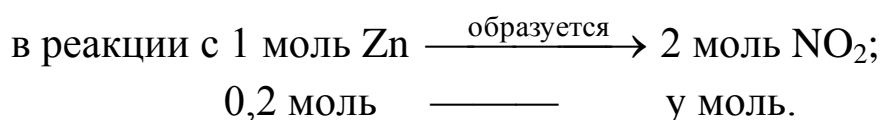
Вариант 3. Расчет ведем, основываясь на логических рассуждениях. В этом случае стехиометрические коэффициенты обязательно сопоставляются с конкретными значениями количеств (моль) вещества.

Составляем пропорцию:



Отсюда $x = 0,2 \cdot 4 = 0,8$ моль.

Аналогично записываем



Отсюда $y = 0,2 \cdot 4 = 0,8$ моль.

Ответ: 0,8 моль HNO₃; 0,4 моль NO₂.

Для газов отношение стехиометрических коэффициентов пропорционально отношению их объемов. Так как

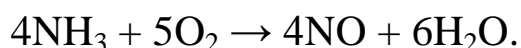
$$v = \frac{V}{V_M}, \text{ то } \frac{a}{b} = \frac{v(A)}{v(B)} = \frac{\frac{V(A)}{V_M}}{\frac{V(B)}{V_M}} = \frac{V(A)}{V(B)} \quad (7.3)$$

$$\text{или } \frac{V(A)}{a} = \frac{V(B)}{b}. \quad (7.4)$$

Таким образом, объемы газов относятся между собой пропорционально их количествам или соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Это вносит особенности в расчеты по химическим уравнениям реакций с участием газов.

Пример 2. Какой объем кислорода потребуется для каталитического окисления 6,0 л аммиака и какой объем оксида азота (II) при этом образуется? Условия нормальные.

Решение. Записываем уравнение реакции



Вариант 1. Используем выражение (7.3):

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{V(\text{O}_2)} = \frac{4}{5}; V(\text{O}_2) = \frac{V(\text{NH}_3) \cdot 5}{4} = \frac{6,0 \cdot 5}{4} = 7,5 \text{ л};$$

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{V(\text{NO})} = \frac{4}{4}; V(\text{NO}) = V(\text{NH}_3) = 6,0 \text{ л}.$$

Вариант 2. Используем выражение (7.4):

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{4} = \frac{V(\text{O}_2)}{5}; V(\text{O}_2) = \frac{5}{4} V(\text{NH}_3) = \frac{5}{4} \cdot 6,0 = 7,5 \text{ л};$$

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{4} = \frac{V(\text{NO})}{4}; V(\text{NO}) = V(\text{NH}_3) = 6,0 \text{ л. } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_2.$$

Вариант 3. Используем метод логических рассуждений, в котором коэффициенты сопоставляются с конкретными объемами.

Составляем пропорцию для определения объема кислорода:

$$\begin{array}{ccc} \text{на взаимодействие с } 4,0 \text{ л NH}_3 & \xrightarrow{\text{требуется}} & 5,0 \text{ л O}_2; \\ & & \text{х л.} \\ & \text{6,0 л} & \text{—————} \end{array}$$

$$\text{Отсюда } x = \frac{6,0 \cdot 5,0}{4,0} = 7,5 \text{ л}.$$

Составляем пропорцию для определения объема аммиака:

$$\begin{array}{ccc} \text{в реакции с } 4,0 \text{ л NH}_3 & \xrightarrow{\text{образуется}} & 4,0 \text{ л NO}; \\ & & \text{у л.} \\ & \text{6,0 л} & \text{—————} \end{array}$$

$$\text{Отсюда } y = \frac{6,0 \cdot 4,0}{4,0} = 6,0 \text{ л}.$$

Ответ: 7,5 л O₂; 6,0 л NO.

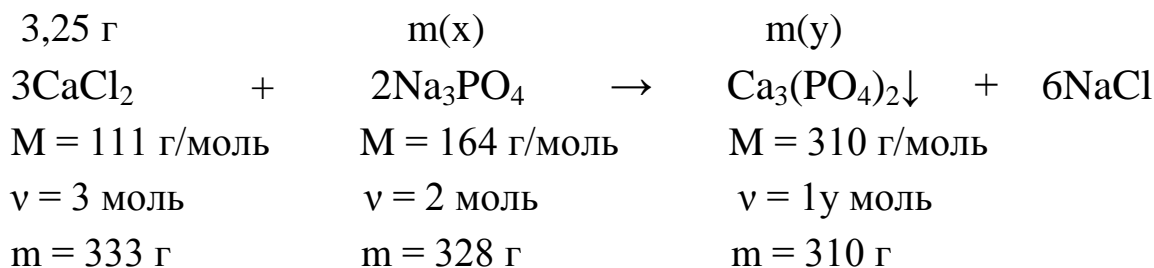
Необходимо знать, что отношение масс веществ не равно отношению их количества и, следовательно, не равно отношению соответствующих стехиометрических коэффициентов (кроме случая, когда $M(A)=M(B)$).

Неизвестное значение массы вещества В ($m(B)$) по известной массе А ($m(A)$) вещества находится по формуле

$$m(B) = \frac{b}{a} \cdot \frac{m(A) \cdot M(B)}{M(A)}. \quad (7.5)$$

Пример 3. Какая масса осадка (г) образуется при взаимодействии 3,25 г хлорида кальция с избытком фосфата натрия и какая масса (г) фосфата натрия при этом израсходуется?

Решение. Записываем химическое уравнение, расставляем коэффициенты и составляем стехиометрическое отношение для определения масс Na_3PO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.



Определяем массу Na_3PO_4 :

$$\frac{3,25}{333} = \frac{m(x)}{328}; m(x) = \frac{328 \cdot 3,25}{333} = 3,20 \text{ г.}$$

Находим массу осадка $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2 \frac{3,25}{333} = \frac{m(y)}{310}; m(y) = \frac{3,25 \cdot 310}{333} = 3,03 \text{ г.}$$

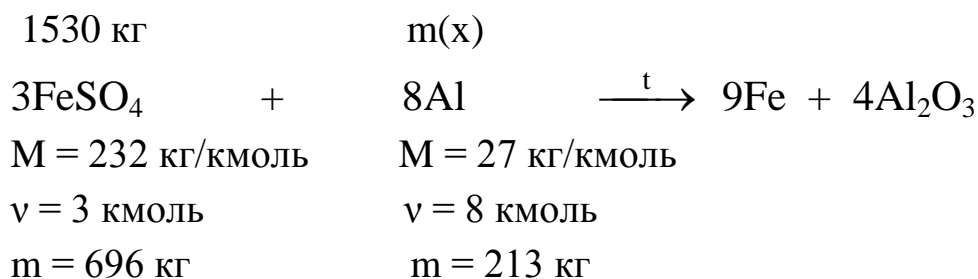
Ответ: 3,20 г Na_3PO_4 ; 3,03 г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Метод расчета, приведенный выше, называется *способом расчета «по массам»*; тем самым подчеркивается его отличие от *способа расчета «по количеству»*, рассмотренного выше.

Расчет «по массам» особенно удобен, когда искомые массы в условии задачи заданы в килограммах (кг) или тоннах (т), поскольку введение понятий «киломоль» или «тоннамоль» в учебный процесс мы считаем нецелесообразным.

Методику расчета можно показать на примере.

Пример 4. Какая масса алюминия (кг) потребуется для полного восстановления 1530 кг оксида железа (II, III)?



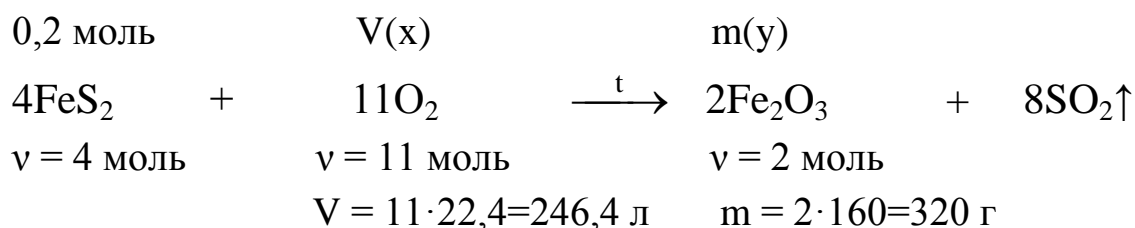
$$\frac{1530}{696} = \frac{m(x)}{216}; \quad m(x) = m(\text{Al}) = \frac{1530 \cdot 216}{696} = 474,8 \text{ кг.}$$

Ответ: 474,8 кг.

Стехиометрические отношения могут составляться для пар: моль – моль, объем – объем, масса – масса, моль – масса, моль – объем и масса – объем.

Пример 5. Какой объем (л, н. у.) кислорода потребуется для обжига 0,20 моль FeS_2 (образуются Fe_2O_3 и SO_2) и какая масса Fe_2O_3 (г) при этом будет получена?

Решение. Записываем уравнение реакции:

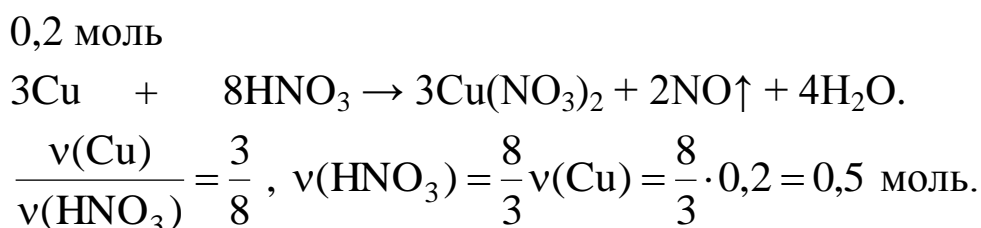


$$\frac{0,2}{4} = \frac{V(x)}{246,4}, \quad V(x) = V(\text{O}_2) = \frac{246,4 \cdot 0,2}{4} = 12 \text{ л.}$$

$$\frac{0,2}{4} = \frac{m(y)}{320}, \quad m(y) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0,2 \cdot 320}{4} = 16 \text{ г.}$$

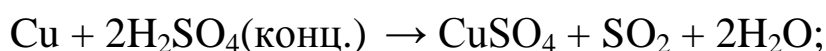
Ответ: 12 л O_2 ; 16 г Fe_2O_3 .

В процессе обучения решению задач следует научиться читать уравнения химических реакций по количеству (моль). Так, не нужно составлять стехиометрическое отношение для определения $\nu(\text{HNO}_3)$ в реакции:



Несколько полезных советов:

а) если равны стехиометрические коэффициенты перед формулами различных веществ, то равны и их количества, например для реакции:



$$\nu(\text{Cu}) = \nu(\text{CuSO}_4) = \nu(\text{SO}_2);$$

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{H}_2\text{O});$$

б) если одно и то же вещество в одной реакции образуется, а в другой затем вовлекается так, что количество (моль) остается неизменным, несмотря на несовпадение в общем случае стехиометрических коэффициентов; например, для реакции:

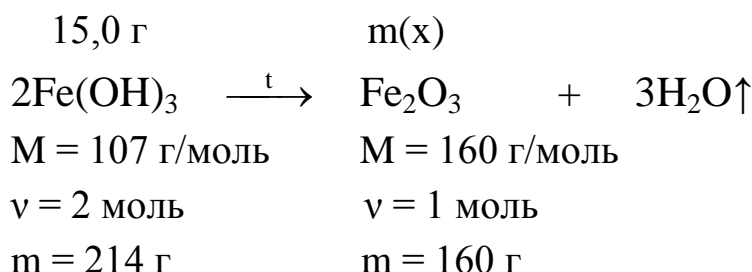


то в этом случае $v(\text{Cu}) = v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$.

Рассмотрим задачи, в которых расчет ведется по одному уравнению.

Пример 6. Какая масса оксида железа (III) получится при термическом разложении 15,0 г гидроксида железа (III)?

Решение. Записываем уравнение реакции:



При использовании способа «по массам» задача решается в одно действие:

$$m(x) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{160 \cdot 15,0}{214} = 11,2 \text{ г.}$$

При решении «по количеству» число математических операций возрастает до трех:

1) определяем количество (моль) гидроксида железа:

$$v(\text{Fe}(\text{OH})_3) = \frac{15,0}{107} = 0,140 \text{ моль};$$

б) находим количество Fe_2O_3 :

$$\frac{v(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{v(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2}{1}; \quad v(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{v(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{2} = \frac{0,14}{2} = 0,07 \text{ моль};$$

в) рассчитываем массу оксида железа (III):

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = v(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,07 \cdot 160 = 11,2 \text{ г.}$$

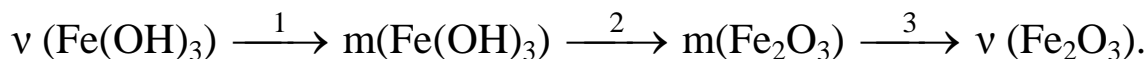
Конечно, число математических операций можно сократить до двух, проделав стадию б устно, методом логических рассуждений.

Очевидно, способ решения «по массам» для этой задачи имеет неоспоримые преимущества.

Сформулируем эту же задачу по-другому.

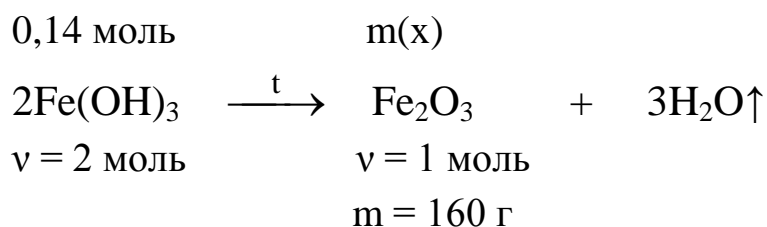
Пример 7. Какое количество (моль) оксида железа (III) образуется при термоллизе 0,14 моль гидроксида железа (III)?

При расчете по количеству эта задача решается в одно действие, тогда как классический способ решения по массам потребовал бы выполнения трех математических операций по схеме:



Рассмотрим третий вариант решения данной задачи.

Решение. Составив стехиометрическое отношение по схеме «количество – масса», задачу можно решить в одно действие:



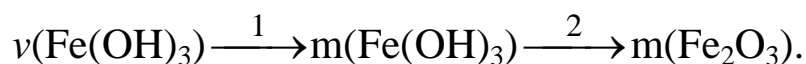
$$m(x) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{160 \cdot 0,14}{2} = 11,2 \text{ г.}$$

Способы решения исключительно по количеству или по массам требуют двух математических действий, т. е. по скорости равноценны.

По количеству:



По массам:

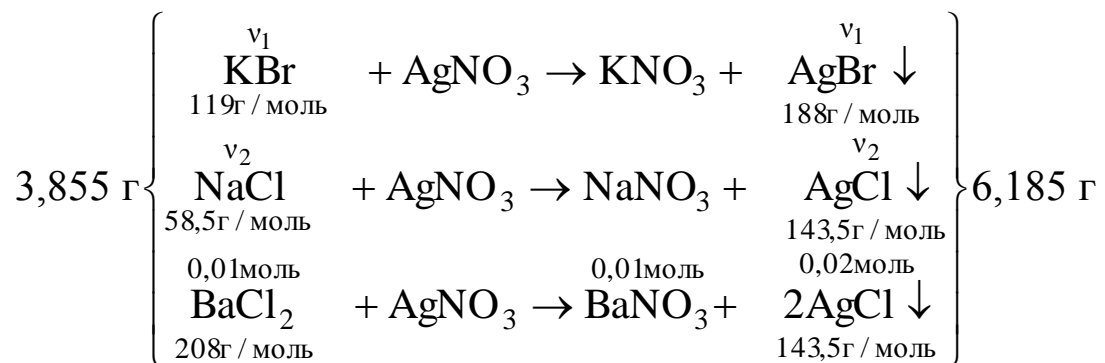


Рассмотрим пример решения типичной конкурсной задачи, в которой расчеты проводятся более чем по двум химическим уравнениям.

Пример 8. В воде растворили 3,855 г смеси KBr, NaCl и BaCl₂. Полученный раствор обработали раствором AgNO₃ до прекращения выпадения осадка, масса которого равна 6,185 г. Осадок отделили, а фильтрат обработали избытком разбавленной H₂SO₄ и получили 2,33 г нового осадка. Найдите массовые доли солей в исходной смеси.

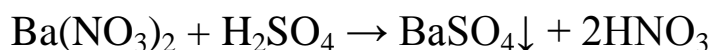
Решение. Задача решается несколькими способами.

Записываем уравнения реакций.



После фильтрации на фильтре остались осадки и AgBr и AgCl, а в фильтрат перешла вода и растворенные в ней вещества, в данном случае нитраты калия, натрия и бария. При обработке фильтрата разбавленной серной кислотой в осадок выпадает BaSO₄, а KNO₃ и NaNO₃ с H₂SO₄ (разб.) не реагирует:

$$2,33 \text{ г}$$



$$M = 233 \text{ г/моль}$$



Вариант 1. Расчет ведем «по количеству».

$$1. \nu(\text{BaSO}_4) = \frac{2,33}{233} = 0,01 \text{ моль.}$$

Процесс состоит из шести расчетных операций.

$$1. \nu(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = \nu(\text{BaSO}_4) = 0,01 \text{ моль;}$$

$$\nu(\text{BaCl}_2) = \nu(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0,01 \text{ моль;}$$

$$\nu(\text{AgCl}) = 2\nu(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0,02 \text{ моль.}$$

$$2. m(\text{BaCl}_2) = 208 \cdot 0,01 = 2,08 \text{ г.}$$

$$3. m(\text{AgCl}) = 143,5 \cdot 0,02 = 2,87 \text{ г.}$$

$$4. m(\text{KBr}) + m(\text{NaCl}) = 3,855 - 2,08 = 1,775 \text{ г.}$$

$$5. m(\text{AgBr}) + m(\text{AgCl}) = 6,185 - 2,87 = 3,315 \text{ г.}$$

6. Вводим необходимые обозначения, составляем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} 119v_1 + 58,5v_2 = 1,115; \\ 188v_1 + 143,5v_2 = 3,315. \end{cases}$$

Отсюда имеем: $v_1 = 0,01$ моль; $m(\text{KBr}) = 0,01 \cdot 119 = 1,19$ г;

$$\omega(\text{KBr}) = \frac{1,19}{3,855} = 0,309;$$

$v_2 = 0,01$ моль; $m(\text{NaCl}) = 0,01 \cdot 58,5 = 1,19$ г;

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{0,585}{3,855} = 0,151;$$

$$\omega(\text{BaCl}_2) = \frac{2,08}{3,855} = 0,540.$$

Таким образом, логические рассуждения позволили непосредственно по количеству BaSO_4 найти количество BaCl_2 и AgCl .

Вариант 2. Расчет проводим «по массам». В этом случае расчетных операций тоже 6.

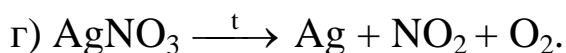
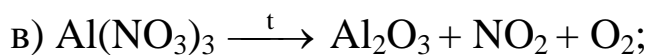
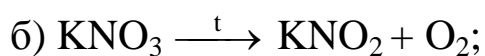
1. $m(\text{BaSO}_4) \rightarrow m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$.
2. $m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) \rightarrow m(\text{BaCl}_2)$.
3. $m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) \rightarrow m(\text{AgCl})$.
4. Определение общей массы KBr и KCl .
5. Определение общей массы AgBr и AgCl .
6. Составление и решение системы уравнений.

Ответ: 0,309 KBr , 0,151 NaCl , 0,540 BaCl_2 .

При сравнении принципиально равноценных методов решения задач «по количеству» и «по массам» следует отметить, что первый позволяет в большей степени автоматизировать расчет, быстрее составить алгоритм решения.

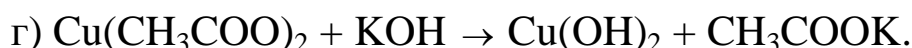
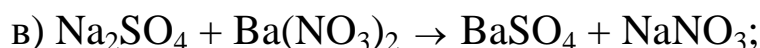
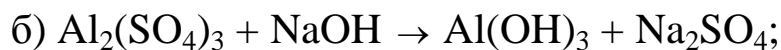
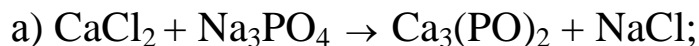
Задачи для самостоятельного решения

1. Расставьте коэффициенты и на основании полученных уравнений найдите объем (л, н. у.) выделившегося газа (газов), если количество реагента равно 2 моль:

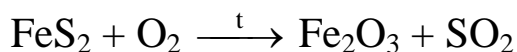


2. Рассчитайте объемные доли газов в их смеси, полученной при термическом разложении 14,5 г нитрата железа (III).

3. Расставьте коэффициенты и на основании полученных уравнений реакций найдите массу осадка, если масса первого реагента составляет половину его молярной массы (второй реагент взят с избытком):



4. На основании схемы реакции обжига пирита (коэффициенты не расставлены) массой 1,32 кг



найдите:

а) минимально затраченный объем воздуха (м^3 , н. у.), считая, что объемная доля кислорода в нем 21%;

б) объем полученного SO_2 (м^3 , н. у.);

в) массу полученного Fe_2O_3 (кг);

г) число полученных молекул SO_2 .

5. Какой объем хлора (л, н. у.) потребуется для полного хлорирования смеси, состоящей из 32 г меди и 28 г железа?

6. Какую массу цинка (г) надо растворить в соляной кислоте, чтобы полученным водородом можно было полностью восстановить 14,4 г оксида меди (II)?

7. Какие объемы (л, н. у.) водорода и азота потребуются для получения такого количества NH_3 , при взаимодействии которого с избытком HNO_3 получается 20 г соли?

Ответы: 1. а) 22,4 л; б) 22,4 л; в) 168 л; г) 67,2 л. 2. 80% NO_2 ; 20% O_2 .
3. а) 51,7 г; б) 78,0 г; в) 116,5 г; г) 49 г. 4. а) 3,227 м^3 ; б) 0,493 м^3 ; в) 0,88 кг; г) $1,324 \cdot 10^{25}$ молекул. 5. 28 л. 6. 11,7 г. 7. 16,8 л H_2 ; 5,6 л N_2 .

8. РАСЧЕТЫ ПО УРАВНЕНИЮ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ИЗБЫТОЧНОЙ МАССОЙ (ОБЪЕМНОЙ) РЕАГИРУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА

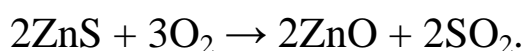
Если в условии задачи даются массы или объемы двух исходных веществ, то возникает проблема, которую несколько неправильно (зато понятно для обучения) называют «избыток – недостаток». Суть состоит в том, что одно из веществ полностью вступает в реакцию (говорят, что это вещество находится в недостатке), а другое – лишь частично (это вещество находится в избытке). Совершенно ясно, что определение масс (объемов и т. д.) продуктов следует проводить по веществу, которое прореагировало полностью (т.е. по недостатку). Таким образом, при решении задач на эту тему необходимо предварительно установить, какое вещество прореагировало полностью, а потом уже по его численным данным проводить расчет.

Решать эту проблему можно как «по массам», так и «по количеству» вещества.

Пример 1. 3 г сульфида цинка подвергли обжигу в закрытом сосуде в присутствии 1,8 л (н. у.) кислорода. Найдите массы вещества в реакционном сосуде после окончания реакции.

Решение. Способ 1. Определить избыток можно путем составления пропорции и сравнения полученного результата с данными в условии.

Запишем уравнение реакции:



$$M(\text{ZnS}) = 97 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{ZnO}) = 81 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{SO}_2) = 64 \text{ г/моль}.$$

Предположим, что ZnS прореагировал полностью. Найдем объем O_2 , который должен вступить с ним в реакцию:

$$2 \cdot 97 \text{ г ZnS} \xrightarrow{\text{реагирует}} \text{с } 3 \cdot 22,4 \text{ л O}_2;$$

$$3,0 \text{ г} \quad \text{—————} \quad \text{х л O}_2. \quad \text{Отсюда } \text{х} = 1,04 \text{ л O}_2.$$

Очевидно, что кислород взят с избытком.

$$V(\text{O}_2)_{\text{избыток}} = 1,8 - 1,04 = 0,76 \text{ л.}$$

Расчет ведем по веществу, которое вступило в реакцию полностью (ZnS). Найдем массу ZnO и SO₂.

$$2 \cdot 97 \text{ г ZnS} \text{ — } 2 \cdot 81 \text{ г ZnO};$$

$$3,0 \text{ г ZnS} \text{ — } x \text{ г ZnO. Отсюда } x = 2,51 \text{ г ZnO.}$$

$$2 \cdot 97 \text{ г ZnS} \text{ — } 2 \cdot 64 \text{ г SO}_2;$$

$$3,0 \text{ г ZnS} \text{ — } x \text{ г SO}_2. \text{ Отсюда } x = 1,98 \text{ г SO}_2.$$

Найдем массу O₂.

$$22,4 \text{ л O}_2 \text{ — } 32 \text{ г};$$

$$0,76 \text{ л O}_2 \text{ — } x \text{ г. Отсюда } x = 1,09 \text{ г O}_2.$$

Способ 2. Для определения избытка одного из реагирующих веществ найдем число моль исходных веществ.

$$v(\text{ZnS}) = \frac{3,0 \text{ г}}{97 \text{ г/моль}} = 0,031 \text{ моль,}$$

$$v(\text{O}_2) = \frac{1,8 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,080 \text{ моль.}$$

По уравнению реакции 2 моль ZnS реагируют с 3 моль O₂, тогда 0,031 моль ZnS прореагирует с 0,046 моль O₂.

Вывод – кислород дан с избытком.

$$V\text{O}_2(\text{избыток}) = 0,080 \text{ моль} - 0,046 \text{ моль} = 0,034 \text{ моль.}$$

Найдем число моль продуктов реакции. Расчет ведем по веществу, которое полностью прореагировало (ZnS). По уравнению реакции 2 моль ZnS дает 2 моль ZnO и 2 моль SO₂. Тогда 0,031 моль ZnS даст 0,031 моль ZnO и 0,031 моль SO₂.

Найдем массы веществ после окончания реакции:

$$m = v \cdot M;$$

$$m(\text{O}_2) = 0,034 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль} = 1,09 \text{ г};$$

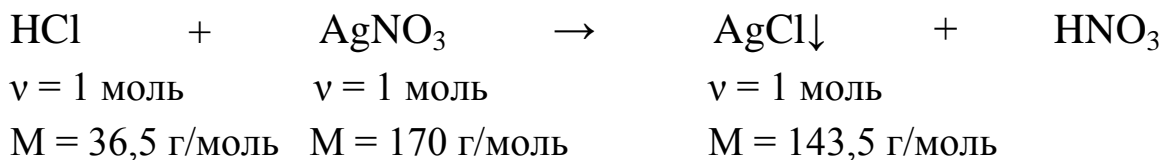
$$m(\text{ZnO}) = 0,031 \text{ моль} \cdot 81 \text{ г/моль} = 2,51 \text{ г};$$

$$m(\text{SO}_2) = 0,031 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 1,98 \text{ г};$$

$$\text{Ответ: } 1,09 \text{ г O}_2, 2,51 \text{ г ZnO}, 1,98 \text{ г SO}_2.$$

Пример 2. К раствору, содержащему 3,65 г HCl, добавили раствор нитрата серебра, содержащего 20,0 г AgNO₃. Найти массу и состав сухого остатка, полученного после выпаривания реакционной смеси.

Решение. 1) запишем уравнение реакции:



2) найдем число моль реагирующих веществ:

$$\nu(\text{HCl}) = \frac{3,65\text{г}}{36,5\text{г/моль}} = 0,100 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{AgNO}_3) = \frac{20,0\text{г}}{170\text{г/моль}} = 0,118 \text{ моль}.$$

В избытке взят нитрат серебра, его избыток $0,118 - 0,100 = 0,018$ моль. После окончания реакции имеется 1 моль AgCl , 1 моль HNO_3 и 0,018 моль AgNO_3 . При выпаривании произошло удаление воды и HNO_3 ;

3) найдем массу сухого остатка:

$$m(\text{AgCl}) = 0,100 \text{ моль} \cdot 143,5 \text{ г/моль} = 14,35 \text{ г};$$

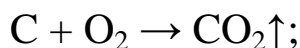
$$m(\text{AgNO}_3) = 0,018 \text{ моль} \cdot 170 \text{ г/моль} = 3,06 \text{ г};$$

$$m(\text{остаток}) = m(\text{AgCl}) + m(\text{AgNO}_3) = 14,35 \text{ г} + 3,06 \text{ г} = 17,41 \text{ г}.$$

Ответ: 14,35 г AgCl , 30,6 г AgNO_3 , масса остатка 17,41 г.

Пример 3. Оксид углерода (IV), полученный при полном сжигании 0,3 г углерода, пропустили через раствор гидроксида бария массой 200 г с массовой долей $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 3,42%. Определите массу осадка.

Решение. 1) запишем уравнение реакции горения углерода:



2) рассчитаем количество углерода:

$$\nu(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{0,3}{12} = 0,025 \text{ моль};$$

3) согласно уравнению реакции $\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{C}) = 0,025$ моль.

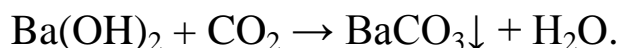
Определим массу гидроксида бария в растворе:

$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{\omega(\text{Ba}(\text{OH})_2) \cdot m(\text{p-ра})}{100\%} = \frac{3,42 \cdot 200}{100} = 6,84 \text{ г};$$

4) вычислим количество гидроксида бария:

$$\nu(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{M(\text{Ba}(\text{OH})_2)} = \frac{6,84}{171} = 0,04 \text{ моль}.$$

Гидроксид бария с оксидом углерода (IV) будет реагировать по уравнению



В соответствии с уравнением химической реакции с 0,025 моль оксида углерода прореагирует 0,025 моль гидроксида бария. Следовательно, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ находится в избытке. Расчеты проводим по оксиду углерода.

Согласно последнему уравнению реакции

$$v(\text{BaCO}_3) = v(\text{CO}_2) = 0,025 \text{ моль};$$

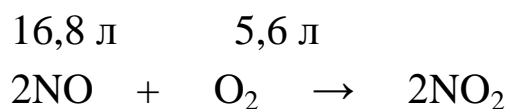
5) определим массу осадка:

$$m(\text{BaCO}_3) = v(\text{BaCO}_3) \cdot M(\text{BaCO}_3) = 0,025 \cdot 197 = 4,925 \text{ г}.$$

Ответ: 4,925 г.

Пример 4. Между собой реагируют 16,8 л оксида азота (II) и 5,6 л кислорода. Найдите объемы полученного оксида азота (IV) и непрореагировавшего реагента (н. у.).

Решение. Записываем уравнение реакции



Проблему избытка-недостатка решаем делением объемов газов на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\frac{16,8}{2} > \frac{5,6}{1} \quad (8,4 \text{ л} > 5,6 \text{ л}).$$

Оксид азота (II) взят с избытком. Объем полученного оксида азота (IV) находим по объему кислорода. Из уравнения реакции видно, что

$$\frac{V(\text{O}_2)}{1} = \frac{V(\text{NO}_2)}{2};$$

$$V(\text{NO}_2) = 2V(\text{O}_2) = 2 \cdot 5,6 = 11,2 \text{ л};$$

$$V(\text{NO})_{\text{непр}} = V(\text{NO})_{\text{исх}} - V(\text{NO})_{\text{прор}}.$$

По объему кислорода находим $V(\text{NO})_{\text{прор}}$:

$$\frac{V(\text{NO})_{\text{прор}}}{2} = \frac{V(\text{O}_2)_{\text{прор}}}{1};$$

$$V(\text{NO})_{\text{прор}} = 2V(\text{O}_2)_{\text{прор}} = 2 \cdot 5,6 = 11,2 \text{ л};$$

Ответ: 11,2 л NO_2 ; 5,6 л непрореагировавшего NO .

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите массу соли (г), образующейся при взаимодействии 134,4 г железа и 85,12 г хлора. Какой из реагентов и в каком количестве (моль) останется в избытке после реакции?

2. Какая масса осадка образуется при взаимодействии 10 мл раствора с массовой долей H_2SO_4 10,56% ($\rho = 1,04$ г/мл) и 20 г раствора с массовой долей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 6%?

3. Какая масса хлорида аммония образуется при взаимодействии 4,48 л хлороводорода (н. у.) и 5,1 г аммиака?

4. В закрытом сосуде, содержащем 3,36 л кислорода (н. у.), сожгли 3,2 г серы. Какие газы и в каком объеме будут находиться в сосуде после реакции?

5. В раствор, содержащий 0,68 г ZnCl_2 , добавили раствор, содержащий 1,5 г AgNO_3 . Вычислите массы веществ, находящихся в растворе после реакции.

6. Смесь железа и серы нагрели без доступа воздуха, а затем обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,36 л газа (н. у.), после пропускания которого через избыток раствора нитрата свинца (II) выпало 2,39 г осадка. Определите массу не прореагировавшего с серой железа.

7. Железо массой 14 г сплавляли с серой массой 4,8 г. Полученную смесь обработали избытком соляной кислоты. Найдите объем (л, н. у.) полученного при этом газа.

8. В раствор, содержащий 4,5 г CaCl_2 , добавили раствор, содержащий 4,1 г Na_3PO_4 . Найдите массу выпавшего осадка и количество непрореагировавшего реагента.

9. Какой объем NO (л, н. у.) получится при каталитическом окислении 10 л NH_3 кислородом объемом 10 л?

Ответы: 1. 390 г FeCl_3 ; 0,2 моль избыточного Cl_2 . 2. 1,07 г. 3. 10,7 г. 4. 2,24 л SO_2 ; 1,12 л O_2 . 5. 0,08 г ZnCl_2 ; 0,83 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. 6. 2,8 г. 7. 5,6 л. 8. 3,9 г осадка; 0,003 моль избыточного CaCl_2 . 9. 8 л.

9. РАСЧЕТЫ ПО УРАВНЕНИЯМ РЕАКЦИИ С УЧЕТОМ ПРИМЕСЕЙ

Многие вещества наряду с основным компонентом включают *примеси*.

Образец (вещество, навеску) с примесями называют *техническим* (технически чистым). Очевидно, что

$$m_{\text{техн}} = m_{\text{чист}} + m_{\text{прим}}. \quad (9.1)$$

Массовая доля примесей

$$\omega_{\text{прим}} = \frac{m_{\text{прим}}}{m_{\text{техн}}}; \quad (9.2)$$

$$\omega_{\text{прим}} + \omega_{\text{чист}} = 1 \text{ (100\%)}. \quad (9.3)$$

Если известна масса технического образца и массовая доля примесей, то

$$m_{\text{чист}} = m_{\text{техн}} \cdot \omega_{\text{чист}} = m_{\text{техн}} (1 - \omega_{\text{прим}}), \quad (9.4)$$

отсюда

$$m_{\text{техн}} = \frac{m_{\text{чист}}}{1 - \omega_{\text{прим}}} = \frac{m_{\text{чист}}}{\omega_{\text{чист}}}. \quad (9.5)$$

Пример 1. В образце технического пирита массой 950 кг массовая доля примесей составляет 5,2%. Найдите массу примесей и массу FeS_2 в техническом пирите.

Решение. Из выражения (9.2) следует: $m_{\text{прим}} = m_{\text{техн}} \cdot \omega_{\text{прим}}$.

Получаем $m_{\text{прим}} = 950 \cdot 0,052 = 49,4$ кг.

Массу основного компонента FeS_2 можно определить по-разному.

Вариант 1. Из выражения (9.1) следует, что

$$m_{\text{чист}} = m_{\text{техн}} - m_{\text{прим}} = 950,0 - 49,4 = 900,6 \text{ кг.}$$

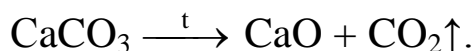
Вариант 2. Используем выражение (9.4):

$$m_{\text{чист}} = m_{\text{техн}} (1 - \omega_{\text{прим}}) = 950 \cdot (1 - 0,052) = 900,6 \text{ кг.}$$

Ответ: 900,6 кг FeS_2 и 49,4 кг примесей.

Пример 2. При разложении 50,0 г технического известняка получили 10,0 л (н. у.) углекислого газа. Найдите массовую долю (%) примесей в известняке.

Решение. Основным компонентом известняка является карбонат кальция, при термическом разложении которого и получается углекислый газ:



По объему CO_2 находим $m(\text{CaCO}_3)$ в известняке:

$$m(\text{CaCO}_3) = v(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3) = v(\text{CaCO}_3) \cdot 100;$$

$$v(\text{CaCO}_3) = v(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_M} = \frac{10,0}{22,4} = 0,446 \text{ моль};$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 0,446 \cdot 100 = 44,6 \text{ г.}$$

$$\text{Тогда } m_{\text{прим}} = m_{\text{техн}} - m(\text{CaCO}_3) = 50,0 - 44,6 = 5,4 \text{ г};$$

$$\omega_{\text{прим}} = \frac{m_{\text{прим}}}{m_{\text{техн}}} = \frac{5,4}{50,0} = 0,108 (10,8\%).$$

Задачу можно решить и по-другому. Находим $\omega_{\text{чист}}$ в известняке:

$$\omega_{\text{чист}} = \frac{m_{\text{чист}}}{m_{\text{техн}}} = \frac{44,6}{50,0} = 0,892 (89,2\%).$$

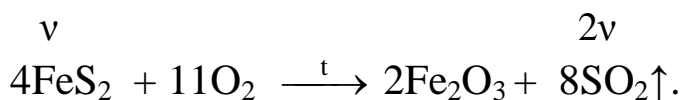
$$\text{Тогда } \omega_{\text{прим}} = 100 - \omega_{\text{чист}} = 100\% - 89,2\% = 10,2\%.$$

Ответ: 10,8%.

Приведем пример решения обратной задачи: указаны $m_{\text{техн}}$ и $\omega_{\text{прим}}$, а требуется найти m или V продукта, полученного из основного компонента.

Пример 3. Какой объем сернистого газа (л, н.у.) можно получить при обжиге 120 г пирита, в котором массовая доля примесей равна 10%?

Решение. Записываем уравнение реакции:



Находим $m(\text{FeS}_2)$ в техническом спирте:

$$m(\text{FeS}_2) = m_{\text{техн}} \cdot \omega(\text{FeS}_2) = 120 \cdot (1 - 0,1) = 108 \text{ г.}$$

Далее решаем задачу обычным образом:

$$v\text{SO}_2) = v(\text{FeS}_2) \cdot V_M; \quad \frac{v(\text{FeS}_2)}{4} = \frac{v(\text{SO}_2)}{8};$$

$$v(\text{SO}_2) = 2v(\text{FeS}_2) = 2 \cdot \frac{m(\text{FeS}_2)}{M(\text{FeS}_2)} = 2 \cdot \frac{108}{120} = 1,8 \text{ моль};$$

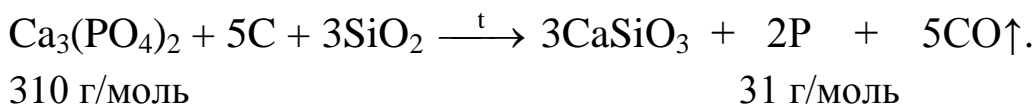
$$V(\text{SO}_2) = 1,8 \cdot 22,4 = 40,32 \text{ л.}$$

Ответ: 40,32 л.

При решении рассматриваемого типа задач трудности возникают при определении $m_{\text{техн}}$. Характерная ошибка рассмотрена в следующем примере.

Пример 4. Какая масса фосфорита с массовой долей примесей 15% потребуется для получения 31 г фосфора?

Решение. Уравнение реакции получения фосфора из фосфата кальция – основного компонента фосфорита



Далее по $m(\text{P})$ находим $\nu(\text{P})$, а по уравнению реакции – $\nu(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ и $m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$:

$$\nu(\text{P}) = \frac{m(\text{P})}{M(\text{P})} = \frac{31}{31} = 1 \text{ моль};$$

$$\frac{\nu(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{\nu(\text{P})} = \frac{1}{2}, \quad \nu(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{\nu(\text{P})}{2} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ моль};$$

$$m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 0,5 \cdot 310 = 155 \text{ г.}$$

Это масса чистого компонента, далее определим массу технического образца:

$$m_{\text{техн}} = \frac{m_{\text{чист}}}{\omega_{\text{чист}}} = \frac{m_{\text{чист}}}{1 - \omega_{\text{прим}}};$$

$$m_{\text{техн}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{155}{1 - 0,15} = 182 \text{ г.}$$

Можно использовать и метод логических рассуждений. Поскольку по условию задачи массовая доля в образце равна $100\% - 15\% = 85\%$, составляем пропорцию:

$$155 \text{ г} \xrightarrow{\text{составляют}} 85\%;$$

$$x = m_{\text{техн}} \xrightarrow{\quad\quad\quad} 100\%.$$

$$\text{Отсюда } x = m_{\text{техн}} = \frac{155 \cdot 100}{85} = 182 \text{ г.}$$

Характерная ошибка состоит в следующем. Найдя массу чистого образца, по ней затем определяют массу примесей. В данном случае ошибочный расчет выглядит так:

$$155 \text{ г} \quad \text{—————} \quad 100\%;$$

$$x = m_{\text{прим}} \text{ ————— } 15\%.$$

$$\text{Отсюда } x = m_{\text{прим}} = \frac{155 \cdot 15}{100} = 23 \text{ г.}$$

Тогда $m_{\text{техн}}$ находят суммированием $m_{\text{прим}}$ и $m_{\text{чист}}$:

$$m_{\text{техн}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 155 + 23 = 178 \text{ г.}$$

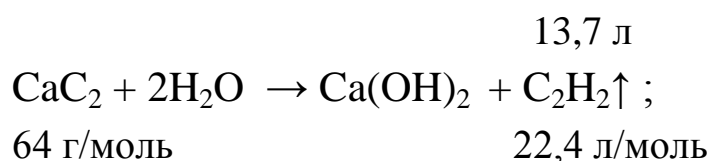
Это, конечно, неверно, поскольку неправильно была найдена $m_{\text{прим}}$: значение $m_{\text{прим}}$ находят по $m_{\text{техн}}$, а не по $m_{\text{чист}}$.

Ответ: 182 г.

В заключение рассмотрим еще один подобный пример.

Пример 5. Какую массу карбида кальция CaC_2 , в котором массовая доля примесей равна 7%, надо взять для получения 13,7 л (н. у.) ацетилена C_2H_2 ?

Решение. Записываем уравнение реакции:



$$v(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{13,7}{22,4} = 0,612 \text{ моль};$$

$$v(\text{CaC}_2) = v(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,612 \text{ моль};$$

$$m(\text{CaC}_2) = 0,612 \cdot 64 = 39,17 \text{ г};$$

$$\omega(\text{CaC}_2) = 1 - 0,07 = 0,93;$$

$$m_{\text{техн}} = \frac{m_{\text{чист}}(\text{CaC}_2)}{\omega_{\text{чист}}} = \frac{39,17}{0,93} = 42,1 \text{ г.}$$

Ответ: 42,1 г.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какой объем водорода (м^3 , н. у.) потребуется для полного восстановления технического магнитного железняка массой 200 кг, в котором массовая доля Fe_3O_4 составляет 60%?

2. Какая масса технического алюминия с массовой долей примесей 8% была обработана избытком соляной кислоты, если при этом выделилось 8,40 л (н. у.) водорода?

3. Найдите массу технического известняка, содержащего 15% примесей по массе, которая необходима для получения 7,8 л (н. у.) углекислого газа.

4. Для определения содержания NaCl в технической поваренной соли навеску технической соли массой 5,0 г растворили в 20,0 мл воды. К пробе полученного раствора массой 1,0 г добавили избыток раствора AgNO₃ и получили 0,47 г осадка. Какова массовая доля NaCl в технической поваренной соли?

5. Массовая доля хлора в техническом хлориде натрия равна 50%. Найдите массовую долю примесей в техническом препарате NaCl.

6. Массовая доля серы в техническом пирите равна 40%. Определите массовую долю FeS₂ в техническом пирите.

7. Технический хлорид натрия массой 13,0 г обработали избытком концентрированной серной кислоты и полученный газ растворили в воде. Для нейтрализации полученного раствора потребовалось 45,1 см³ раствора NaOH с массовой долей его 15% ($\rho = 1,16$ г/мл). Найдите массовую долю NaCl в техническом образце.

8. Какую массу (кг) красного железняка, содержащего 78% Fe₂O₃ по массе, надо взять для получения 200 кг сплава с массовой долей железа в нем 96%?

9. При анализе некоторой руды, содержащей серебро, была получена масса AgCl, в точности равная массе руды. Вычислите массовую долю серебра в руде.

Ответы: 1. 46,34 м³. 2. 7,34 г. 3. 41 г. 4. 95,8%. 5. 17,75%. 6. 88,1%. 7. 352 кг. 8. 75,3%.

10. ВЫХОД ПРОДУКТА РЕАКЦИИ. РАСЧЕТ ПОТЕРЬ

Зачастую при протекании химических реакций имеет место неполное превращение исходных веществ или происходят «потери» веществ,

в результате чего практически образующаяся масса (объем) того или иного продукта реакции оказывается меньше, чем теоретически рассчитанная по уравнению реакции. В этом случае говорят о *выходе продукта* реакции, который обозначается греческой буквой η (эта):

$$\eta = \frac{m_{\text{прак}}}{m_{\text{теор}}} (100\%) \text{ или } \eta = \frac{V_{\text{практ}}}{V_{\text{теор}}} (100\%) \text{ или } \eta = \frac{V_{\text{прак}}}{V_{\text{теор}}} (100\%). \quad (10.1)$$

Если $\eta=1$ (100%), то говорят, что реакция протекает *количественно*; в этом случае $m_{\text{прак}} = m_{\text{теор}}$.

Величина потерь ($\omega_{\text{пот}}$) связана с величиной выхода простым соотношением:

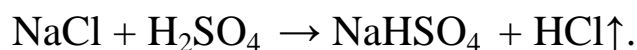
$$\eta = 1 - \omega_{\text{пот}} \text{ или } \eta = 100\% - \omega_{\text{пот}}(\%).$$

Пример 1. При действии избытка концентрированной серной кислоты на кристаллический хлорид натрия массой 11,7 г выделился хлороводород объемом 4 л (н.у.). Определите выход продукта (в процентах) реакции.

Решение. Рассчитаем количество NaCl, вступившего в реакцию:

$$\nu(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{11,7}{58,5} = 0,2 \text{ моль.}$$

Уравнение реакции имеет вид



Согласно уравнению реакции $\nu(\text{HCl}) = \nu(\text{NaCl}) = 0,2$ моль.

Найдем объем хлороводорода (н. у.) при количественном (100%) выходе:

$$V(\text{HCl})_{\text{теор}} = \nu(\text{HCl}) \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,2 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 4,48 \text{ л.}$$

Выход продукта реакции, если объем практический равен 4 л, составляет:

$$\eta(\text{HCl}) = \frac{V(\text{HCl})_{\text{прак}}}{V(\text{HCl})_{\text{теор}}} \cdot 100\% ;$$

$$\eta(\text{HCl}) = \frac{4}{4,48} \cdot 100 = 89\% .$$

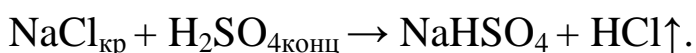
Ответ: 89%.

Пример 2. Хлороводород, полученный при действии избытка концентрированной серной кислоты на 11,7 г кристаллического NaCl, пропустили через раствор нитрата серебра (AgNO₃ взят в избытке). Определите массу осадка (AgCl), если выход продукта на каждой стадии равен 80%.

Решение. Определим количество хлорида натрия, вступившего в реакцию:

$$v(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})}; v(\text{NaCl}) = \frac{11,7}{58,5} = 0,2 \text{ моль.}$$

Запишем уравнение реакции:



Рассчитаем количество хлороводорода при количественном (100 %-м) выходе.

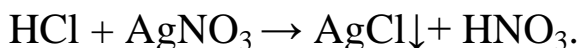
Согласно уравнению реакции

$$v(\text{NaCl}) = v(\text{HCl}); v(\text{NaCl}) = 0,2 \text{ моль.}$$

Определим практически полученное количество хлороводорода:

$$v_{\text{практ}}(\text{HCl}) = \frac{\eta \cdot v_{\text{теор}}(\text{HCl})}{100\%}; v_{\text{практ}}(\text{HCl}) = \frac{80 \cdot 0,2}{100} = 0,16 \text{ моль.}$$

Хлороводород с нитратом серебра реагирует по уравнению



Согласно уравнению реакции

$$v(\text{AgCl}) = v_{\text{практ}}(\text{HCl}); v(\text{AgCl}) = 0,16 \text{ моль.}$$

Вычислим массу хлорида серебра при количественном (100%-м) выходе:

$$m_{\text{теор}}(\text{AgCl}) = v(\text{AgCl}) \cdot M(\text{AgCl});$$

$$m_{\text{теор}}(\text{AgCl}) = 0,16 \cdot 143,5 = 23 \text{ г.}$$

Определим массу осадка:

$$m_{\text{теор}}(\text{AgCl}) = \frac{m_{\text{теор}}(\text{AgCl}) \cdot \eta}{100\%}; m_{\text{теор}}(\text{AgCl}) = \frac{23 \cdot 80}{100} = 18,4 \text{ г.}$$

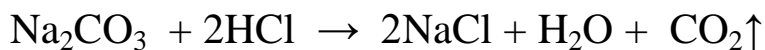
Ответ: 18,4 г.

Наибольшие трудности возникают при решении задач, в которых требуется определить массу исходного вещества по массе (объему)

продукта при заданной величине выхода реакции. В первую очередь это связано с неумением различать практическую и теоретическую массу (объемы) продукта.

Пример 3. Какую массу (г) карбоната натрия надо взять для получения 28,56 л (н. у.) углекислого газа при выходе реакции 85%?

Решение. Запишем уравнение реакции:



$$v = 1 \text{ моль}$$

$$v = 1 \text{ моль}$$

$$M = 106 \text{ г/моль}$$

$$V = 22,4 \text{ л/моль}$$

Рассуждаем следующим образом. Какой объем CO_2 указан в условии задачи – практический или теоретический? Конечно, практический, так как именно он получен реально, на практике. Запомним, что *массу (объем) исходного вещества находят по теоретической массе (объему) продукта.*

Итак, находим $V_{\text{теор}}(\text{CO}_2)$. Из выражения (10.1) следует:

$$V_{\text{теор}} = \frac{V_{\text{практ}}}{\eta}; \quad V_{\text{теор}}(\text{CO}_2) = \frac{28,56}{0,85} = 33,6 \text{ л.}$$

$$\text{Тогда } m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = v(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3);$$

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = v_{\text{теор}}(\text{CO}_2) = \frac{V_{\text{теор}}(\text{CO}_2)}{22,4} = \frac{33,6}{22,4} = 1,5 \text{ моль};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,5 \cdot 106 = 159 \text{ г.}$$

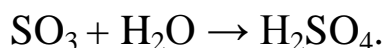
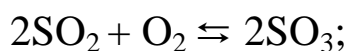
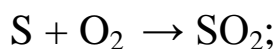
Ответ: 159 г.

Если известно значение η для всех стадий процесса, то

$$\sum \eta = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3. \quad (10.2)$$

Пример 4. Какую массу серы надо взять для получения 98 г серной кислоты, если значения выхода для первой, второй и третьей стадии равны 85%, 95% и 80% соответственно?

Решение. Уравнения реакций трехстадийного синтеза серной кислоты из серы следующие:



Указанная в формуле масса (98 г) серной кислоты – это практическая масса. Используем короткий способ решения.

Из приведенных выше уравнений реакций следует:

$$\text{а) } \nu(\text{S}) = \nu(\text{SO}_2) = \nu(\text{SO}_3) = \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль};$$

$$\text{б) } m_{\text{практ}}(\text{S}) = \nu(\text{S}) \cdot M(\text{S}) = 1 \cdot 32 = 32 \text{ г};$$

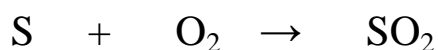
$$\text{в) } \sum \eta = 0,85 \cdot 0,90 \cdot 0,80 = 0,648 \text{ г};$$

$$\text{г) } m(\text{S})_{\text{теор}} = \frac{32}{\sum \eta} = \frac{32}{0,648} = 49 \text{ г}.$$

Ответ: 49 г.

Пример 5. Сожгли 320 г серы. Какая масса оксида серы (IV) была получена, если: а) потери в производстве составляют 10%; б) практический выход реакции равен 90%; в) исходное вещество содержит 10% примесей?

Решение.



$$\nu = 1 \text{ моль} \qquad \nu = 1 \text{ моль}$$

$$M = 32 \text{ г/моль} \qquad M = 64 \text{ г/моль}$$

Выполним расчет по уравнению реакции, согласно которому 1 моль S дает 1 моль SO₂.

$$32 \text{ г S} \quad \text{—} \quad 64 \text{ г SO}_2;$$

$$320 \text{ г S} \quad \text{—} \quad x \text{ г SO}_2; \qquad \text{отсюда } x = 640 \text{ г SO}_2.$$

Рассмотрим дополнительные условия.

1. Без потерь получено 640 г SO₂. Найдем массу потерь.

$$m(\text{потери SO}_2) = 0,1 \cdot 640 \text{ г} = 64 \text{ г};$$

$$m(\text{SO}_2, \text{ пол.}) = 640 \text{ г} - 64 \text{ г} = 576 \text{ г} \quad \text{или}$$

$$m(\text{SO}_2, \text{ пол.}) = 0,9 \cdot 640 = 576 \text{ г}.$$

$$2. m_{\text{практ}} = \eta \cdot m_{\text{теор}} = 0,9 \cdot 640 \text{ г} = 576 \text{ г}.$$

Найдем массу продукта, полученного практически, также с использованием пропорции:

$$640 \text{ г} \quad \text{—} \quad 100\%;$$

$$x \text{ г} \quad \text{—} \quad 90\%.$$

Анализируя решения 1 и 2, сделаем вывод, что потери и выход – взаимосвязанные понятия. Если потери 20%, то выход 80%, и наоборот.

3. Найдем массу примеси в исходной сере:

$$m(\text{примеси}) = 0,1 \cdot 320 \text{ г} = 32 \text{ г};$$

$$m(\text{чистой S}) = 320 \text{ г} - 32 \text{ г} = 288 \text{ г}.$$

Можно массу чистой серы найти сразу:

$$m(\text{чистой S}) = 0,9 \cdot 320 \text{ г} = 288 \text{ г}.$$

Найдем массу оксида серы. В расчетах участвуют массы чистых веществ.

$$32 \text{ г} \quad \text{—} \quad 64 \text{ г SO}_2;$$

$$288 \text{ г S} \quad \text{—} \quad x \text{ г SO}_2. \quad \text{Отсюда } x = 576 \text{ г SO}_2.$$

Ответ: а) 576 г; б) 576 г; в) 576 г. Ответы одинаковые, но получены в результате различных рассуждений.

В последнем примере была дана масса исходного вещества. Обратная задача, где дана масса продукта, которую необходимо получить, является более сложной.

Пример 6. Необходимо получить 640 г SO_2 . Какую массу серы надо взять, если: а) потери в производстве 10%; б) выход оксида равен 90%; в) сера содержит 10%?

Решение. Зная потери, найдем практический выход. Выход реакции равен 90% ($100\% - 10\%$).

Найдем теоретическую массу оксида серы, исходя из условия задачи:

$$m_{\text{теор}} = \frac{m_{\text{практ}}}{\eta} = \frac{640 \text{ г}}{0,9} = 711,1 \text{ г SO}_2,$$

$$\text{или } 640 \text{ г} \quad \text{—} \quad 90\%;$$

$$x \quad \text{—} \quad 100\%. \quad \text{Отсюда } x = 711,1 \text{ г SO}_2.$$

Найдем требуемую массу серы:

$$32 \text{ г S} \quad \text{—} \quad 64 \text{ г SO}_2;$$

$$x \text{ г} \quad \text{—} \quad 100\%. \quad \text{Отсюда } x = 355,6 \text{ г}.$$

Если исходная сера содержит 10% примесей, то 90% массы является чистой серой. Масса чистой серы, найденная по уравнению реакции, равна 320 г.

Ответ: 355,6 г.

Задачи для самостоятельного решения

1. Гидроксид кальция прореагировал с 315 г азотной кислоты. Найдите массу полученной соли, если выход реакции составляет 98%.

2. Какой объем SO_3 (л, н. у.) можно получить при каталитическом окислении 80 л SO_2 (н.у.) если выход продукта равен 80%?

3. Какой объем (м^3 , н. у.) NO получится при каталитическом окислении 56 м^3 аммиака, если выход реакции составляет 60%?

4. При растворении в воде 28,4 г P_2O_5 получили 36 г H_3PO_4 . Рассчитайте выход кислоты.

5. Какую массу CuS надо сжечь, чтобы получить 17,92 л (н. у.) SO_2 , если выход реакции равен 80%?

6. При действии избытка концентрированной серной кислоты на 34,0 г нитрата натрия получили 22,7 г азотной кислоты. Определите выход азотной кислоты.

7. Какую массу раствора HNO_3 с массовой долей ее 63% можно получить из 170 г NaNO_3 при выходе реакции 80%?

8. Хлороводород, полученный из 214 г NaCl при нагревании с концентрированной H_2SO_4 , поглощен водой, при этом образовалось 500 г раствора с массовой долей HCl 26,06%. Вычислите выход хлороводорода в реакции между NaCl и H_2SO_4 .

9. Из 1 кг поваренной соли с массовой долей примесей 10% получили 1,25 л соляной кислоты с массовой долей хлороводорода 30% ($\rho=1,15\text{г/мл}$). Определите выход хлороводорода.

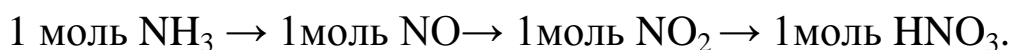
10. Из каждой тонны железной руды, содержащей 80% Fe_3O_4 , выплавили 570 кг чугуна, содержащего 95% железа. Чему равен выход железа?

Ответы: 1. 401,8 г. 2. 64 л. 3. 33,6 м^3 . 4. 91,8%. 5. 96 г. 6. 90%. 7. 160 г. 8. 97,5%. 9. 76,8%. 10. 93,5%.

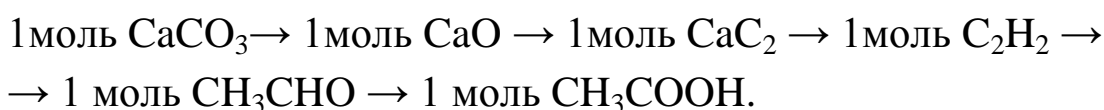
11. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЦЕПОЧКИ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Использование стехиометрических цепочек (схем) сокращает расчеты и демонстрирует умение пользоваться количественными соотношениями в химии.

Характерные примеры стехиометрических цепочек – производство серной и азотной кислот:



Синтез уксусной кислоты из карбоната кальция включает 5 стадий:



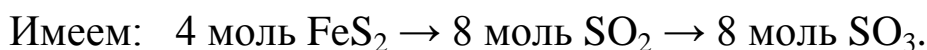
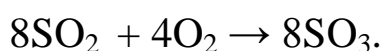
В решении задачи необходимо привести все протекающие реакции, но для количественных расчетов использовать стехиометрическую цепочку без промежуточных соединений. Коэффициенты (число моль) в цепочке расставляются следующим образом.

Когда написаны уравнения все протекающих реакций, то коэффициент (число моль) перед интересующим нас веществом в последующей реакции должен быть таким же, как в предыдущей реакции. Это достигается умножением или делением коэффициентов уравнений на соответствующие числа.

Например, схема синтеза H_2SO_4 включает три реакции:



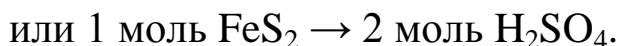
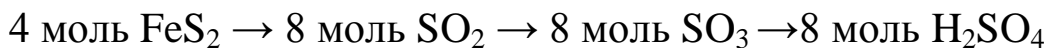
Отсюда следует, что 4 моль FeS_2 соответствует 8 моль SO_2 . В уравнении (11.2) коэффициент перед SO_2 сделаем равным 8. Для этого все члены его умножим на 4:



В уравнении (11.3) сделаем коэффициент перед SO_3 равным 8, для этого все члены уравнения умножим на 8:

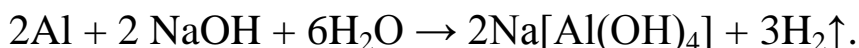


Получаем:

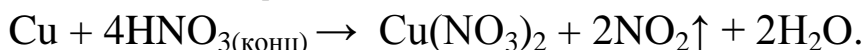


Пример 1. 1,0 г смеси меди и алюминия обработали раствором NaOH. Нерастворимый остаток отделили и растворили в азотной кислоте, затем полученный раствор выпарили и сухой остаток прокалили до постоянной массы, равной 0,6 г. Найдите массы металлов в смеси.

Решение. При обработке раствором щелочи протекает следующая реакция:



Остаток представляет собой медь, которая при действии азотной кислоты превращается в нитрат меди (II). В условии не уточняется концентрация азотной кислоты, так как медь реагирует и с разбавленной, и с концентрированной кислотой, превращаясь в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.



При выпаривании раствора удаляется вода и сухой остаток представляет собой $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Нитрат меди разлагается при прокаливании:

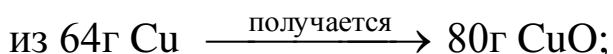


Масса оксида меди равна 0,6 г.

Составим цепочку превращений меди, учитывая молярные соотношения в уравнении реакции:



$M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$, следовательно,



Или: $v(\text{CuO}) = 0,6\text{г}/80(\text{г/моль}) = 0,0075 \text{ моль}$;

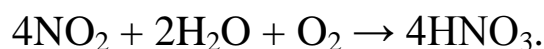
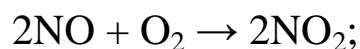
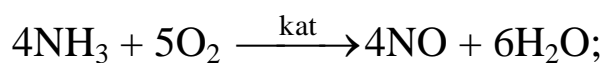
$v(\text{Cu}) = v(\text{CuO})$, $m(\text{Cu}) = v \cdot M = 0,0075 \cdot 64 = 0,48 \text{ г}$.

Найдем массу алюминия в смеси: $m(\text{Al}) = 1,0 - 0,48 = 0,52 \text{ г}$.

Ответ: 0,48г Cu , 0,52г Al.

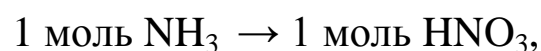
Пример 2. Какую массу азотной кислоты можно получить из 0,3 т аммиака, если выход кислоты по отношению к теоретически возможному равен 90%?

Решение. Производство азотной кислоты включает три стадии:



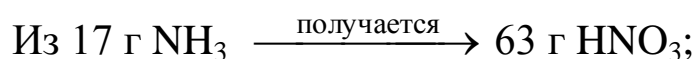
Имеем: 4 моль $\text{NH}_3 \rightarrow$ 4 моль $\text{NO} \rightarrow$ 4 моль $\text{NO}_2 \rightarrow$ 4 моль HNO_3 .

Расчет ведем по схеме:



$M(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль}$, $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль}$.

Найдем теоретически возможную массу азотной кислоты.



из 0,3 т $\text{NH}_3 \xrightarrow{\quad\quad\quad} x \text{ т } \text{HNO}_3$. Отсюда $x = 1,11 \text{ т } \text{HNO}_3$.

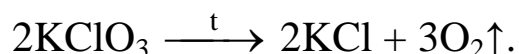
Найдем полученную практически массу азотной кислоты:

$$m_{\text{HNO}_3 (\text{практич})} = \eta \cdot m_{(\text{теор})} = 0,9 \cdot 1,11 = 0,999 \text{ т} \approx 1 \text{ т}.$$

Ответ: 1 т.

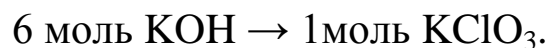
Пример 3. Через раствор KOH пропустили хлор при нагревании. Затем раствор упарили и остаток прокалили до постоянной массы. При этом масса остатка уменьшилась на 4,8 г. Определите массу гидроксида калия, вступившего в реакцию.

Решение.

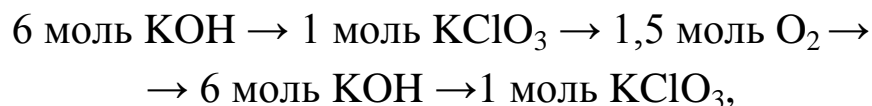


Масса уменьшилась на массу кислорода: $m(\text{O}_2) = 4,8 \text{ г}$.

В стехиометрической цепочке необходимо связать KOH и O_2 . Из первого уравнения следует, что



В последующем уравнении коэффициент перед KClO_3 следует сделать равным 1. Для этого разделим все коэффициенты второго уравнения на 2:



или 12 моль КОН \rightarrow 3 моль O_2 .

Упростим 4 моль КОН \rightarrow 1 моль O_2 .

Таким образом, если в реакцию вступит 4 моль КОН, выделится 1 моля O_2 . Составим пропорцию:

4·56 г КОН \rightarrow 32 г O_2 ;

x г КОН \rightarrow 4,8 г O_2 ; отсюда x = 33,6 г КОН.

Или $v(O_2) = \frac{48 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 0,15 \text{ моль}$;

$v(\text{КОН}) = 4v(O_2) = 0,6 \text{ моль}$.

$m(\text{КОН}) = v \cdot M = 0,6 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 33,6 \text{ г}$.

Ответ: 33,6 г КОН.

Задачи для самостоятельного решения

1. Оксид серы (IV) растворили в воде и к полученному раствору добавили бромную воду до появления окраски брома, а затем избыток раствора хлорида бария. В результате получен осадок массой 2,6 г. Какой объем оксида серы (IV) (н.у.) был растворен в воде?

2. После нагревания 7,95 г смеси нитратов цинка и калия полученные газы пропустили через воду, причем 0,67 л газа не поглотилось (оксид азота (IV) поглотился весь). Найдите массу нитрата цинка в смеси.

3. Фосфор, количественно выделенный из 31,0 г $Ca_3(PO_4)_2$, окислили в избытке кислорода и полученный продукт растворили в 200 мл раствора КОН, 1 л которого содержит 1,5 моль щелочи. Какие соли и в каких количествах содержатся в полученном растворе?

4. При обработке соляной кислоты смеси веществ, полученных при прокаливании 30 г оксида кремния (IV) и 30 г магния, выделилось 4,48 л (н.у.) водорода. Определите количество (моль) полученного кремния.

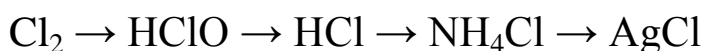
5. Осуществите превращения согласно схемам:

$NaCl \rightarrow Na \rightarrow NaOH \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow NaCl$

$Ca(NO_3) \rightarrow Ca_3(PO_4) \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow Na_3PO_4$

$Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$

$FeS \rightarrow H_2S \rightarrow FeS \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe$



Ответы: 1. 0,25 л. 2. 1,89 г. 3. 0,1 моль KH_2PO_4 , 0,1 моль K_2HPO_4 .
4. 0,475 моль.

12. РАСТВОРЫ

Раствор – многокомпонентная термодинамически устойчивая однородная система переменного состава. Компоненты раствора – *растворитель* и *растворенное вещество*.

Растворимость – способность вещества раствориться в растворителе.

Коэффициент растворимости – число граммов растворенного вещества, содержащееся в 100 г растворителя при данной температуре.

Пример 1. Вычислите коэффициент растворимости хлорида бария в воде при 0 °С, если при этой температуре в 13,1 г раствора содержится 3,1 г BaCl_2 .

Решение. Коэффициент растворимости (или растворимость) выражают массой вещества (г), которое можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре. Масса раствора BaCl_2 13,1 г. Следовательно, в 10 г воды при 0 °С содержится 3,1 г BaCl_2 . Растворимость BaCl_2 при 0 °С равна $(100 \cdot 3,1) / 10 = 31$ г.

Ответ: 31 г.

Пример 2. Какую массу KI надо растворить в 0,5 л воды для приготовления насыщенного раствора, если коэффициент растворимости равен 135,8 г?

Решение. Задачу можно решить по-разному. Разберем два варианта.

Вариант 1. Используем понятие массовой доли насыщенного раствора:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V \cdot \rho = 500 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 500 \text{ г};$$

$$\omega = 135,8 / (100 + 135,8) = 0,576.$$

Пусть масса KI , необходимая для приготовления насыщенного раствора, равна x г. Тогда

$$0,576 = m_{\text{B}}(\text{KI}) / (m_{\text{B}}(\text{KI}) + m(\text{H}_2\text{O})) = x / (x + 500);$$

отсюда $x = 679$ г.

Вариант 2. В соответствии с определением коэффициента растворимости рассуждаем следующим образом:

В 100 г H_2O $\xrightarrow{\text{может раствориться}}$ 135,8 г KI;

в 500 г $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ x г. Отсюда $x = 679$ г.

Ответ: 679 г.

На практике при приготовлении растворов применяются различные способы выражения состава: массовая, молярная, объемная доля; молярная, нормальная, моляльная; титр и др.

Пример 3. Определите массовую долю (%) хлорида калия в растворе, содержащем 0,053 кг KCl в 0,5 л раствора, плотность которого 1063 кг/м^3 .

Решение. Массовая доля ω показывает, сколько единиц массы растворенного вещества содержится в 100 единицах массы раствора.

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}, \quad (12.1)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества; $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора.

Масса раствора равна произведению объема раствора V на его плотность ρ :

$$m = \rho V, \text{ тогда } \omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\rho V} \cdot 100\% .$$

$$\text{Массовая доля хлорида калия равна } \omega = \frac{0,053 \cdot 100}{1063 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} 10\% .$$

Ответ: 10%.

Пример 4. В 200 мл воды растворено 40 г KI. Какова массовая доля соли в данном растворе?

Решение. Масса растворителя (воды)

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \cdot 200 = 200 \text{ г.}$$

$$\text{Масса раствора } m = m(\text{KI}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 40 + 200 = 240 \text{ г.}$$

Массовая доля соли в растворе:

$$\omega(\text{KI}) = \frac{m(\text{KI})}{m} = \frac{40}{240} = 0,167 \text{ или } 16,7\%.$$

Ответ: 0,167 или 16,7%.

Пример 5. К 400 мл раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,1 \text{ г/мл}$) с массовой долей 0,15 добавили 60 г H_2O . Какова массовая доля H_2SO_4 в новом растворе?

Решение. Масса исходного раствора $m = \rho V = 400 \cdot 1,1 = 440 \text{ г}$.

Масса растворенного вещества в этом растворе

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m = 0,15 \cdot 440 = 66 \text{ г}.$$

Масса раствора $m_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{H}_2\text{O}) = 60 + 440 = 500 \text{ г}$.

Массовая доля H_2SO_4

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{66}{550} = 0,132 \text{ или } 13,2\%.$$

Ответ: 0,132 или 13,2%.

Пример 6. Коэффициент растворимости NH_4Cl при 15°C 35 г. Найдите массовую долю NH_4Cl в насыщенном при 15°C растворе.

Решение. Из определения коэффициента растворимости масса растворенной соли составляет 35 г. Следовательно, масса раствора

$$M_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 100 + 35 = 135 \text{ г}.$$

Массовая доля NH_4Cl составляет

$$\omega(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{35}{135} = 0,259 \text{ или } 25,9\%.$$

Ответ: 0,259 или 25,9%.

Пример 7. Найдите моляльность 40%-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,307 \text{ г/см}^3$).

Решение. Моляльная концентрация (моляльность) C_m (или m) раствора (моль/кг) показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 1 кг (или 1000 г) растворителя:

$$C_m = \frac{V_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}}; \quad (12.2)$$

$$v_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}}. \quad (12.3)$$

Количество H_2SO_4 , содержащееся в 1 л 40%-ной H_2SO_4 с $\rho=1,307\text{г/см}^3$, составляет

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1000 \cdot 1,307 \cdot 0,4}{98} = 5,35 \text{ моль}.$$

$$C_m = \frac{5,335}{1,307 \cdot 0,6} = 6,803 \text{ моль/кг}.$$

Ответ: 6,803 моль/кг.

Пример 8. Вычислите массу хлорида натрия, содержащегося в растворе объемом 200 мл, если его молярная концентрация 2 моль/л.

Решение. Молярная концентрация (молярность) C_M (или M) раствора (моль/л) показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 1 л раствора, т.е. это отношение количества растворенного вещества v (моль) к объему раствора V (л).

$$C_M = \frac{v_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}. \quad (12.4)$$

Вычислим число моль NaCl , которое содержится в растворе объемом 0,2 л:

$$v = C_M \cdot V = 2 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,4 \text{ моль}.$$

Вычислим массу NaCl :

$$m(\text{NaCl}) = M(\text{NaCl}) \cdot v;$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,4 \text{ моль} \cdot 58,5 \text{ г/моль} = 23,4 \text{ г}.$$

Ответ: 23,4 г.

Пример 9. Раствор объемом 500 мл содержит NaOH массой 5 г. Определите молярную концентрацию этого раствора.

Решение. Вычислим количество вещества NaOH :

$$v(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{5}{40} = 0,125 \text{ моль}.$$

Определим молярную концентрацию раствора:

$$C_M = \frac{v}{V} = \frac{0,125}{0,5} = 0,25 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 0,25 моль/л.

Пример 10. Определите молярную концентрацию эквивалента хлорида железа (III), если в 0,3 л этого раствора содержится 21,33 г FeCl₃.

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация или нормальность, моль/л) $C\left(\frac{1}{z}X\right)$ показывает число молярных масс эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{э}} \cdot V}, \quad (12.5)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г; $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л.

Решение. Молярная масса эквивалента FeCl₃ равна

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

Молярная концентрация эквивалента раствора FeCl₃ составляет

$$C\left(\frac{1}{3}\text{FeCl}_3\right) = \frac{21,33}{54,17 \cdot 0,3} = 1,31 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 1,31 моль/л.

При определении концентраций можно пользоваться логическими рассуждениями.

Пример 11. Сколько граммов CuSO₄ нужно взять для приготовления 200 мл 0,5 Н раствора?

$$\text{Решение. } M_{\text{э}}(\text{CuSO}_4) = \frac{M(\text{CuSO}_4)}{z} = \frac{160}{2} = 80 \text{ г/моль.}$$

Определим число эквивалентов в 200 мл 0,5Н раствора.

В 1000 мл 0,5Н раствора $\xrightarrow{\text{содержится}}$ 0,5 г/моль,

в 200 мл 0,5Н раствора $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ x г/моль;

отсюда $x = 0,1$ г/моль.

Определим количество CuSO₄, нужное для приготовления 200 мл 0,5Н раствора.

80 г CuSO_4 $\xrightarrow{\text{составляет}}$ 1 г/моль (1 экв. масса),
 x г $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ 0,1 г/моль;

отсюда $x = 8$ г CuSO_4 .

Ответ: 80 г.

Если известны объемы и нормальности двух растворов, в расчетах часто используются формулы вида:

$$V_1 \cdot C\left(\frac{1}{z} X_1\right) = V_2 \cdot C\left(\frac{1}{z} X_2\right); \quad (12.6)$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}}. \quad (12.7)$$

Пример 12. Сколько мл 0,1 Н раствора щелочи надо взять для нейтрализации 100 мл 0,01 Н раствора кислоты?

Решение. $V_{\text{щ}} \cdot C_{\text{Нщ}} = V_{\text{к}} \cdot C_{\text{Нк}}$; $V_{\text{щ}} \cdot 0,1 = 100 \cdot 0,01$;

отсюда $V_{\text{щ}} = 10$ мл.

Ответ: 10 мл.

В аналитической химии широко применяется *титр* раствора T – масса растворенного вещества (г), содержащаяся в 1 мл (см^3) раствора.

Пример 13. Определите титр раствора КОН, если $C_{\text{Н}}(\text{КОН}) = 0,01$ моль/л.

Решение. В 1 л 0,01Н раствора КОН содержится $\frac{56}{1} \cdot 0,01 = 0,56$ г

КОН. Титр этого раствора равен

$$T = \frac{0,56}{1000} = 0,00056 \text{ г/мл.}$$

Ответ: 0,00056 г/мл.

Пример 14. Определите титр 0,2Н раствора соды Na_2CO_3 .

Решение. $M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{z} = \frac{106}{2} = 53$ г/моль.

$$T = \frac{C_{\text{Н}} \cdot M_{\text{Э}}}{1000} = \frac{0,2 \cdot 53}{1000} = 0,0106 \text{ г/мл.}$$

Ответ: 0,0106 г/мл.

Пример 15. Рассчитайте мольные доли глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и воды в растворе с массовой долей глюкозы 36%.

Решение. Молярная доля N_i вещества в растворе равна отношению количества данного вещества v_i к общему количеству всех веществ, содержащихся в растворе:

$$N_i = \frac{v_i}{\sum_{i=1}^n v_i}, \quad (12.8)$$

где $\sum_{i=1}^n v_i$ – суммарное количество всех веществ, содержащихся в растворе.

Сумма молярных долей всех компонентов раствора равна 1 или 100%.

В 100 г раствора с массовой долей глюкозы, равной 36%, содержится 36 г глюкозы и 64 г воды. Определяем количества вещества воды и глюкозы:

$$v(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 36/180 = 0,2 \text{ моль};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 64/18 = 3,56 \text{ моль};$$

$$v(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + v(\text{H}_2\text{O}) = 0,2 + 3,56 = 3,76 \text{ моль};$$

$$N(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,2/3,76 = 0,053 \text{ или } 5,3\%;$$

$$N(\text{H}_2\text{O}) = 3,56/3,76 = 0,947 \text{ или } 94,7\%.$$

Ответ: 5,3% $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и 94,7% H_2O .

Пример 16. 40 г этилового спирта растворили в 60 г воды. Определите объемную долю (в процентах) этилового спирта. Плотность этилового спирта равна 0,8 г/мл, воды – 1 г/мл. Изменением объемов при смешивании пренебречь.

Решение. Рассчитаем объемы этилового спирта и воды:

$$V(\text{спирт}) = m(\text{спирт})/\rho(\text{спирт}) = 40/0,8 = 50 \text{ мл};$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/\rho(\text{H}_2\text{O}) = 60/1 = 60 \text{ мл}.$$

Объем раствора равен сумме объемов этилового спирта и воды:

$$V(\text{р-ра}) = V(\text{спирт}) + V(\text{H}_2\text{O}) = 50+60 = 110 \text{ мл}.$$

Отсюда объемная доля спирта составляет

$$\varphi(\text{сп.}) = \frac{V(\text{сп.})}{V_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{50}{110} \cdot 100\% = 45,5\% \text{ об.}$$

Ответ: 45,5%.

Рассмотрим несколько примеров, связанных с пересчетом концентраций растворов из одних единиц в другие.

Пример 17. Определите молярную концентрацию (моль/л) гидроксида натрия в растворе с массовой долей NaOH 30,78% и плотностью 1,34 г/мл.

Решение. Выбираем образец раствора объемом 1л. Определяем его массу:

$$m(p-ra) = V(p-ra) \cdot \rho(p-ra) = 1000 \cdot 1,34 = 1340 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу NaOH в образце:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{\omega \cdot m(p-ra)}{100\%} = \frac{30,78 \cdot 1340}{100} = 412 \text{ г.}$$

Определим количество вещества NaOH в образце:

$$\nu(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/M(\text{NaOH}) = 10,3 \text{ моль.}$$

Молярная концентрация NaOH составляет

$$C_M(\text{NaOH}) = \nu(\text{NaOH})/V(p-ra) = 10,3/1 = 10,3 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 10,3 моль/л.

Пример 18. Молярность раствора едкого кали KOH равна 3,8 моль/л, его плотность 1,174 г/мл. Вычислите массовую долю (%) KOH в этом растворе.

Решение. Определим количество вещества KOH в 1л раствора:

$$\nu = C_M \cdot V = 3,8 \cdot 1 = 3,8 \text{ моль.}$$

Определим массу KOH в 1л раствора:

$$m(\text{KOH}) = \nu(\text{KOH}) \cdot M = 3,8 \cdot 56 = 212,8 \text{ г.}$$

Масса 1л раствора составляет:

$$m(p-ra) = V\rho = 1000 \cdot 1,174 = 1174 \text{ г.}$$

Определим массовую долю (%) едкого кали в растворе:

$$\omega(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{m(p-ra)} \cdot 100\% = \frac{212,8}{1174} \cdot 100\% = 18\%.$$

Ответ: 18%.

Пример 19. Вычислите молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию и моляльность раствора, в которой массовая доля сульфата меди (II) равна 10%. Плотность раствора 1107 кг/м³.

Решение. Определим молярную массу и молярную массу эквивалента CuSO_4 :

$$M_{\text{Э}}(\text{CuSO}_4) = \frac{M(\text{CuSO}_4)}{Z} = \frac{160}{2} = 80 \text{ г/моль.}$$

В 100 г раствора с $\omega(\text{CuSO}_4) = 10\%$ содержится 10 г CuSO_4 и 90 г H_2O . Следовательно, моляльность раствора CuSO_4 составляет

$$C_m = \frac{\nu(\text{CuSO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10}{160 \cdot 0,09} = 0,695 \text{ моль/кг.}$$

Молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента относятся к 1 л раствора. Масса 1 л раствора составляет

$$m = \rho V = 10 \cdot 1000 = 1107 \text{ г.}$$

В этой массе раствора содержится $1107 \cdot 0,1 = 110,7$ г CuSO_4 , что составляет

$$\nu(\text{CuSO}_4) = 110,7/160 = 0,693 \text{ моль или } C_M = 0,693 \text{ моль/л;}$$

$$\nu_{\text{ЭКВ}}(\text{CuSO}_4) = 110,7/80 = 1,386 \text{ моль или } C_H = 1,386 \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента данного раствора соответственно равны 0,693 и 1,386 моль/л.

Ответ: 1,386 моль/л; 0,693 моль/л; 0,696 моль/кг.

Рассмотрим примеры на приготовление и смешивание растворов.

Пример 20. Какие массы (г) Na_2SO_3 и воды необходимо взять для приготовления 5 л раствора ($\rho = 1,075$ г/мл) с $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 8\%$?

Решение. Находим массу раствора соли, учитывая, что объем соли равен 5000 мл:

$$m = V\rho = 5000 \cdot 1,075 = 5375 \text{ г.}$$

Рассчитаем $m(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ в этом растворе:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega = 5375 \cdot 0,08 = 430 \text{ г.}$$

Отсюда получаем массу воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 5375 - 430 = 4945 \text{ г.}$$

Ответ: 4945 г воды; 430 г соли.

Пример 21. Из 400 г раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$ выпариванием удалили 100 г воды. Чему равна массовая доля кислоты в оставшемся растворе?

Решение. Масса конечного раствора составляет

$$m_{\text{р-ра}}(\text{кон.}) = m_{\text{р-ра}}(\text{исх.}) - m(\text{H}_2\text{O}) = 400 - 100 = 300 \text{ г.}$$

В исходном и конечном растворах масса H_2SO_4 одинаковая, следовательно,

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_{\text{р-ра}}(\text{исх.}) \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 400 \cdot 0,5 = 200 \text{ г.}$$

Тогда в полученном растворе $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 200/300 = 0,667$ или 66,7%.

Ответ: 0,667 или 66,7%.

Пример 22. В каком объеме воды (мл) надо растворить 67,2 л (н.у.) хлороводорода, чтобы получить раствор с массовой долей $\omega(\text{HCl}) = 9,0\%$?

Решение. Пусть искомая масса воды равна x г. Находим массу HCl и составляем выражение для $\omega(\text{HCl}) = 0,09$:

$$m(\text{HCl}) = v(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = \frac{V(\text{HCl})}{V_M} \cdot M(\text{HCl}) = \frac{67,1}{22,4} \cdot 36,5 = 109,5 \text{ г.}$$

$$0,09 = \frac{109,5}{x + 109,5}. \quad \text{Отсюда } x = m(\text{HCl}) = 1107 \text{ г.}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = m/\rho = 1107/1,0 = 1107 \text{ мл.}$$

Ответ: 1107мл.

Рассмотрим пример расчета, связанного с приготовлением разбавленного раствора из концентрированного.

Пример 23. Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 30% ($\rho = 1180 \text{ кг/м}^3$) требуется для приготовления 20 л 0,5 М раствора этой кислоты?

Решение. Сначала определим массу HNO_3 в 20 л 0,5 М раствора:

$$C_M(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{MV},$$

следовательно, $m(\text{HNO}_3) = C_M(\text{HNO}_3) \cdot MV$;

$$m(\text{HNO}_3) = 0,5 \cdot 63 \cdot 20 = 630 \text{ г.}$$

Далее определим, в каком объеме раствора с $\omega = 30\%$ содержится 630 г HNO_3 :

$$V = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{m(\text{HNO}_3)}{\omega \rho} \cdot 100\% = \frac{630 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{30 \cdot 1180} = 1,78 \text{ л.}$$

Ответ: 1,78 л.

Пример 24. Какую массу воды и какой объем раствора H_2SO_4 с $\omega = 80\%$ ($\rho = 1,8$ г/мл) надо взять для приготовления 200 г раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$?

Решение. Найдем $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в полученном растворе:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m \cdot \omega = 200 \cdot 0,2 = 40 \text{ г.}$$

Такая же масса H_2SO_4 содержится в исходном растворе с $\omega = 80\%$. Таким образом, можно найти массу исходного раствора кислоты и его объем.

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega} = \frac{40}{0,8} = 50 \text{ г.}$$

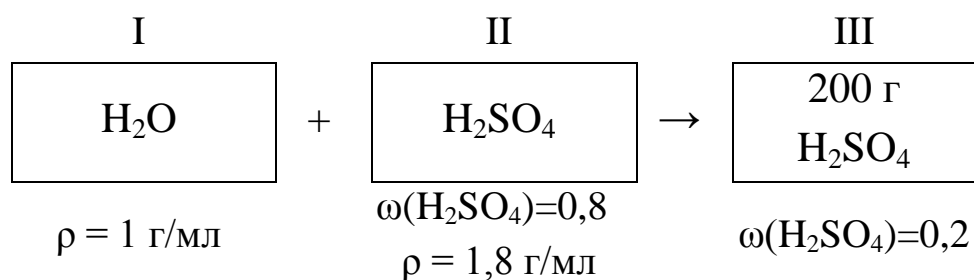
$$V = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{50}{1,8} = 27,8 \text{ мл.}$$

Искомая масса воды равна разности между массой полученного раствора (200 г) и массой исходного раствора кислоты:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 200 - 50 = 150 \text{ г.}$$

Ответ: 150 г; $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 27,8$ мл.

Следует отметить, что подобные задачи удобно решать, изображая смешиваемые растворы (в данном случае – вода и раствор серной кислоты) с помощью сосудов (стаканов). Такой метод (*метод сосудов*) позволяет наглядно представлять, как оперировать массами веществ и растворов. Так, для предыдущей задачи имеем:



Наглядно видно, что вся масса H_2SO_4 в полученном растворе III взята из раствора II, а масса воды равна разности масс растворов III и II.

Нерациональный, однако часто используемый способ решения предыдущей задачи состоит в следующем.

Определив $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в растворе III, находим массу воды в нем:

$$m^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}) = 200 - 40 = 60 \text{ г.}$$

Зная, что $m_{p-ра}^{II} = 50$ г, а масса вещества в нем составляет 40 г, находим массу воды в растворе II:

$$m^{II}(H_2O) = 50 - 40 = 10 \text{ г.}$$

Теперь массу искомой воды $m^I(H_2O)$ рассчитываем как разность между массами воды в растворах III и II:

$$m^I(H_2O) = m^{III}(H_2O) - m^{II}(H_2O) = 160 - 10 = 150 \text{ г.}$$

Ответ: 150 г.

Пример 25. В каких отношениях по массе следует смешать между собой растворы с массовыми долями вещества, равными 10% и 30%, чтобы получить раствор с массовой долей вещества 15%?

Решение. Задача решается несколькими способами.

Вариант 1. Пусть масса раствора с $\omega = 10\%$ равна x г, тогда масса вещества в нем $m_{в-ва} = 0,1x$.

Аналогично: масса раствора с $\omega = 30\%$ равна y г, а масса вещества в нем составляет $m_{в} = 0,3y$.

Составляем выражение для массовой доли конечного раствора:

$$0,15 = \frac{0,1x + 0,3y}{x + y}, \text{ отсюда } \frac{x}{y} = \frac{3}{1}.$$

Следовательно, отношение масс смешиваемых растворов равно 3 : 1.

Вариант 2. Пусть надо приготовить 100 г раствора с $\omega = 0,15$. Тогда масса вещества в нем равна $100 \cdot 0,15 = 15$ г. Обозначая как x и y массы растворов с массовыми долями соответственно 0,1 и 0,3, получаем

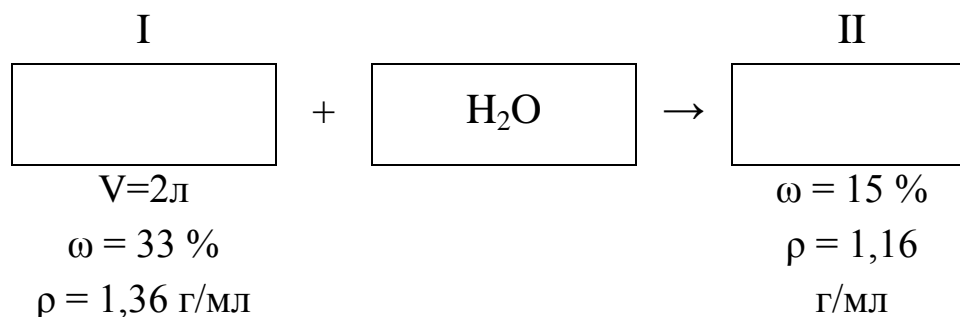
$$\begin{cases} x + y = 100 \\ 0,1x + 0,3y = 15 \end{cases}, \text{ отсюда } x = 75 \text{ г; } y = 25 \text{ г; } x : y = 75 : 25 = 3 : 1.$$

Подобные задачи нередко решаются с помощью так называемого «правила креста», однако такой подход мы не предлагаем, поскольку он не способствует развитию логического мышления и выхолащивает химическую сущность задачи.

Ответ: три части раствора с $\omega = 10\%$ и одну часть раствора с $\omega = 30\%$ по массе.

Пример 26. Какой объем раствора с $\omega(\text{NaOH}) = 15\%$ ($\rho = 1,16$ г/мл) можно приготовить из 2 л его раствора с $\omega(\text{NaOH}) = 33\%$ ($\rho = 1,36$ г/мл)?

Решение. Для решения задачи используем «метод сосудов».



Очевидно, массы NaOH в сосудах I и II одинаковы. Тогда найдем ω(NaOH) в сосуде I и, зная ω(NaOH) для сосуда II, определим массу раствора в нем, а затем и его объем.

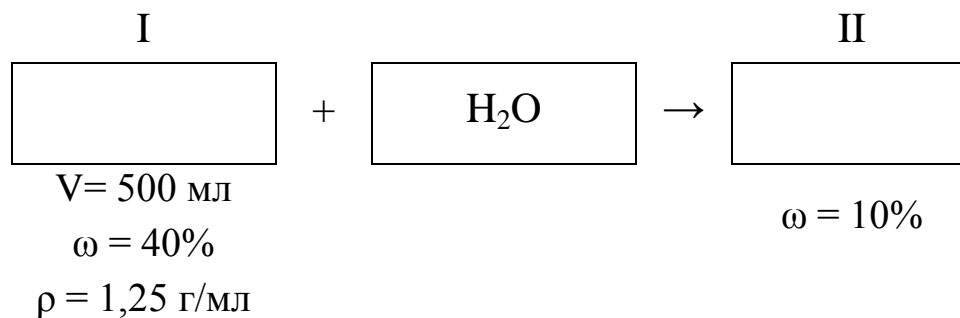
Для сосуда I: $m_{\text{р-ра}} = V\rho = 2000 \cdot 1,36 = 2720 \text{ г};$
 $m_{\text{в-ва}} = 2720 \cdot 0,33 = 897,6 \text{ г}.$

Для сосуда II: $m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в}}/\omega = 897,6/0,15 = 5984 \text{ г};$
 $V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}}/\rho = 5984/1,16 = 5159 \text{ мл}.$

Ответ: 5159 мл.

Пример 27. Какой объем воды нужно надо прибавить к 500 мл раствора с ω(HNO₃) = 40% (ρ = 1,25 г/мл) для получения раствора с ω(HNO₃) = 10%?

Решение. Для решения задачи используем «метод сосудов».



Массы HNO₃ в сосудах I и II равны. Найдем массу раствора в сосуде II по данным для сосуда I, а массу воды рассчитаем по разности.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = x = m^{\text{II}} - m^{\text{I}}.$$

Для сосуда I: $m_{\text{р-ра}} = 500 \cdot 1,25 = 625 \text{ г};$ $m_{\text{в-ва}} = 625 \cdot 0,4 = 250 \text{ г}.$

Для сосуда II: $m_{\text{в-ва}} = 250 \text{ г};$ $m_{\text{р-ра}} = 250/0,1 = 2500 \text{ г}.$

Следовательно,

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2500 - 625 = 1875 \text{ г};$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = m/\rho = 1875/1 = 1875 \text{ мл}.$$

Ответ: 1875 мл.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какие массы йода и спирта необходимы для приготовления 300 г раствора с массовой долей йода 5%?
2. Найдите молярную концентрацию раствора HCl ($\rho = 1,19$ г/мл) с массовой долей HCl 36%.
3. К 120 г раствора хлорида натрия с массовой долей 14% прилили 180 мл воды. Какова массовая доля (%) NaCl в полученном растворе?
4. Определите молярную концентрацию эквивалента, моляльность и массовую долю (%) сульфата железа (III) в растворе и титр 0,8 М Fe₂(SO₄)₃, если плотность раствора равна 1000 кг/м³.
5. Вычислите массовую долю (%) HNO₃ в растворе и моляльность 8 Н HNO₃, плотность равна 1246 кг/м³. Каковы мольные доли HNO₃ и H₂O в этом растворе?
6. Какую массу воды следует добавить к 500 мл раствора с $\omega(\text{KOH}) = 20\%$ ($\rho = 1,2$ г/мл) для получения раствора с $\omega(\text{KOH}) = 5\%$?
7. Какие массы воды и раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ надо взять для приготовления 250 г раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$?
8. Какую массу 45%-ного раствора надо добавить к 350 г 12%-ного раствора, чтобы получить 20%-ный раствор?
9. Какой объем раствора с $\omega(\text{NaCl}) = 24\%$ ($\rho = 1,18$ г/мл) необходим для приготовления 1,5 л раствора с $\omega(\text{NaCl}) = 10\%$ ($\rho = 1,07$ г/мл)?
10. К 250 г 50%-ного раствора добавили 22%-ный раствор до получения 36%-ного раствора. Какая масса 22%-ного раствора была израсходована?

Ответы: 1. 15 г. 2. 11,74 моль/л. 3. 5,6%. 4. 4,8 моль/л; 1,18 моль/л; 32 %; 0,31987 г/моль. 5. 40,5%; 10,8 моль/л; 0,162; 0,838. 6. 1800 г. 7. 224 г воды; 26 г серной кислоты. 8. 112 г. 9. 566 мл. 10. 250 г.

12.1. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Принципиальное отличие приведенных в данном разделе задач от предыдущих заключается в учете химических реакций, протекающих при приготовлении растворов.

Основная проблема при решении таких задач возникает в нахождении массы конечного раствора. При этом возможны два случая.

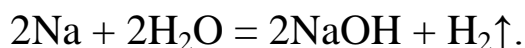
1. Смешивание растворов не сопровождается выпадением осадка или выделением газа. Здесь, как и обычно, масса конечного раствора равна сумме масс смешиваемых систем.

2. Смешивание растворов сопровождается выпадением осадка или выделением газа. Здесь масса конечного раствора равна сумме масс смешиваемых систем за вычетом массы осадка или газа:

$$m_{p-ра}(кон.) = m_{p-ра}(1) + m_{p-ра}(2) + \dots - m(\text{осадка}) - m(\text{газа}).$$

Пример 1. Какие массы (г) натрия и воды надо взять для приготовления 80 мл раствора с $\omega(\text{NaOH}) = 0,4$ ($\rho = 1,3$ г/мл)?

Решение. Образование раствора сопровождается протеканием химической реакции, в результате которой выделяется водород:



Массу натрия можно найти по массе NaOH в конечном растворе:

$$m(\text{NaOH}) = \omega \cdot m_p;$$

$$m_{p-ра} = V \cdot \rho = 80 \cdot 1,3 = 104 \text{ г};$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,4 \cdot 104 = 41,6 \text{ г}.$$

Для массы натрия получаем:

$$m(\text{Na}) = \nu \cdot M; \quad \nu(\text{Na}) = \nu(\text{NaOH}) = 41,6/40 = 1,04 \text{ моль};$$

$$m(\text{Na}) = 1,04 \cdot 23 = 23,92 \text{ г}.$$

Искомая масса воды равна сумме масс воды, оставшейся в избытке, и воды, прореагировавшей с натрием.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})_{\text{изб}} + m(\text{H}_2\text{O})_{\text{прор}};$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{изб}} = m_p - m_{\text{в}}(\text{NaOH}) = 104 - 41,6 = 62,4 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{прор}} = 1,04 \cdot 18 = 18,72 \text{ г};$$

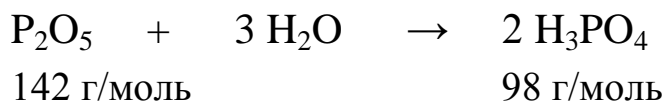
$$m(\text{H}_2\text{O}) = 62,40 + 18,72 = 81,12 \text{ г}.$$

Ответ: 23,92 г Na; 81,12 г H₂O.

Пример 2. В какой массе воды (г) надо растворить 28,4 г оксида фосфора (V), чтобы получить раствор с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 25\%$?

Решение. Запишем уравнение реакции:





Вариант 1. Находим количество вещества оксида фосфора:

$$\nu(\text{P}_2\text{O}_5) = 28,4/142 = 0,2 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует, что

$$\nu(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2\nu(\text{P}_2\text{O}_5) = 0,4 \text{ моль;}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,4 \cdot 98 = 39,2 \text{ г.}$$

Пусть искомая масса воды равна x г, тогда для массовой доли H_3PO_4 получаем

$$0,25 = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{39,2}{x + 28,4}.$$

$$\text{Отсюда } x = m(\text{H}_2\text{O}) = 128,4 \text{ г.}$$

Вариант 2 (менее рациональный). Находим массу раствора кислоты $m_{\text{р-ра}}$:

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{39,2}{0,25} = 156,8 \text{ г.}$$

Масса воды в растворе

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 156,8 - 39,2 = 117,6 \text{ г.}$$

Рассчитываем $m(\text{H}_2\text{O})$, расходуемую в реакции с P_2O_5 :

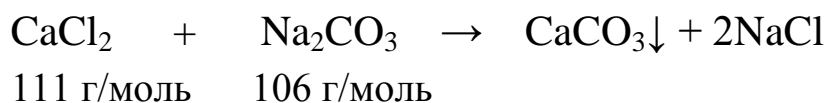
$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{прор}} = 0,6 \cdot 18 = 10,8 \text{ г}$ ($\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{прор}} = 0,6$ моль, см. уравнение реакции).

Искомая масса воды равна $117,6 + 10,8 = 128,4 \text{ г.}$

Ответ: 128,4 г.

Пример 3. К 250 г раствора CaCl_2 добавили 500 г раствора Na_2CO_3 с массовой долей его 8,48%. Осадок отфильтровали, а к фильтру добавили хлороводородную кислоту с $\omega(\text{HCl}) = 10\%$ до прекращения выделения газа, причем затрачено 146 г раствора кислоты. Найдите массовую долю CaCl_2 в исходном растворе.

Решение. Уравнение реакции имеет вид

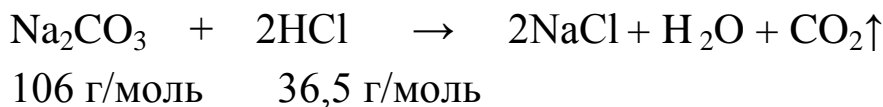


Второе уравнение реакции при решении этой и подобной задач записывается следующим образом:



Это неверно, т.к. CaCO_3 в состав фильтрата не входит.

Газ образуется при взаимодействии Na_2CO_3 с HCl . Таким образом, Na_2CO_3 в реакции взят с избытком.



Находим $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, прореагировавшую по обеим реакциям:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 500 \cdot 0,0848 = 42,4 \text{ г};$$

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 42,4/106 = 0,4 \text{ моль}.$$

Рассчитываем количество HCl и количество избыточного Na_2CO_3 , находящегося в фильтрате:

$$m_{\text{в}}(\text{HCl}) = 146 \cdot 0,1 = 14,6 \text{ г};$$

$$v(\text{HCl}) = \frac{14,6}{36,5} = 0,4 \text{ моль}; \quad v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} v(\text{HCl}) = 0,2 \text{ моль}.$$

Тогда в реакции с CaCl_2 израсходовалось $v(\text{Na}_2\text{CO}_3)$:

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,4 - 0,2 = 0,2 \text{ моль}.$$

Находим количество CaCl_2 , его массу и массовую долю.

$$v(\text{CaCl}_2) = v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ моль};$$

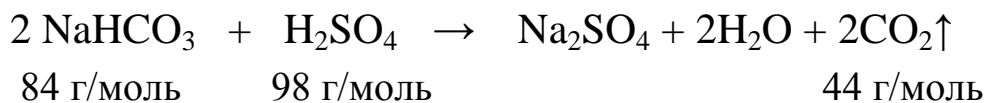
$$m(\text{CaCl}_2) = 0,2 \cdot 111 = 22,2 \text{ г};$$

$$\omega(\text{CaCl}_2) = \frac{22,2}{250} = 0,089 \text{ (8,9 \%)}.$$

Ответ: 8,9%.

Пример 4. Какой объем 50%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,4 \text{ г/мл}$) надо добавить к 200 г 9%-ного раствора NaHCO_3 , чтобы получился 5%-ный раствор NaHCO_3 ?

Решение. Записываем уравнение реакции:



Пусть требуется добавить x мл раствора H_2SO_4 . Находим количество H_2SO_4 в таком растворе.

$$m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = V \cdot \rho = 1,4 \cdot x;$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \omega = 1,4 \cdot x \cdot 0,5 = 0,7x;$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,7x}{98} = 0,00714x.$$

В результате реакции изменяется и масса NaHCO_3 , и масса раствора. Находим количество и массу прореагировавшей соли, а затем массу соли, оставшейся в растворе после реакции:

$$m(\text{NaHCO}_3) = 200 \cdot 0,09 = 18 \text{ г};$$

$$v(\text{NaHCO}_3)_{\text{прор}} = 2v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,00714x = 0,01428x;$$

$$m(\text{NaHCO}_3)_{\text{ост}} = 18 - 1,2x.$$

Масса конечного раствора по сравнению с исходным возросла на массу добавленного раствора H_2SO_4 и уменьшилась на массу выделенного CO_2 .

$$m_{\text{р-ра}}(\text{кон.}) = m_{\text{р-ра}}(\text{исх.}) + m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) - m(\text{CO}_2);$$

$$v(\text{CO}_2) = 2v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01428x;$$

$$m(\text{CO}_2) = 0,01425 \cdot x \cdot 44 = 0,628x.$$

$$\text{Тогда } m_{\text{р-ра}}(\text{кон.}) = 200 + 1,4x - 0,628x = 200 + 0,772x.$$

Составляем выражение для массовой доли NaHCO_3 в конечном растворе.

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)_{\text{ост}}}{m_{\text{р-ра}}(\text{кон.})}; 0,05 = \frac{18 - 1,2x}{200 + 0,772x};$$

$$x = 6,46 \text{ мл.}$$

Ответ: 6,46 мл.

Задачи для самостоятельного решения

1. Массовая доля кислорода в оксиде щелочного металла составляет 25,8%. В 150 мл воды растворили 12,4 г этого оксида. Какова массовая доля щелочи в полученном растворе?

2. Оксид щелочного металла массой 24,8 г растворили в 175,2 г воды и получили раствор щелочи с массовой долей ее 16%. Определите формулу оксида.

3. Массовые доли KBr и KCl в растворе одинаковы. Для полного осаждения солей из 1000 г их раствора надо добавить 1 л раствора $AgNO_3$ с массовой долей соли 8% ($\rho = 1,07$ г/мл). Определите массовые доли KBr и KCl в исходном растворе массой 1000 г.

4. Какой объем SO_2 (л, н.у.) требуется для получения такой массы H_2SO_4 , которая содержится в 400 мл ее раствора с $\omega(H_2SO_4) = 20\%$ ($\rho = 1,14$ г/мл)?

5. Раствор с $\omega(NaOH) = 5\%$ массой 300 г полностью нейтрализовали соляной кислотой с $\omega(HCl) = 8\%$. Какую массу воды надо удалить из полученного раствора, чтобы получить раствор с массовой долей соли 20%?

6. В стакан, содержащий 150 г раствора с массовой долей хлороводорода 20%, опустили цинковую пластинку. Когда ее вынули, масса пластинки оказалась на 6,5 г меньше, чем до реакции. Найдите массовую долю HCl в растворе после реакции с точностью до сотых долей процента.

7. К 45,45 мл раствора нитрата аммония ($\omega = 24\%$; $\rho = 1,1$ г/мл) добавили 80 г раствора $NaOH$ ($\omega = 10\%$). Полученный раствор прокипятили (вода не испарялась). Какие вещества остались в конечном растворе и каковы их массовые доли?

Ответы: 1. 9,85%. 2. Na_2O . 3. По 2,31%. 4. 20,85 л. 5. 361,4 г. 6. 14,52%. 7. 1,57% $NaOH$; 10,0% $NaNO_3$.

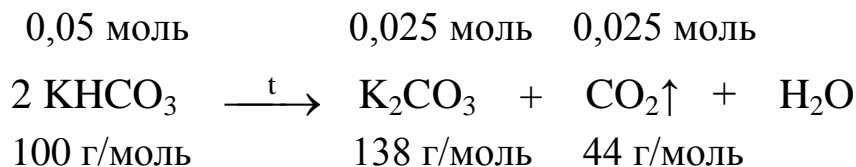
12.2. ОБРАЗОВАНИЕ СОЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ИХ СМЕСЕЙ

В общем случае при взаимодействии между собой различных классов неорганических соединений могут получаться соли различного состава (средние, кислые, основные) или их смеси (кроме кислой и основной соли совместно).

В некоторых задачах состав полученной соли указывается или его можно установить по условию.

Пример 1. При нагревании раствора KHCO_3 (вода не испарялась) получили раствор с массовой долей средней соли 3,49%. Найдите $\omega(\text{KHCO}_3)$ в исходном растворе, считая, что при нагревании кислая соль полностью превратилась в среднюю.

Решение. Записываем уравнение реакции:



Задачу удобно решать, приняв массу конечного раствора, т.е. раствора K_2CO_3 , равной 100 г.

$$\text{Тогда } m(\text{K}_2\text{CO}_3) = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega = 100 \cdot 0,0349 = 3,49 \text{ г};$$

$$v(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{3,49}{138} = 0,025 \text{ моль.}$$

Определяем массу KHCO_3 в исходном растворе:

$$v(\text{KHCO}_3) = 2v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ моль};$$

$$m(\text{KHCO}_3) = 0,05 \cdot 100 = 5,0 \text{ г.}$$

Осталось найти массу исходного раствора. Очевидно, что

$$m_{\text{р-ра}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = m_{\text{р-ра}}(\text{KHCO}_3) - m(\text{CO}_2).$$

$$\text{Отсюда } m_{\text{р-ра}}(\text{KHCO}_3) = m_{\text{р-ра}}(\text{K}_2\text{CO}_3) + m(\text{CO}_2);$$

$$m(\text{CO}_2) = 0,025 \cdot 44 = 1,1 \text{ г (см. уравнение реакции);}$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{KHCO}_3) = 100,0 + 1,1 = 100,1 \text{ г};$$

$$\omega(\text{KHCO}_3) = \frac{5,0}{100,1} = 0,04995 \text{ (4,995 \%)}.$$

Ответ: 4,995%.

Пример 2. Какой минимальный объем (л, н.у.) SO_2 надо пропустить в 200 мл 0,1%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,0 \text{ г/мл}$), чтобы получить кислую соль?

Решение. Записываем уравнение реакции:



Находим массу раствора NaOH , его количество, а затем – $v(\text{SO}_2)$ и $V(\text{SO}_2)$.

$$m(\text{NaOH}) = V \cdot \rho \cdot \omega = 200 \cdot 1,0 \cdot 0,001 = 0,2 \text{ г};$$

$$v(\text{NaOH}) = \frac{0,2}{40} = 0,005 \text{ моль} = v(\text{SO}_2);$$

$$V(\text{SO}_2) = v \cdot V_M = 0,005 \cdot 22,4 = 0,112 \text{ л.}$$

Ответ: 0,112 л.

Более распространены задачи, в которых состав соли находится при сопоставлении количеств (моль) реагентов.

Алгоритм решения таких задач следующий.

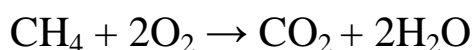
1. Находим количество (моль) реагирующих между собой веществ.
2. Составляем уравнения всех возможных реакций.
3. На основании сопоставления количеств (моль) реагентов выбираем необходимое уравнение реакции.

Для последней стадии возможны варианты.

Вариант 1. Количества веществ реагентов относятся так же, как и их стехиометрические коэффициенты. В этом случае образуется соль только одного состава по уравнению между реагентами.

Пример 3. В 300 г 23,33%-ного раствора КОН растворили весь газ, полученный при сжигании 28 л (н.у.) метана. Найдите состав и массовую долю полученной соли (%).

Решение. Исходя из уравнения реакции горения метана

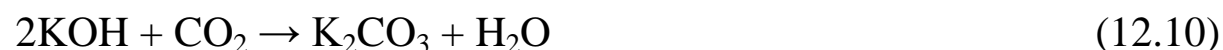


делаем вывод, что при н.у. газообразным продуктом является только углекислый газ.

Записываем возможные случаи реакций между CO_2 и КОН.



$$56 \text{ г/моль} \quad 44 \text{ г/моль} \quad 100 \text{ г/моль}$$



$$138 \text{ г/моль}$$

По данным задачи находим количества щелочи и углекислого газа.

$$m(\text{KOH}) = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega = 300 \cdot 0,2333 = 69,99 \text{ г};$$

$$v(\text{KOH}) = m/M = 69,99/56 = 1,25 \text{ моль};$$

$$v(\text{CO}_2) = v(\text{CH}_4) = V/V_M = 28/22,4 = 1,25 \text{ моль};$$

$$v(\text{KOH}) : v(\text{CO}_2) = 1,25 : 1,25 = 1 : 1.$$

Таким образом, реакция протекает по уравнению (12.9), т.е. образуется кислая соль. Находим массу соли:

$$v(\text{KHCO}_3) = v(\text{KOH}) = v(\text{CO}_2) = 1,25 \text{ моль};$$

$$m(\text{KHCO}_3) = 1,25 \cdot 100 = 125 \text{ г}.$$

Вычислим массу конечного раствора, которая равна сумме масс исходного раствора KOH (300 г) и поглощенного газа (CO_2), так как в результате реакции не выпадал осадок и не выделялся газ:

$$m(\text{CO}_2) = v \cdot M = 1,25 \cdot 44 = 55 \text{ г}.$$

Масса раствора, следовательно, равна $300 + 55 = 355 \text{ г}$.

Окончательно получаем $\omega(\text{KHCO}_3) = 125/355 = 0,352$ (35,2%).

Именно такой способ нахождения массы конечного раствора и рекомендуется.

Иногда поступают следующим образом:

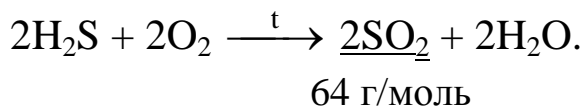
а) суммируют массу вещества и массу поглощенного газа; в данном случае $m_{\text{р-ра}} = 69,9 + 55 = 124,9 \text{ г}$. Это неправильно, так как в полученную массу не входит масса воды, содержащаяся в растворе KOH;

б) находят массу раствора суммированием масс всех веществ, которые его составляют; в данном случае это массы KHCO_3 и воды. Такой подход правильный, но, на наш взгляд, менее рациональный, так как встречаются задачи, в которых вода (в отличие от рассмотренного выше примера) участвует в реакции, и далеко не все могут правильно определить ее массу в конечном растворе.

Ответ: 35,2 % KHCO_3 .

Пример 4. После сжигания смеси сероводорода с избытком кислорода и конденсации водяных паров объем газовой смеси уменьшился на 67,2 л (н.у.). Полученный газ пропустили через 400 мл 40%-ного раствора KOH ($\rho = 1,4 \text{ г/мл}$). Найдите состав и массовую долю полученной при этом соли.

Решение. В избытке кислорода сероводород сгорает с образованием воды и оксида серы (IV) (при недостатке O_2 вместо SO_2 образуется сера S).



Находим массу и количество KOH.

$$m_{\text{р-ра}}(\text{KOH}) = 400 \cdot 1,4 = 560 \text{ г};$$

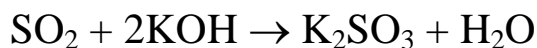
$$m(\text{KOH}) = 560 \cdot 0,4 = 224 \text{ г};$$

$$v(\text{KOH}) = \frac{224}{56} = 4 \text{ моль}.$$

Поскольку $v(\text{KOH}) : v(\text{SO}_2) = 4 : 2 = 2 : 1$, из двух возможных уравнений реакций между SO_2 и KOH:



$$2 \text{ моль} \quad 4 \text{ моль} \quad 2 \text{ моль}$$



$$158 \text{ г/моль}$$

в действительности протекает последняя реакция. Находим массу этой средней соли, массу раствора после реакции и массовую долю K_2SO_3 в нем.

$$m(\text{K}_2\text{SO}_3) = v \cdot M = 2 \cdot 158 = 316 \text{ г};$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{K}_2\text{SO}_3) = m_{\text{р-ра}}(\text{KOH}) + m(\text{SO}_2) = 560 + 2 \cdot 64 = 560 + 128 = 688 \text{ г};$$

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_3) = \frac{316}{688} = 0,459 \text{ (45,9 \%)}.$$

Ответ: 45,9 % K_2SO_3 .

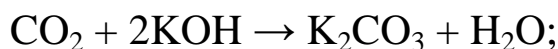
Вариант 2. В реакции между кислотным оксидом и щелочью (или кислотой и щелочью) щелочь находится в избытке. В этом случае тоже образуется соль только одного состава, а именно средняя.

Пример 5. В раствор, содержащий 11,2 г KOH, пропустили 1,792 л (н.у.) CO_2 . Определите состав и количество (моль) полученной соли.

Решение. Уравнения реакций имеют вид



$$22,4 \text{ л/моль} \quad 56 \text{ г/моль}$$



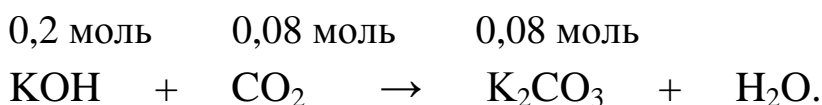
$$v(\text{KOH}) = \frac{11,2}{56} = 0,2 \text{ моль}; \quad v(\text{CO}_2) = \frac{1,792}{22,4} = 0,08 \text{ моль};$$

$$v(\text{CO}_2) : v(\text{KOH}) = 0,08 : 0,2 = 1 : 2,5 \text{ моль.}$$

В данном соотношении $v(\text{KOH}) = 2,5$ моль, что больше $v(\text{KOH}) = 2$ моль для реакции образования средней соли. Следовательно, щелочь взята с избытком, образуется средняя соль, а часть щелочи останется непрореагировавшей. Расчет ведем по CO_2 , взятому по отношению к KOH с недостатком:

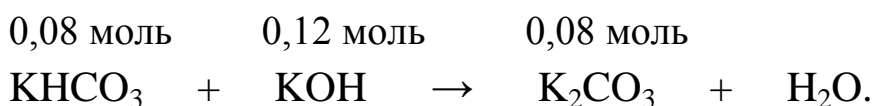
$$v(\text{K}_2\text{CO}_3) = v(\text{CO}_2) = 0,08 \text{ моль.}$$

Вариант 3. Пусть при пропускании CO_2 в раствор KOH вначале образовалась кислая соль:



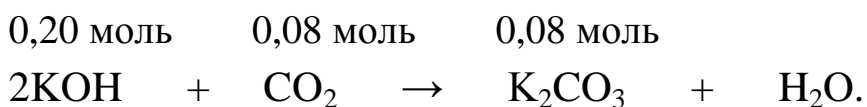
Видно, что KOH в избытке (причем $v(\text{KOH})_{\text{изб.}} = 0,20 - 0,08 = 0,12$ моль), а количество полученного KHCO_3 равно 0,08 моль.

При избытке щелочи кислая соль реагирует с ней, образуя среднюю соль.



Из последнего уравнения следует, что щелочь опять по отношению к KHCO_3 взята с избытком. Образуется 0,08 моль K_2CO_3 (нашли по $v(\text{KHCO}_3)$), причем $0,12 - 0,08 = 0,04$ моль KOH останется в растворе после реакции, т.е. не прореагирует.

Вариант 4. Пусть вначале образуется средняя соль:



Для этой реакции KOH в избытке, так как

$$\frac{v(\text{KOH})}{2} = \frac{0,20}{2} = 0,1 \text{ моль,}$$

что больше, чем $\frac{v(\text{CO}_2)}{1} = 0,08$ моль.

Следовательно, образуется 0,08 моль K_2CO_3 (расчет по CO_2) и останется непрореагировавшим $0,20 - 0,16 = 0,04$ моль KOH .

Ответ: 0,08 моль K_2CO_3 .

При расчетах по вариантам 2 или 3 часто спрашивают: какая соль образуется вначале – кислая или средняя? Для решения задач, как мы убедились, не имеет значения, с какого уравнения реакции начинать расчет. С химической же точки зрения ответ на поставленный вопрос следующий.

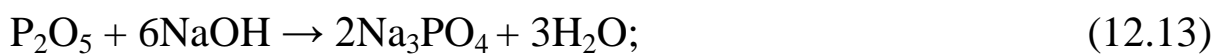
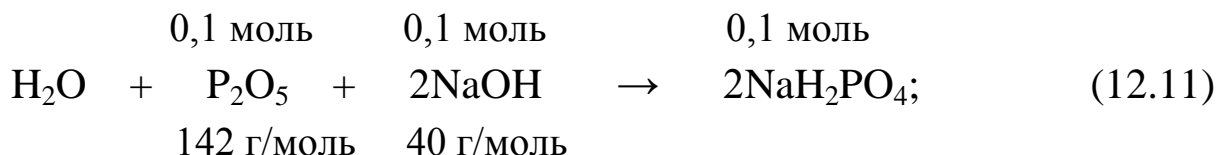
Если кислотный оксид пропускается в раствор щелочи (или раствор кислоты добавляется к раствору щелочи), то реакция вначале протекает в избытке щелочи, поэтому на первой стадии всегда образуется *средняя соль*.

Если раствор щелочи добавляется к раствору кислоты, то реакция вначале протекает в избытке кислоты, поэтому на первой стадии образуется *кислая соль*.

Если в реакции со щелочью кислота или кислотный оксид взяты с избытком, то в этом случае также образуется соль только одного состава, а именно – *кислая*.

Пример 6. Между собой реагируют 14,2 г P_2O_5 и раствор, содержащий 4 г $NaOH$. Определите состав соли и количество (моль) непрореагировавшего оксида.

Решение. Записываем уравнения реакций:



$$v(P_2O_5) = \frac{14,2}{142} = 0,1 \text{ моль}; \quad v(NaOH) = \frac{4}{40} = 0,1 \text{ моль};$$

$$v(P_2O_5) : v(NaOH) = 1 : 1 = 2 : 2.$$

Из уравнения (12.11) видно, что для образования дигидрофосфата натрия на 2 моль $NaOH$ требуется только 1 моль P_2O_5 . В нашем же случае на 2 моль $NaOH$ приходится больше P_2O_5 (2 моль), т.е. он взят с избытком. Следовательно, образуется NaH_2PO_4 . Расчет ведем по

уравнению (12.11) и по NaOH. Видно, что в результате реакции получено 0,1 моль NaH_2PO_4 .

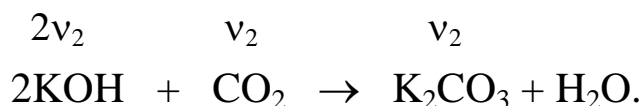
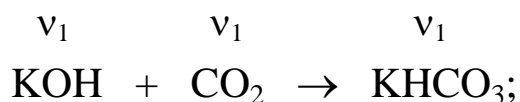
$$\begin{aligned} v(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{непр.}} &= v(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{исх.}} - v(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{прор.}} = \\ &= 0,1 - \frac{1}{2}v(\text{NaOH}) = 0,1 - 0,05 = 0,05 \text{ моль.} \end{aligned}$$

Ответ: 0,1 моль NaH_2PO_4 ; 0,05 моль P_2O_5 .

Вариант 5. Смесь солей образуется в тех случаях, когда отношение количеств (моль) реагентов находится в промежутке между отношениями целых чисел, отвечающими образованию двух различных по составу солей.

Пример 7. Между собой реагируют 1,5 моль KOH и 1,0 моль CO_2 . Определите состав полученных солей и их количества.

Решение. Записываем уравнения реакций:



Находим отношение количеств CO_2 и KOH:

$$v(\text{CO}_2) : v(\text{KOH}) = 1 : 1,5.$$

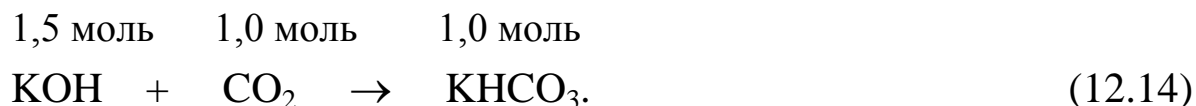
В этом отношении $v(\text{KOH})$ лежит в промежутке между целыми числами моль, равными 1 и 2, которые отвечают двум крайним случаям – образованию кислой ($v = 1$) и средней ($v = 2$) солей, т.е. образуется смесь солей.

Способ 1. Составляем систему двух уравнений. В этом случае на основании двух уравнений реакций имеем:

$$\begin{cases} v_1 + v_2 = 1,0 \\ v_1 + 2v_2 = 1,5; \end{cases} \quad \text{отсюда} \quad v_2 = 0,5 \text{ моль}; v_1 = 0,5 \text{ моль.}$$

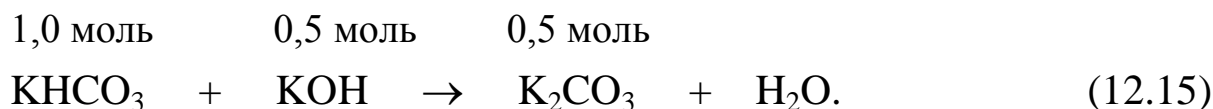
Таким образом, образуются по 0,5 моль средней соли K_2CO_3 и кислой соли KHCO_3 .

Способ 2. Пусть вначале в системе образуется кислая соль:



При этом КОН в избытке (причем $\nu(\text{КОН})_{\text{непр.}} = 1,5 - 1,0 = 0,5$ моль), а кислой соли образуется 1,0 моль.

Избыток щелочи реагирует с кислой солью:



Из уравнения (12.15) следует (КНСО₃ в избытке), что средней соли образуется 0,5 моль (расчет по КОН), а количество непрореагировавшей кислой соли равно $1,0 - 0,5 = 0,5$ моль.

Не будем приводить расчет для случая первоначального образования средней соли. Убедитесь сами, что результат получится тот же.

Ответ: по 0,5 моль КНСО₃ и К₂СО₃.

Рассмотрим еще несколько примеров решения задач на эту тему.

Пример 8. Хлорид натрия массой 117 г при нагревании обработали 147 г концентрированной серной кислоты. Определите количество веществ в конечной смеси.

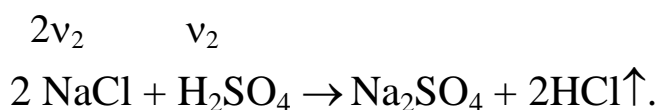
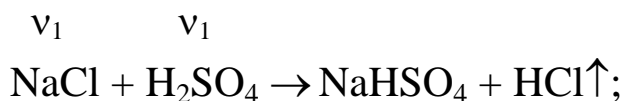
Решение. Находим количества вещества реагентов.

$$\nu(\text{NaCl}) = 117/58,5 = 2 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 147/98 = 1,5 \text{ моль}.$$

Задача решается несколькими способами.

Способ 1. Записываем два возможных уравнения реакций:



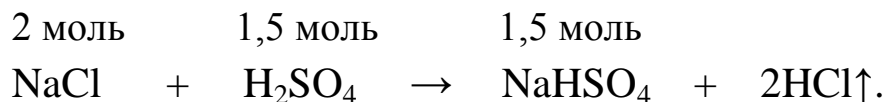
$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) : \nu(\text{NaCl}) = 1,5 : 2 = 1 : 1,33.$$

Для NaCl число моль (1,33) лежит в промежутке между числами моль, равными 1 и 2. Следовательно, образуется смесь солей NaHSO₄ и Na₂SO₄.

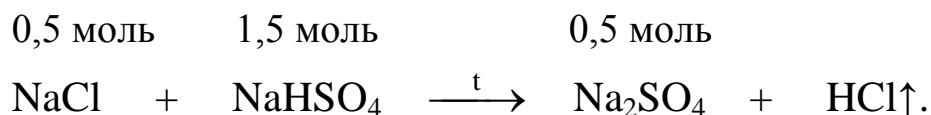
Составляем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} \nu_1 + \nu_2 = 1,5 \\ \nu_1 + 2\nu_2 = 2,0; \end{cases} \quad \text{отсюда } \nu_2 = 0,5 \text{ моль}; \nu_1 = 1,0 \text{ моль}.$$

Способ 2. Записываем первое уравнение реакции для случая образования кислой соли (удобнее математически):



Из этого уравнения видим, что получается 1,5 моль кислой соли и в избытке остается 0,5 моль ($2 - 1,5 = 0,5$ моль) хлорида натрия. Протекает вторая реакция:

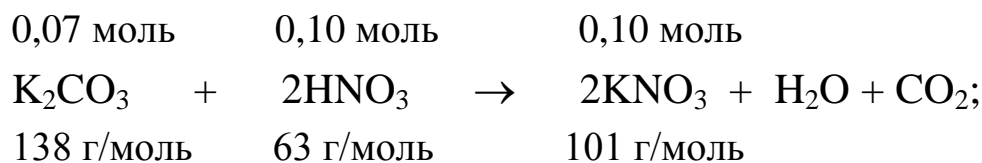


В недостатке NaCl, получается 0,5 моль сульфата натрия, и в избытке остается $1,5 - 0,5 = 1,0$ моль кислой соли. Итак, конечная смесь содержит 0,5 моль средней соли и 1,0 моль кислой.

Ответ: 0,5 моль Na_2SO_4 ; 1,0 моль NaHSO_4 .

Пример 9. К холодному раствору, содержащему 9,66 г K_2CO_3 , осторожно по каплям добавили раствор, содержащий 6,3 г HNO_3 . Считая, что газ не выделялся, определите массы солей в полученном растворе.

Решение. Записываем уравнение реакции:



$$v(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{9,66}{138} = 0,07 \text{ моль}; \quad v(\text{HNO}_3) = \frac{6,3}{63} = 0,10 \text{ моль};$$

$$\frac{v(\text{HNO}_3)}{2} = \frac{0,10}{2} = 0,05 \text{ моль, что меньше значения } v(\text{K}_2\text{CO}_3) =$$

0,07 моль. Следовательно, K_2CO_3 взят с избытком. Находим:

$$v(\text{KNO}_3) = v(\text{HNO}_3) = 0,10 \text{ моль};$$

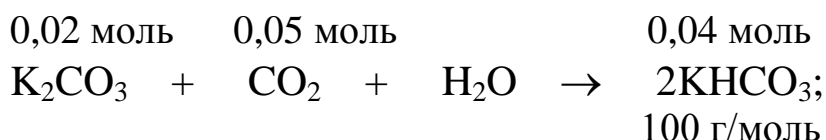
$$m(\text{KNO}_3) = 0,10 \cdot 101 = 10,1 \text{ г.}$$

Определяем избыточное количество K_2CO_3 :

$$v(\text{K}_2\text{CO}_3)_{\text{непр.}} = v(\text{K}_2\text{CO}_3)_{\text{исх.}} - v(\text{K}_2\text{CO}_3)_{\text{прор.}} = 0,07 - \frac{0,10}{2} = 0,02 \text{ моль.}$$

Однако задача еще не решена. В результате реакции образуется оксид углерода (IV), который не выделяется (так следует из условия

задачи), а вступает во взаимодействие с избыточным K_2CO_3 , при этом образуется кислая соль:



$$v(CO_2) = \frac{1}{2}v(HNO_3) = 0,05 \text{ моль.}$$

По отношению к K_2CO_3 оксид углерода (IV) находится в избытке. Следовательно,

$$v(KHCO_3) = 2v(K_2CO_3) = 0,04 \text{ моль};$$

$$m(KHCO_3) = 0,04 \cdot 100 = 4,0 \text{ г.}$$

Ответ: 10,1 г KNO_3 ; 4,0 г $KHCO_3$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какой максимальный объем CO_2 (л, н.у.) может поглотить 25 мл раствора с $\omega(NaOH) = 25\%$ ($\rho = 1,1 \text{ г/мл}$)?

2. Какую массу H_3PO_4 надо нейтрализовать, чтобы получить 1,20 г дигидро- и 4,26 г гидрофосфата натрия?

3. К раствору серной кислоты прибавили $NaOH$ и получили 3,60 г гидро- и 2,84 г сульфата натрия. Определите количества (моль) кислоты и щелочи, вступившие в реакцию.

4. Чтобы перевести в среднюю соль 9,5 г смеси гидро- и дигидрофосфата натрия, потребовалось 10 мл раствора с $\omega(NaOH) = 27,7\%$ ($\rho = 1,3 \text{ г/мл}$). Найдите массу гидрофосфата в смеси.

5. В растворе в виде суспензии содержалось 56,1 г смеси $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Для превращения их в гидрокарбонаты затратили весь CO_2 , полученный сжиганием 7 л (н.у.) этана. Найдите массу $CaCO_3$ в исходной смеси.

6. Газ, выделившийся при нагревании 10,7 г NH_4Cl с избытком щелочи, поглотился раствором, содержащим 19,6 г H_3PO_4 . Найдите состав и массу полученной соли.

7. 48 г Fe_2O_3 полностью восстановили нагреванием в токе оксида углерода (II). Полученный при этом газ пропустили через раствор,

образованный взаимодействием 36 г Са с избытком Н₂О. Установите состав и массу полученной соли.

8. Сожгли 3,10 г фосфата и полученный Р₂О₅ растворили в 70 мл раствора КОН с массовой долей щелочи 14% ($\rho = 1,14$ г/мл). Определите массовую долю соли в полученном растворе.

9. Газ, выделившийся при обжиге 250 г известняка, содержащего 12% примесей, пропустили через раствор, полученный при растворении 9,75 г калия в 180 мл воды. Найдите массу и состав полученной соли.

10. Фосфор, полученный из 15,5 г Са₃(РО₄)₂, полностью окислили и продукт растворили в 250 мл раствора, содержащего 0,8 моль NaOH ($\rho = 1,0$ г/мл). Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

Ответы: 1. 3,85 л. 2. 3,92 г. 3. 0,05 моль кислоты; 0,07 моль щелочи. 4. 7,1 г. 5. 22,5 г. 6. 23 г NH₄H₂PO₄. 7. 90 г СаСО₃. 8. 20% K₂HPO₄. 9. 25 г КНСО₃. 10. 6,38% Na₃PO₄; 7,78% NaOH.

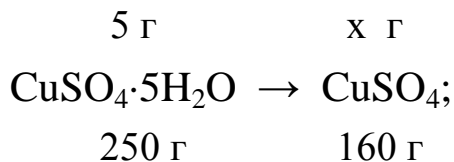
12.3. КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ

Кристаллогидраты – твердые вещества, в состав которых входит вода, называемая кристаллизационной. Большинство кристаллогидратов – соли. Состав кристаллогидрата (КГ) представляют, записав формулу соли и указав через точку число молекул воды: CuSO₄·5H₂O; Na₂CO₃·10H₂O; MgSO₄·7H₂O.

Молярная масса КГ равна сумме молярных масс безводной соли и воды с учетом количества вещества воды. Например:

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M(\text{CuSO}_4) + 5M(\text{H}_2\text{O}) = 160 + 5 \cdot 18 = 250 \text{ г/моль.}$$

В ряде задач на эту тему надо находить отдельно массу безводной соли и массу кристаллизационной воды. Эту проблему можно решить сравнением масс 1 моль КГ и 1 моль безводной соли. Например, требуется найти, чему равна масса безводной соли в 5 г медного купороса. Приведем схему решения (здесь 250 г и 160 г – массы 1 моль КГ и 1 моль безводной соли):



$$x = 5 \cdot 160/250 = 3,2 \text{ г.}$$

Соответственно масса воды равна $5 - 3,2 = 1,8 \text{ г.}$

Пример 1. Найдите массовую долю сульфата меди в растворе, полученном при растворении 5 г медного купороса в 100 мл воды.

Решение. Масса конечного раствора равна сумме масс КГ и воды:

$$m_{\text{р-ра}}(\text{кон.}) = 5 + 100 = 105 \text{ г.}$$

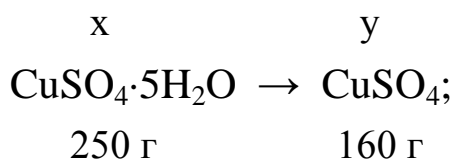
Выше было показано, что в 5 г КГ содержится 3,2 г безводного сульфата меди. Тогда:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{3,2}{105} = 0,0304 \text{ (3,04 \%)}.$$

Ответ: 3,04 %.

Пример 2. Какую массу медного купороса надо растворить в 150 мл воды, чтобы получить раствор с $\omega(\text{CuSO}_4) = 0,05$?

Решение. Эта задача – обратная предыдущей. Обозначим искомую массу КГ через x . Выразим массу безводной соли y через массу КГ:



$$y = x \cdot 160/250 = 0,64 \cdot x.$$

Поскольку масса раствора равна сумме масс КГ (x) и воды (150 г), составляем выражение для массовой доли безводной соли, т.е. сульфата меди:

$$0,05 = \frac{0,64 \cdot x}{x + 150}, \text{ отсюда } x = 12,7 \text{ г.}$$

Ответ: 12,7 г.

Пример 3. Какие массы медного купороса и раствора с $\omega(\text{CuSO}_4) = 0,3$ надо взять для приготовления 400 мл раствора с $\omega(\text{CuSO}_4) = 0,5$ ($\rho = 1,2 \text{ г/мл}$)?

Решение. Это пример задачи, решать которую удобно составлением системы двух уравнений: одно уравнение – по суммарной массе вещества CuSO_4 , а второе – по суммарной массе раствора.

Пусть надо взять x г медного купороса и y г раствора сульфата меди. В первом из них находится $0,64x$ (г) безводной соли (см. предыдущий пример), а во втором – $0,3y$ (г) CuSO_4 . Всего, следовательно, в конечном растворе содержится $(0,64x + 0,3y)$ г безводной соли. Поскольку известны масса, плотность и массовая доля конечного раствора, находим конкретное значение массы CuSO_4 :

$$m(\text{CuSO}_4) = V \cdot \rho \cdot \omega = 400 \cdot 1,2 \cdot 0,5 = 240 \text{ г.}$$

Составляем первое уравнение системы:

$$0,64x + 0,30y = 240. \quad (12.16)$$

Масса конечного раствора равна $V \cdot \rho = 480$ г; с другой стороны, эта масса равна сумме масс КГ и раствора CuSO_4 с $\omega = 0,3$.

Составляем второе уравнение системы:

$$x + y = 480. \quad (12.17)$$

Решая совместно уравнения (12.16) и (12.17), находим:

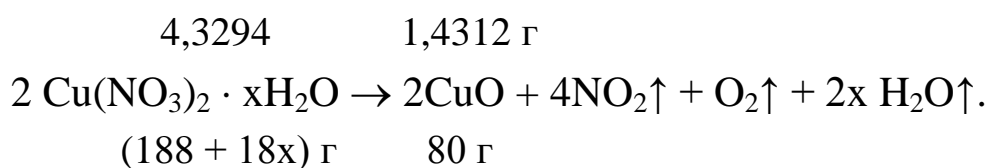
$$x = 292,4 \text{ г}; y = 197,6 \text{ г.}$$

Ответ: 292,4 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 197,6 г раствора CuSO_4 .

Приведем пример решения задач на определение формулы кристаллогидрата.

Пример 4. Кристаллогидрат нитрата меди (II) массой 4,3294 г прокалили до постоянной массы, равной 1,4312 г. Установите формулу кристаллогидрата.

Решение. При прокаливании КГ вначале теряется кристаллизационная вода, а затем разлагается нитрат меди (II). Суммарно процесс выражается уравнением



Задача решается несколькими способами.

Способ 1. Твердый остаток – это оксид меди (II), и его масса равна 1,4312 г:

$$v(\text{КГ}) = v(\text{CuO}) = \frac{1,4312}{80} = 0,0179 \text{ моль};$$

$$M(\text{КГ}) = \frac{M(\text{КГ})}{v(\text{КГ})} = \frac{4,3294}{0,0179} = 242 \text{ г/моль } (M_r(\text{КГ}) = 242);$$

$$M_r(\text{КГ}) = M_r(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \cdot M_r(\text{H}_2\text{O})) = 188 + x \cdot 18;$$

$$242 = 188 + x \cdot 18; x = 3.$$

Способ 2. Из уравнения следует $\frac{4,3294}{188 + x \cdot 18} = \frac{1,4312}{80} \cdot x = 3.$

Ответ: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}.$

Пример 5. Какую массу $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ необходимо прибавить к 250 мл раствора с $\omega(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 8\%$ ($\rho = 1,07 \text{ г/мл}$), чтобы получить раствор с $\omega(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 20\%$?

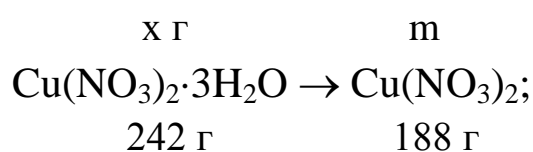
Решение. Пусть надо добавить $x \text{ г}$ КГ. Тогда масса конечного раствора равна сумме масс КГ и исходного раствора и составляет:

$$m_{\text{р-ра}}(\text{кон.}) = m_{\text{р-ра}}(\text{исх.}) + m(\text{КГ});$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{исх.}) = 250 \cdot 1,07 = 267,5 \text{ г};$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{кон.}) = 267,5 + x.$$

Масса безводной соли в конечном растворе $m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_{\text{кон.}}$ складывается из массы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в исходном растворе и массы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в КГ. Выражаем массу $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ через массу КГ:



$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_{\text{КГ}} = \frac{188x}{242} = 0,777x.$$

Масса $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в исходном растворе равна $267,5 \cdot 0,08 = 21,4 \text{ г}$. Тогда $m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_{\text{кон.}} = 21,4 + 0,777x.$

Составляем выражение для $\omega(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ в конечном растворе:

$$0,2 = \frac{m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_{\text{кон.}}}{m_{\text{р-ра}}(\text{кон.})} = \frac{21,4 + 0,777x}{267,5 + x}; \quad x = 55,6 \text{ г}.$$

Ответ: 55,6 г.

Пример 6. Из 400 мл 25%-ного раствора CuSO_4 ($\rho = 1,19$ г/мл) при охлаждении выпал осадок $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 50 г. Найдите массовую долю CuSO_4 в оставшемся после охлаждения растворе.

Решение. Следует учесть, что масса конечного раствора по сравнению с массой исходного уменьшается на массу выпавшего в осадок КГ, тогда как масса безводной соли уменьшается только на ту ее часть, которая входит в состав КГ. Таким образом,

$$m_{\text{р-ра}}(\text{кон.}) = m_{\text{р}}(\text{исх.}) - m(\text{КГ});$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{исх.}) = 400 \cdot 1,19 = 476 \text{ г};$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{кон.}) = 476 - 50 = 426 \text{ г}.$$

Находим $m(\text{CuSO}_4)$ в КГ:

$$50 \text{ г} \qquad \qquad \qquad x \text{ г}$$



$$250 \text{ г} \qquad \qquad 160 \text{ г}$$

$$x = \frac{50 \cdot 160}{250} = 32 \text{ г}.$$

$$\text{Тогда } m(\text{CuSO}_4)_{\text{кон.}} = m(\text{CuSO}_4)_{\text{исх.}} - 32 = 476 \cdot 0,25 - 32 = 87 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{87}{426} = 0,204 \text{ (20,4 \%)}.$$

Ответ: 20,4%.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какую массу (г) воды надо взять для растворения 14,3 г декагидрата карбоната натрия для получения раствора с $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,3\%$?
2. Какие массы (г) воды и медного купороса надо взять для приготовления 10 л 2%-ного раствора CuSO_4 плотностью 1,0 г/мл?
3. В каком объеме воды следует растворить гептагидрат сульфата цинка массой 100 г, чтобы получить раствор с $\omega(\text{ZnSO}_4) = 0,01$?
4. В 20 г 20%-ного раствора сульфата натрия растворили 4 г декагидрата сульфата натрия. Найдите $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в полученном растворе.
5. В какой массе 5%-ного раствора карбоната натрия надо растворить 100 г кристаллической соды для получения раствора с массовой долей карбоната натрия, равной 15%?

6. В воде растворили 6,09 г кристаллогидрата хлорида магния и к полученному раствору добавили избыток раствора AgNO_3 , при этом выпало 8,61 г осадка. Установите формулу кристаллогидрата.

7. Найдите формулу кристаллогидрата сульфата натрия, если при его полном обезвоживании потеря массы составляет 47% от массы кристаллогидрата.

8. При прокаливании до постоянной массы 2,42 г кристаллогидрата нитрата меди (II) масса уменьшилась на 1,62 г. Установите формулу кристаллогидрата.

9. В каком объеме с $\omega(\text{FeSO}_4) = 10\%$ ($\rho = 1,05$ г/мл) надо растворить 27,8 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить раствор с $\omega(\text{FeSO}_4) = 15\%$?

Ответы: 1. 85,6 г. 2. 9687,5 г H_2O ; 312,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 3. Приблизительно 5,5 л. 4. 24 %. 5. 220 г. 6. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 7. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 8. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 9. 210 мл.

12.4. ВЫПАДЕНИЕ СОЛЕЙ В ОСАДОК ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ РАСТВОРОВ

При понижении температуры насыщенного раствора наблюдаются случаи выпадения в осадок безводных солей или кристаллогидратов.

Способы решения задач по данной теме рассмотрим на конкретных примерах.

Пример 1. Коэффициент растворимости K_2SO_4 при 80°C и 10°C равен соответственно 21,40 г и 9,30 г. Какая масса соли выпадет в осадок при охлаждении до 10°C раствора массой 60,70 г, насыщенного при 80°C ?

Решение. Задача решается несколькими способами.

Способ 1. При решении используем значения $K_{\text{раств}}$. Находим массовые доли растворов, насыщенных при 80°C и 10°C :

$$\omega^{80} = \frac{21,4}{21,4 + 100} = 0,176; \quad \omega^{10} = \frac{9,3}{9,3 + 100} = 0,085.$$

Определяем массу вещества в растворе при 80°C :

$$m_{\text{в-ва}}^{80} = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega = 60,7 \cdot 0,176 = 10,68 \text{ г.}$$

Пусть в осадок при охлаждении выпало x г соли.

$$\text{Тогда } m_{\text{р-ра}}^{10} = 60,70 - x; \quad m_{\text{в-ва}}^{10} = 10,68 - x.$$

Составляем выражение для массовой доли насыщенного при 10°C раствора:

$$0,085 = \frac{10,68 - x}{60,70 - x}, \quad \text{отсюда } x = 6,05 \text{ г.}$$

Способ 2. Если в 100 г H_2O при 80°C растворяется $21,4$ г соли, то масса насыщенного раствора при этой температуре равна $100 + 21,4 = 121,4$ г. При охлаждении раствора до 10°C в нем останется соли только $9,3$ г, т.е. в осадок выпадет $21,4 - 9,3 = 12,1$ г соли. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} \text{при охлаждении } 121,4 \text{ г раствора} & \xrightarrow{\text{в осадок выпадает}} & 12,1 \text{ г соли;} \\ & \text{-----} & \text{-----} \\ & 60,7 \text{ г} & x. \end{array}$$

Отсюда $x = 6,05$ г.

Способ 3. При 80°C в растворе массой $60,70$ г содержится $10,68$ г соли (см. способ 1). Тогда масса воды в нем равна

$$m(\text{H}_2\text{O})^{80} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{в-ва}} = 60,70 - 10,86 = 50,02 \text{ г.}$$

Такая же масса H_2O останется в растворе и при 10°C . Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} \text{при } 10^\circ\text{C} \text{ в } 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O} & \xrightarrow{\text{может раствориться}} & 9,3 \text{ г соли;} \\ & \text{-----} & \text{-----} \\ & \text{в } 50,02 \text{ г} & x. \end{array}$$

Отсюда $x = 4,65$ г.

Таким образом, из $10,70$ г раствора при 10°C может раствориться только $4,65$ г. В осадок выпадет масса соли, равная $10,70 - 4,65 = 6,05$ г.

Ответ: $6,05$ г.

Пример 2. Какая масса $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выпадет в осадок при охлаждении до 20°C 800 г насыщенного при 100°C раствора, если для безводной соли $K^{100} = 300,0$ и $K^{20} = 67,5$?

Решение. Находим значения ω для 100°C и 20°C :

$$\omega^{100} = \frac{300}{300 + 100} = 0,750; \quad \omega^{20} = \frac{67,5}{67,5 + 100} = 0,403.$$

Масса безводной соли в растворе при 100 °С равна

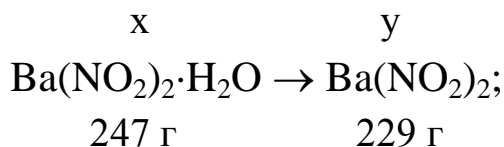
$$m(\text{Ba}(\text{NO}_2)_2) = 800 \cdot 0,75 = 600 \text{ г.}$$

Пусть при охлаждении раствора до 20 °С в осадок выпало x г КГ.

Тогда масса раствора при 20 °С равна

$$m_{\text{р-ра}}^{20} = 800 - x.$$

Находим массу безводной соли в x г КГ:



$$y = \frac{x \cdot 229}{247} = 0,927x.$$

Тогда масса безводной соли в растворе при 20 °С составляет

$$m_{\text{в-ва}}^{20} = 600 - 0,927x.$$

Составляем выражение для массовой доли насыщенного при 20 °С раствора:

$$0,403 = \frac{600 - 0,927x}{800 - x}, \text{ отсюда } x = 529,7 \text{ г.}$$

Ответ: 529,7 г.

Пример 3. Определите массу насыщенного при 70 °С раствора сульфата магния, при охлаждении которого до 20 °С в осадок выпадет 460 г гексагидрата сульфата магния. Коэффициент растворимости (на 100 г H_2O) безводного сульфата магния при 70 °С и 20 °С соответственно равен 59,0 г и 44,5 г.

Решение. Находим массовые доли насыщенных растворов сульфата магния при 70 °С и 20 °С:

$$\omega^{70} = 59/159 = 0,371; \quad \omega^{20} = 44,5/144,5 = 0,308.$$

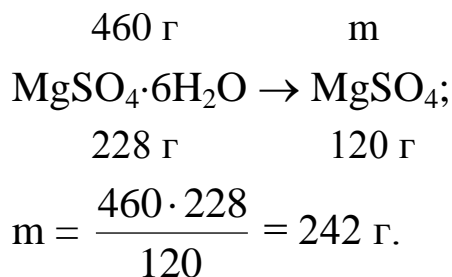
Пусть требуемая масса раствора равна x г. Очевидно, масса находящегося в нем при 70 °С сульфата магния составляет:

$$m_{\text{в-ва}}^{70} (\text{MgSO}_4) = x \cdot 0,371 \text{ г.}$$

При охлаждении раствора его масса уменьшается на массу выпавшего в осадок КГ, т.е.

$$m_{\text{р-ра}}^{20} = x - 460 \text{ г.}$$

Для того чтобы составить выражение для массовой доли насыщенного раствора при 20 °С, необходимо знать массу находящегося в нем безводного сульфата магния. Эта масса меньше первоначальной ($x \cdot 0,371$ г) на массу MgSO_4 , входящую в состав 460 г КГ. Определяем, какая масса MgSO_4 входит в состав 460 г КГ:



Составляем выражение для массовой доли насыщенного при 0 °С раствора:

$$0,308 = \frac{0,371x - 242}{x - 460}, \quad \text{отсюда } x = 1592 \text{ г.}$$

Ответ: 1592 г.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какая масса бертолетовой соли выделится при охлаждении 700 г ее насыщенного раствора с понижением температуры от 80 °С до 20 °С, если растворимость соответственно равна 40 г и 5 г соли на 100 г воды?

2. Определите массу хлорида аммония, которая выделится из насыщенного при 100 °С и охлажденного до 0 °С раствора, содержащего 50 мл воды. Растворимость соли при 100 °С и 0 °С соответственно равна 77 г и 37 г на 100 г воды.

3. Растворимость бромиды калия при 20 °С и 80 °С соответственно равна 65 г и 95 г на 100 г воды. Найдите массу насыщенного раствора при 80 °С, охлаждая который до 20 °С, можно выделить 150 г соли. Какие массы воды и соли надо взять для приготовления такого раствора?

4. Через 293 г раствора, содержащего 22 г NaOH , пропустили CO_2 до прекращения реакции. Найдите массу полученного осадка, если растворимость продукта реакции в условиях опыта составляет 6,9 г на 100 г воды.

5. До 20 °С охладили 125 г насыщенного при 80 °С раствора йодида калия; выпавший осадок отфильтровали. Какой объем (л, н.у.) хлора потребуется для полного выделения йода из оставшегося в фильтрате йодида калия, если массовая доля насыщенного раствора при 80 °С и 20 °С соответственно равна 0,68 и 0,60?

6. Через раствор карбоната натрия, содержащий 1000 мл воды и 132,5 г соли, пропустили избыток углекислого газа. Какая масса соли выпадет в осадок после окончания реакции, если ее растворимость в этих условиях равна 8 г на 100 г воды?

Ответы: 1. 175 г. 2. 20 г. 3. 975 г раствора; 500 г воды и 475 г соли. 4. 27,5 г. 5. 4,05 л. 6. 131,8 г.

13. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Электролитическая диссоциация – обратимый процесс распада электролита на ионы в растворе под действием полярных молекул воды.

Степень электролитической диссоциации α показывает, какая часть растворенного вещества распалась на ионы:

$$\alpha = \frac{v_{\text{дис.}}}{v_{\text{общ.}}} (100\%) = \frac{N_{\text{дис.}}}{N_{\text{общ.}}}, \quad (13.1)$$

где v – количество вещества; N – число молекул.

Пример 1. Определите количество ионов SO_4^{2-} в растворе, содержащем 14,2 г сульфата натрия. Сульфат натрия диссоциирует полностью.

Решение. Рассчитываем количество сульфата натрия:

$$v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m(\text{Na}_2\text{SO}_4)/M(\text{Na}_2\text{SO}_4);$$

$$v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 14,2/142 = 0,1 \text{ моль.}$$

Сульфат натрия диссоциирует на ионы по уравнению



Определяем количество ионов SO_4^{2-} , принимая во внимание, что сульфат натрия диссоциирует полностью.

Согласно уравнению диссоциации

$$v(\text{SO}_4^{2-}) = v(\text{Na}_2\text{SO}_4); v(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1 \text{ моль.}$$

Ответ: 0,1 моль.

Пример 2. Степень диссоциации одноосновной кислоты НА равна 10%. Определите количество анионов A^- в растворе, содержащем 0,2 моль кислоты НА.

Решение. Рассчитаем количество кислоты НА, диссоциированной на ионы:

$$v(\text{НА})_{\text{дис.}} = (\alpha(\text{НА}) \cdot v(\text{НА})_{\text{общ.}})/100\%;$$

$$v(\text{НА})_{\text{дис.}} = (10 \cdot 0,2)/100 = 0,02 \text{ моль.}$$

Записываем уравнение диссоциации кислоты $\text{НА} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$.

Определяем количество анионов A^- . Согласно уравнению диссоциации

$$v(\text{A}^-) = v(\text{НА})_{\text{дис.}}; v(\text{A}^-) = 0,02 \text{ моль.}$$

Ответ: 0,02 моль.

Пример 3. Определите степень диссоциации (%) азотистой кислоты в растворе, содержащем 0,3 моль ионов NO_2^- и 1 моль молекул.

Решение. Записываем уравнение диссоциации азотистой кислоты:



Определяем количество диссоциированных молекул азотистой кислоты в растворе. Согласно уравнению диссоциации

$$v(\text{HNO}_2)_{\text{дис.}} = v(\text{NO}_2^-); v(\text{HNO}_2)_{\text{дис.}} = 0,3 \text{ моль.}$$

Общее количество азотистой кислоты в растворе равно сумме количеств диссоциированных и недиссоциированных молекул кислоты:

$$v(\text{HNO}_2)_{\text{общ.}} = v(\text{HNO}_2)_{\text{недис.}} + v(\text{HNO}_2)_{\text{дис.}};$$

$$v(\text{HNO}_2)_{\text{общ.}} = 1 + 0,3 = 1,3 \text{ моль.}$$

Рассчитываем степень диссоциации азотистой кислоты:

$$\alpha(\text{HNO}_2) = \frac{v(\text{HNO}_2)_{\text{дис.}}}{v(\text{HNO}_2)_{\text{общ.}}} \cdot 100\% = \frac{0,3}{1,3} \cdot 100\% = 23\%.$$

Ответ: 23%.

Пример 4. Найдите количество (моль) ионов водорода, образующихся при диссоциации по первой ступени 0,01 моль сероводородной кислоты, если степень диссоциации по этой ступени равна 0,3%.

Решение. Выражение для степени диссоциации α можно записать и через количества вещества:

$$\alpha = \frac{v_{\text{дис.}}}{v_{\text{общ.}}} = \frac{v_{\text{дис.}}}{v_{\text{дис.}} + v_{\text{недис.}}};$$

$$v_{\text{дис.}} = \alpha \cdot v_{\text{общ.}} = 0,003 \cdot 0,01 = 0,00003 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции диссоциации кислоты



Ответ: $3 \cdot 10^{-5}$ моль.

Задачи для самостоятельного решения

1. В 100 г водного раствора содержится 0,01 моль K_3PO_4 . Определите массовую долю ионов калия в этом растворе.

2. В 100 см^3 раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ содержится 0,03 моль ионов Al^{3+} . Какую массу соли надо растворить для приготовления 3 л такого раствора?

3. Приготовили раствор, в 1 л которого содержится 5 г сульфата алюминия. Какое количество (моль) ионов SO_4^{2-} содержится в 200 см^3 такого раствора?

4. Степень диссоциации соляной кислоты в разбавленном растворе равна 93%. Каково соотношение количеств (моль) ионов H^+ и Cl^- в этом растворе?

5. Определите степень диссоциации кислоты HA в растворе, содержащем 0,3 моль ионов H^+ и 0,4 моль молекул HA .

6. Раствор сульфата однозарядного металла массой 200 г с массовой долей соли 7,1% содержит 0,3 моль ионов соли. Считая диссоциацию полной, определите металл.

7. Степень диссоциации двухосновной кислоты H_2A по первичной ступени равна 80%, по второй – 20%. Определите количество (моль) анионов HA^- в растворе, содержащем 1 моль H_2A .

8. В 1 л содержится 0,5 моль CaCl_2 , степень электролитической диссоциации соли 78%. Найдите массу ионов Cl^- в 2 л такого раствора.

9. Рассчитайте степень диссоциации азотистой кислоты в ее растворе с $\omega(\text{HNO}_2) = 0,47\%$ ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), если в 1 мл раствора содержится $3,6 \cdot 10^{18}$ ее ионов.

10. Общее число ионов H^+ , CH_3COO^- и молекул CH_3COOH в водном растворе CH_3COOH составляет $6,1 \cdot 10^{22}$, масса раствора равна 100 г. Найдите массовую долю кислоты в этом растворе, если ее степень диссоциации равна 1,34%.

Ответы: 1. 1,17%. 2. 153,9 г. 3. 0,0088 г. 4. 1:1. 5. 27%. 6. Na. 7. 0,64 моль. 8. 53,4 г. 9. $\approx 3\%$. 10. 5,8%.

14. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

В основе количественного описания свойств реальных растворов лежат закономерности, полученные для идеальных растворов.

Идеальными называются растворы, в которых энергия взаимодействия между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя одинакова. Идеальный раствор в отличие от реального образуется без теплового эффекта ($\Delta H=0$), без изменения объема ($\Delta V=0$) смешиваемых компонентов.

Парциальное давление пара любого летучего компонента идеального раствора прямо пропорционально его мольной доле:

$$P_i = P_i^0 \cdot N_i, \quad (14.1)$$

где P_i^0 – давление насыщенного пара чистого компонента; N_i – мольная доля i -того компонента; P_i – парциальное давление пара i -того компонента.

В природе идеальные растворы не существуют. Установлено, что если реальный раствор разбавлен (мольная доля растворенного вещества $N = 0,01$), то концентрационная зависимость давления пара растворителя и растворенного вещества подчиняется количественным соотношениям идеальных растворов.

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле нелетучего растворенного вещества (*I закон Рауля*):

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} = N_2; N_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad (14.2)$$

где P_1^0 – давление пара чистого растворителя; P_1 – давление пара раствора; N_2 – мольная доля компонента Б; n_1 – число молей растворителя; n_2 – число молей растворенного вещества.

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}; n_2 = \frac{m_2}{M_2}, \quad (14.3)$$

где m_1 и m_2 – соответственно масса растворителя и растворенного вещества; M_1 и M_2 – их молярные массы.

Пример 1. Каково давление пара над раствором, содержащим 13,7 г сахара в 90 г воды при температуре 65 °С, если давление водяного пара при этой же температуре 187,5 мм рт. ст.?

Решение. Из выражения I закона Рауля

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

находим понижение давления пара $\Delta P = P_A^0 \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2}$.

$$\text{Число молей растворителя } n_1 = \frac{m_{\text{ВОДЫ}}}{M_{\text{ВОДЫ}}} = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль.}$$

Число молей растворенного вещества:

$$n_2 = \frac{m_{\text{сах}}}{M_{\text{сах}}} = \frac{13,7}{342} = 0,04 \text{ моль.}$$

$$\text{Отсюда } \Delta P = \frac{187,5 \cdot 0,04}{0,04 + 5} = 1,5 \text{ мм рт. ст.}$$

$$\Delta P = P^0 - P; P = P^0 - \Delta P = 187,5 - 1,5 = 186 \text{ мм рт. ст.}$$

Ответ: 186 мм рт. ст.

Осмотическое давление. Односторонняя диффузия растворителя в раствор, когда они отделены друг от друга полупроницаемой перегородкой, называется *осмосом*.

Сила, обуславливающая осмос, называется *осмотическим давлением раствора*. К осмотическому давлению раствора применимы все законы газового давления.

Осмотическое давление раствора численно равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно находилось при данной температуре в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора (закон Вант-Гоффа):

$$P_{\text{осм}} \cdot V = nRT, \quad (14.4)$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление; V – объем раствора; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

$$\frac{n}{V} = C, \text{ тогда } P_{\text{осм}} = CRT,$$

где C – молярная концентрация,

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

где m – масса растворенного вещества; M – его молярная масса.

Преобразуя формулы, получаем:

$$P_{\text{осм}} = \frac{m}{M} RT. \quad (14.5)$$

Пример 2. Вычислите величину осмотического давления раствора, в 1 литре которого содержится 0,2 моль вещества. Температура раствора 17 °С.

Решение. $P_{\text{осм}} = CRT = 0,2 \cdot 8,314 \cdot 290 = 481,98$ Па.

Ответ: 481,98 Па.

Пример 3. Определите молярную массу глюкозы, если при температуре 27 °С $P_{\text{осм}}$ раствора, содержащего 6 г глюкозы в 1 литре, равно 0,82 атм.

$$\text{Решение. } M = \frac{mRT}{P} = \frac{6 \cdot 0,082 \cdot 300}{0,82} = 180 \text{ г/моль.}$$

Ответ: 180 г/ моль.

Температура кипения и замерзания растворов-неэлектролитов.

По сравнению с чистым растворителем растворы кипят при более высоких и замерзают при более низких температурах. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания не зависят от химической природы растворенного вещества и прямо пропорциональны его молярной концентрации (*II закон Рауля*):

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m; \Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m, \quad (14.6)$$

где $\Delta t_{\text{кип}}$ – повышение температуры раствора; $\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания; E – эбуллиоскопическая константа; C_m – моляльность раствора; K – криоскопическая константа.

Эти закономерности находят широкое применение для определения молярных масс нелетучих растворимых веществ.

Если $C_m = \frac{m(\text{в-ва}) \cdot 1000}{M \cdot m(\text{р-ля})}$, то

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{E \cdot m(\text{в-ва}) \cdot 1000}{M \cdot m(\text{р-ля})} \quad \text{или} \quad M = \frac{E \cdot m(\text{в-ва}) \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m(\text{р-ля})};$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K \cdot m(\text{в-ва}) \cdot 1000}{M \cdot m(\text{р-ля})} \quad \text{или} \quad M = \frac{K \cdot m(\text{в-ва}) \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m(\text{р-ля})},$$

где C_m – моляльность; $m(\text{в-ва})$ – масса растворенного вещества; M – молярная масса растворенного вещества; $m(\text{р-ля})$ – масса растворителя.

Пример 4. Раствор, содержащий 27 г растворенного вещества в 750 г бензола, замерзает при 3,5 °С. Чистый бензол замерзает при 5,5 °С. Криоскопическая константа бензола $K = 5,2$. Определите молярную массу вещества.

Решение. $\Delta t_{\text{зам}} = 5,5 - 3,5 = 2$; $\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K \cdot m(\text{в-ва}) \cdot 1000}{M \cdot m(\text{р-ля})}$;

отсюда $M = \frac{K \cdot m(\text{в-ва}) \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m(\text{р-ля})} = \frac{5,2 \cdot 27 \cdot 1000}{2 \cdot 750} = 93,6$ г/моль.

Ответ: 93,6 г/моль.

14.1. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНОВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ К ЭЛЕКТРОЛИТАМ

Рассмотренные выше закономерности оказались неприемлемыми для количественного описания свойств электролитов. Например, растворение 0,5 г KCl в 20 мл воды вызывает понижение температуры замерзания $\Delta t_{\text{зам}} = 1,2 \text{ }^\circ\text{C}$, тогда как теоретическая величина, рассчитанная по закону Рауля, составляет

$$\Delta t_{\text{теор}} = \frac{1,86 \cdot 0,5 \cdot 1000}{58 \cdot 20} = 0,63 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Аналогично для водных 1М растворов CH_3COOH и CuSO_4 вместо $\Delta t_{\text{теор}} = 1,86 \text{ }^\circ\text{C}$ получены $\Delta t_{\text{эксп}}$, равные $1,96 \text{ }^\circ\text{C}$ и $2,57 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Также экспериментально определено понижение давления пара 2,5%-ного раствора NaCl $\Delta P_{\text{эксп}} = 0,30 \text{ мм рт.ст.}$, а $\Delta P_{\text{теор}} = 0,17 \text{ мм рт.ст.}$

Для возможности применения законов идеальных растворов для описания свойств разбавленных растворов электролитов Вант-Гофф ввел поправочный множитель i (изотонический коэффициент).

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз значения осмотического давления, повышение температуры кипения (понижение температуры замерзания), понижение давления пара растворителя для электролитов, найденные экспериментально, больше соответствующих значений для неэлектролитов при той же моляльной концентрации:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{эксп}}}{\Delta t_{\text{теор}}} = \frac{P_{\text{осм.эксп}}}{P_{\text{осм.теор}}} = \frac{\Delta P_{\text{эксп}}}{\Delta P_{\text{теор}}};$$
$$\Delta t_{\text{зам}} = iK C_m; P_{\text{осм}} = iCRT; \Delta P = i\Delta P_{\text{теор}}. \quad (14.7)$$

Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации электролита соотношением:

$$i = 1 + \alpha(n - 1) \text{ или } \alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где α – степень диссоциации; n – число ионов, образующихся при диссоциации электролита.

Ионная сила. Активность и коэффициент активности. В водных растворах электролитов преобладает эффект межионного взаимодействия, суть которого сводится к следующему.

Каждый гидратированный ион стремится окружить себя ионами противоположного знака. В результате такой межионной упорядоченности ионы закономерно размещаются по всему объему раствора. С повышением зарядности и концентрации взаимное электростатическое влияние ионов друг на друга усиливается.

Количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий в растворах электролитов является *ионная сила* раствора I:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^n C_i Z_i^2, \quad (14.8)$$

где C_i , Z_i – соответственно молярная концентрация и заряд i -того иона.

Активность иона электролита (по-другому эффективная концентрация) определяется уравнением для катиона:

$$a_+ = \gamma_+ \cdot C_+. \quad (14.9)$$

$$\text{Для аниона } a_- = \gamma_- \cdot C_- . \quad (14.10)$$

Для сильного электролита, например АВ:

$$a_{AB} = a_+ \cdot a_- = C^2 \cdot \gamma_+ \cdot \gamma_-, \quad (14.11)$$

где γ – коэффициент активности; a – активность.

Если коэффициенты активности ионов не известны, то при расчетах пользуются средним значением коэффициента активности γ_{\pm} и средними активностями a_{\pm} . Средний коэффициент активности ионов сильного электролита и ионная сила раствора связаны между собой предельным уравнением *Дебая-Гюккеля*:

$$\lg f = -Az_1z_2\sqrt{T}.$$

Пример 1. Определите активность КСl в водном растворе, молярная концентрация которого $C_m = 0,02$, если средний коэффициент активности хлорида калия равен 0,894.

Решение. $a = a_+ \cdot a_-$;

$$a_{+} = \gamma_{+} \cdot C_m; \quad a_{-} = \gamma_{-} \cdot C_m,$$

$$\text{отсюда } a = \gamma_{\pm}^2 \cdot C_m^2 = (0,894)^2 + (0,02)^2 = 3,196 \cdot 10^{-4}.$$

$$\text{Ответ: } 3,196 \cdot 10^{-4}.$$

Ионное произведение воды. рН растворов. Процесс диссоциации воды условно можно представить в виде:



Константа диссоциации воды, найденная экспериментально при 25 °С, равна

$$K_B = \frac{a_{+} \cdot a_{-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Степень диссоциации воды мала, поэтому

$$K_B = \frac{a_{+} \cdot a_{-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{+} \cdot C_{-}}{C} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

В разбавленных растворах концентрация воды составляет

$$C = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ моль/л},$$

тогда $K_B = a_{+} C = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}$ (при 25 °С);

$$K_B = a_{\text{H}^{+}} \cdot a_{\text{OH}^{-}}. \quad (14.12)$$

K_B – *ионное произведение воды*. Другими словами, ионное произведение воды – это произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов:

$$K_B = [\text{H}^{+}] \cdot [\text{OH}^{-}]. \quad (14.13)$$

Пример 2. Определите активность ионов H^{+} и OH^{-} для растворов 0,002М HNO_3 и 0,001М KOH при 25 °С.

Решение. Ионная сила 0,002М раствора HNO_3 равна:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^n C_i Z_i = \frac{1}{2} (0,002 + 0,002) \cdot 1^2 = 0,002;$$

$$\gamma = 0,95 \text{ (справочное значение); } a_{\text{H}^{+}} = C \cdot \gamma = 0,002 \cdot 0,95 = 0,0019;$$

$$a_{\text{OH}^{-}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,9 \cdot 10^{-3}} = 5,3 \cdot 10^{-12}.$$

Ионная сила раствора 0,001М КОН равна:

$I = 0,001$; $\gamma = 0,96$ (справочное значение);

$$a_{\text{OH}^-} = C \cdot \gamma = 0,001 \cdot 0,96 = 9,2 \cdot 10^{-3};$$

$$a_{\text{H}^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{9,2 \cdot 10^{-3}} = 1,09 \cdot 10^{-12}.$$

На практике применяют величину, называемую *водородным показателем*:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \text{ или } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (14.14)$$

В водных растворах различают 3 типа среды:

кислотная среда – $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} < 7$;

нейтральная среда – $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} = 7$;

щелочная среда – $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} > 7$.

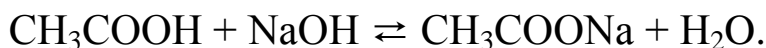
$K_{\text{В}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$ (при $t = 25$ °С).

Буферные растворы. В химической практике часто используют растворы с устойчивым значением водородного показателя. Растворы, обладающие способностью практически сохранять pH, называются *буферными смесями*. Способность раствора поддерживать определенное значение pH называется *буферным действием*. Буферное действие раствора измеряется буферной емкостью, т.е. тем количеством щелочи или кислоты, которое требуется прибавить к раствору, чтобы значение pH изменилось на единицу.

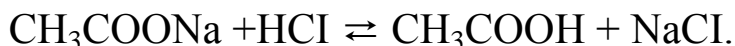
Буферные растворы готовят из смесей слабой кислоты или слабого основания и его соли. Например, $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa})$ или $(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$.

Буферное действие основано на следующих процессах. Если к ацетатному буферному раствору $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa})$ прибавлять (в пределах буферной емкости раствора) щелочь, то будет проходить нейтрализация щелочи слабой кислотой:





При прибавлении к ацетатному буферному раствору сильной кислоты ионы водорода связываются анионами слабой кислоты:



Таким образом, в результате связывания гидроксидионов и ионов водорода pH буферного раствора практически не изменился. Приведенные ниже данные показывают поведение 0,1М ацетатного буферного раствора (в сравнении с водой) при введении в 1 л раствора (воды) 0,01 моль HCl и 0,1 моль NaOH.

Пример 3. В 1 л буферной смеси, содержащей 0,2 моль HCOOH и 0,2 моль HCOONa, прибавили 0,005 экв. масс NaOH. Каков pH буферной смеси? Как изменится pH при добавлении к раствору сильного электролита (NaOH)? ($K_{\text{HCOOH}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$).

Решение. Ионная сила буферного раствора:

$$I = \frac{1}{2} (0,2 + 0,2) \cdot 1^2 = 0,2$$

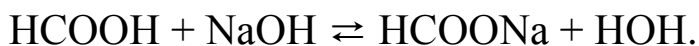
(концентрацией ионов из HCOOH пренебрегают);

$\gamma = 0,70$ (справочное значение), тогда:

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K \cdot C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}} \cdot \gamma} = \frac{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2}{0,2 \cdot 0,7} = 3 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(3 \cdot 10^{-4}) = 3,523.$$

При прибавлении к буферному раствору NaOH имеет место реакция:



$$0,005 \quad 0,005 \quad 0,005$$

В результате реакции концентрация раствора изменяется:

$$0,2 - 0,005 = 0,195 \text{ моль/л.}$$

Концентрация соли увеличивается: $0,2 + 0,005 = 0,205$ моль/л.

Ионная сила равна: $I = \frac{1}{2} (0,205 + 0,205) \cdot 1^2 = 0,205$; $\gamma = 0,68$;

$$\text{тогда } a_{\text{H}^+} = \frac{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,195}{0,205 \cdot 0,68} = 2,9 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(2,9 \cdot 10^{-4}) = 3,538.$$

Таким образом, вследствие буферного действия рН раствора практически не изменяется.

Произведение растворимости. В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита устанавливается равновесие между осадком и ионами электролита:



Так как в растворах электролитов состояние определяется их активностями, то константа равновесия последнего процесса составляет

$$K = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}.$$

Поскольку активность AgCl a_{AgCl} – при данной температуре – величина постоянная, то произведение $K \cdot a_{\text{AgCl}}$ – тоже величина постоянная при данной температуре. Отсюда произведение активности ионов Ag^+ и Cl^- также постоянная величина, называемая *произведением растворимости* (ПР):

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \text{ПР}(\text{AgCl}).$$

Правило: произведение активности ионов малорастворимого электролита, содержащегося в его насыщенном растворе, есть величина постоянная.

Если электролит малорастворим, произведение активностей ионов можно заменить произведением их концентраций C или растворимостей s :

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = s(\text{Ag}^+) \cdot s(\text{Cl}^-),$$

где C – молярная концентрация ионов (моль/л).

При увеличении концентрации одного из ионов электролита произведение концентраций ионов становится больше величины ПР. При этом равновесие между твердой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка:

$$C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) > \text{ПР}(\text{AgCl}) \text{ – условие выпадения осадка.}$$

В данном случае имеет место превышение произведения активности (концентраций) ионов электролита над его ПР.

Напротив, если уменьшить концентрацию одного из ионов, связав, например, ион Ag^+ в ион $(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2)^+$, то осадок начнет растворяться, так как

$$C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) < \text{ПР}(\text{AgCl}) - \text{условие растворения осадка.}$$

Растворение осадка малорастворимого электролита происходит, если произведение концентраций его ионов меньше ПР.

Таким образом, правило ПР находит широкое применение в химии для разделения веществ.

Пример 4. Растворимость Ag_3PO_4 ($M = 418,6$) в воде при 20°C равна $0,0065$ г/л. Вычислите значение произведения растворимости.

Решение. Растворимость Ag_3PO_4 равна:

$$s = \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{418,6} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Уравнение диссоциации имеет вид: $\text{Ag}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$.

При диссоциации 1 моль Ag_3PO_4 образуется 3 моль ионов Ag^+ и 1 моль PO_4^{3-} , поэтому концентрация иона PO_4^{3-} равна растворимости Ag_3PO_4 , а концентрация иона Ag^+ в 3 раза больше, т.е.

$$C(\text{PO}_4^{3-}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; } C(\text{Ag}^+) = 3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$\text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = (4,8 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 110,6 \cdot 10^{-15} \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 1,77 \cdot 10^{-18}.$$

Пример 5. $\text{ПР}(\text{MgS})$ при 25°C равно $2,0 \cdot 10^{-15}$. Образуются ли осадок при смешивании равных объемов $0,004\text{н}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $0,0006\text{н}$ Na_2S ? Степень диссоциации электролитов принять равной единице.

Решение. При смешивании равных объемов растворов объем смеси стал в 2 раза больше, а концентрация растворенных веществ уменьшилась вдвое, т.е. $C(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,002\text{н}$, а $C(\text{Na}_2\text{S}) = 0,0003\text{н}$. Для определения концентрации ионов Mg^{2+} и S^{2-} нормальная концентрация раствора переводится в мольную:

$$C(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,002\text{н} = 0,001\text{М};$$

$$C(\text{Na}_2\text{S}) = 0,0003\text{н} = 0,00015\text{М}.$$

Концентрации ионов Mg^{2+} и S^{2-} соответственно равны:

$$C(Mg^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; C(S^{2-}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Произведение концентраций ионов Mg^{2+} и S^{2-}

$C(Mg^{2+}) \cdot C(S^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-7}$ больше $PP(MgS)$. Следовательно, осадок MgS образуется.

Пример 6. Произведение растворимости MgS при $25^\circ C$ равно $2,0 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок MgS при смешении равных объемов $0,004 \text{ Н } Mg(NO_3)_2$ и $0,0006 \text{ Н } Na_2S$?

Решение. При смешении равных объемов растворов объем смеси стал в 2 раза больше каждого из взятых растворов, а концентрация каждой из растворенных веществ уменьшилась вдвое, т.е.

$$C(Mg(NO_3)_2) = 0,002 \text{ Н}; C(Na_2S) = 0,0003 \text{ Н.}$$

Для определения концентрации ионов Mg^{2+} и S^{2-} необходимо перевести молярную концентрацию эквивалента смешиваемых растворов в молярную концентрацию:

$$C(Mg(NO_3)_2) = 0,002 \text{ Н} = 0,001 \text{ М};$$

$$C(Na_2S) = 0,0003 \text{ Н} = 0,00015 \text{ М.}$$

Концентрации ионов Mg^{2+} и S^{2-} соответственно равны:

$$C(Mg^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$C(S^{2-}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Произведение концентраций ионов Mg^{2+} и S^{2-} , равно:

$$C(Mg^{2+}) \cdot C(S^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-7},$$

больше $PP(MgS)$. Следовательно, осадок MgS образуется.

Пример 7. При каком соотношении концентраций ионов Ba^{2+} и Pb^{2+} их карбонаты при введении ионов CO_3^{2-} будут выпадать одновременно? $PP(BaCO_3) = 7 \cdot 10^{-9}$, $PP(PbCO_3) = 1,5 \cdot 10^{-13}$.

Решение. Концентрацию вводимых карбонат-ионов обозначим через $C(CO_3^{2-})$, тогда:

$$C(Ba^{2+}) = \frac{PP(BaCO_3)}{C(CO_3^{2-})}; C(Pb^{2+}) = \frac{PP(PbCO_3)}{C(CO_3^{2-})};$$

$$\frac{C(Ba^{2+})}{C(Pb^{2+})} = \frac{PP(BaCO_3)}{PP(PbCO_3)} = \frac{7 \cdot 10^{-9}}{1,5 \cdot 10^{-13}} = 4,67 \cdot 10^4 = 46700.$$

Итак, карбонаты бария и свинца будут выпадать одновременно из раствора, если $C(\text{Ba}^{2+}) > C(\text{Pb}^{2+})$ в 46700 раз.

Если отношение $C(\text{Ba}^{2+}) : C(\text{Pb}^{2+}) > 46700$, то первым будет выпадать BaCO_3 до тех пор, пока отношение $C(\text{Ba}^{2+}) : C(\text{Pb}^{2+})$ не станет равным 46700. И только после этого начнется одновременное выпадение осадков. Если же отношение концентраций меньше 46700, то первым начнет осаждаться карбонат свинца. Осаждение карбоната свинца будет протекать до тех пор, пока отношение $C(\text{Ba}^{2+}) : C(\text{Pb}^{2+})$ не достигнет значения, при котором BaCO_3 и PbCO_3 будут осаждаться одновременно.

Пример 8. Вычисление концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе. Произведение растворимости BaF_2 при 18°C равно $1,7 \cdot 10^{-6}$. Рассчитайте концентрацию ионов Ba^{2+} и F^- в насыщенном растворе BaF_2 при этой температуре.

Решение. $\text{BaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$.

При диссоциации BaF_2 ионов F^- получается в 2 раза больше, чем ионов Ba^{2+} . Следовательно, $C(\text{F}^-) = 2C(\text{Ba}^{2+})$.

$$\text{ПР}(\text{BaF}_2) = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{F}^-)^2.$$

Выразим концентрацию ионов F^- через концентрацию ионов Ba^{2+} , тогда

$$\text{ПР}(\text{BaF}_2) = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot (2C)^2(\text{Ba}^{2+}) = 4C^3(\text{Ba}^{2+}) = 1,7 \cdot 10^{-6}.$$

Концентрация ионов Ba^{2+} составляет:

$$C(\text{Ba}^{2+}) = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{4}} = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$C(\text{F}^-) = 0,75 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Ответ: $0,75 \cdot 10^{-2}$; $1,50 \cdot 10^{-2}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. $\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ при $25^\circ\text{C} = 1 \cdot 10^{-25}$. Рассчитайте концентрации ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в насыщенном растворе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при этой температуре.

2. Насыщенный раствор AgIO_3 объемом 3 л содержит в виде ионов 0,176 г серебра. Вычислите $\text{ПР}(\text{AgIO}_3)$.

3. Произойдет ли осаждение сульфида кадмия, если к 1 л 0,1 Н $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ прибавить такой же объем 0,01 Н Na_2S , если $\alpha(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2) = 75\%$, $\alpha(\text{Na}_2\text{S}) = 87\%$, $\text{ПР}(\text{CdS}) = 7,1 \cdot 10^{-28}$?

4. $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ при 25°C равно $2,0 \cdot 10^{-7}$. Выпадает ли осадок $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при смешивании равных объемов 0,05 Н растворов AgNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? Степень диссоциации этих электролитов равна 90%.

5. 68,4 г глюкозы ($M = 342$ г/моль) растворено в 100 г воды. Определите давление пара, осмотическое давление. Плотность раствора при 20°C $\rho = 1,024$ г/см³. Давление пара воды 17,633 мм рт.ст.

6. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 100 г растворителя 0,005 молей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

7. Определите растворимость PbCl_2 в чистой воде. $\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

Ответы: 1. $1,18 \cdot 10^{-5}$; $0,78 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 2. $3,03 \cdot 10^{-7}$. 5. 17,021 мм рт.ст., $2,97 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. 6. 0,325. 7. $6,2410^{-2}$ моль/л.

15. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз соли – это взаимодействие ее ионов с водой, в результате которого образуются слабые электролиты. Уравнение гидролиза записывается следующим образом:

– записывается уравнение электролитической диссоциации соли, подвергаемой гидролизу;

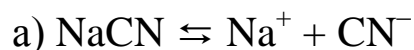
– записывается сокращенное ионное уравнение реакции взаимодействия катиона слабого основания и аниона слабой кислоты с водой;

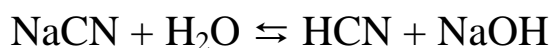
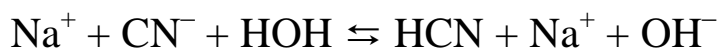
– записывается полное ионное уравнение реакции гидролиза;

– записывается молекулярное уравнение гидролиза.

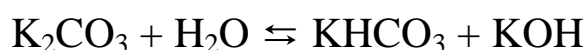
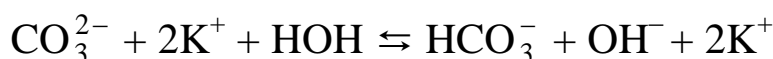
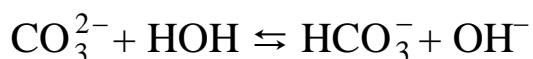
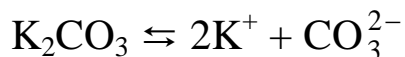
В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания соли можно разделить на три типа. Рассмотрим на примерах.

Пример 1. Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (гидролиз по аниону).

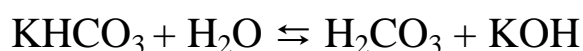
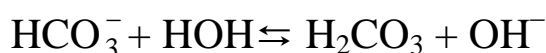
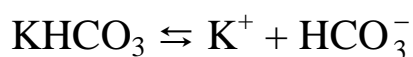




б) I ступень гидролиза карбоната калия:



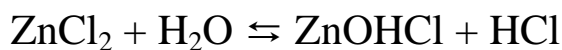
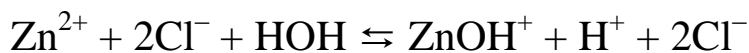
II ступень:



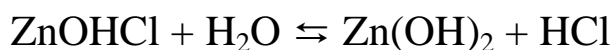
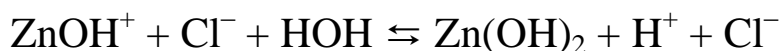
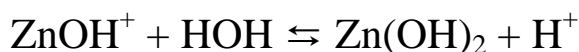
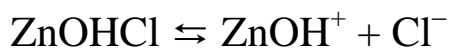
Гидролиз K_2CO_3 практически ограничивается первой ступенью; продукты гидролиза – кислая соль и основание, $\text{pH} > 7$.

Пример 2. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону).

I ступень гидролиза хлорида цинка:

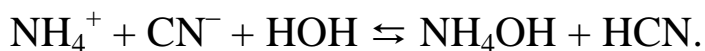


II ступень:



Продукты гидролиза – основная соль и кислота, $pH < 7$.

Пример 3. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием (гидролиз по катиону и аниону), например, цианида аммония:



Реакция раствора слабощелочная, т.к. $K_{\text{дисс.}}(\text{NH}_4\text{OH}) > K_{\text{дисс.}}(\text{HCN})$.

В зависимости от последних величин реакция среды также может быть нейтральной или слабокислой.

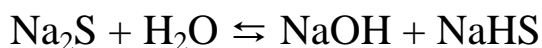
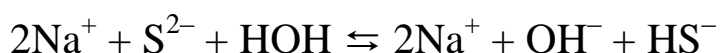
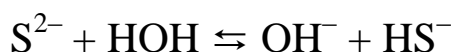
Пример 4. Подвергается ли гидролизу соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой?

Не подвергается, т.к. катионы и анионы этих солей не связываются с ионами воды, т.е. не образуют с ними молекул слабых электролитов.

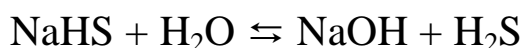
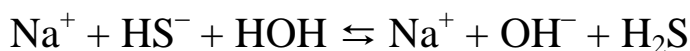
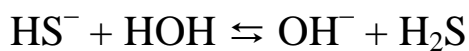
Пример 5. Составление уравнений реакций взаимодействия при смешении растворов солей, взаимно усиливающих гидролиз (совместный гидролиз). Составьте уравнение реакции, происходящей после смешивания растворов сульфида натрия и хлорида алюминия.

Решение. Составим уравнение реакции гидролиза сульфида натрия.

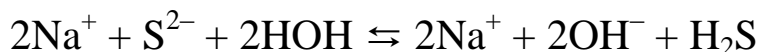
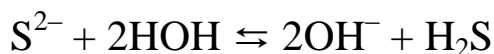
I ступень:

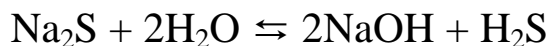


II ступень:



Суммарное уравнение реакции:





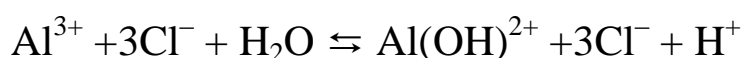
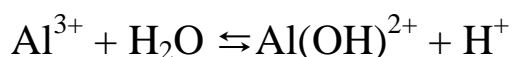
В результате гидролиза Na_2S в растворе образуется избыток ионов OH^- , следовательно, реакция щелочная, $\text{pH} > 7$.

При добавлении ионов H^+ в раствор Na_2S равновесие в системе будет смещаться, согласно принципу Ле Шателье, вправо, т.к. ионы водорода будут реагировать с гидроксид-ионами:

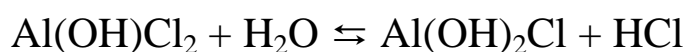
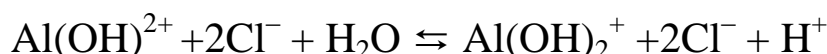
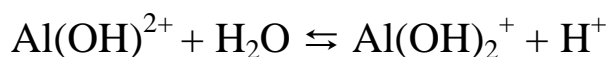


Составим уравнения реакции гидролиза хлорида алюминия.

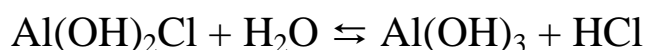
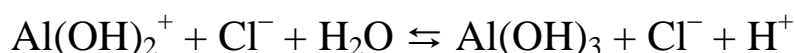
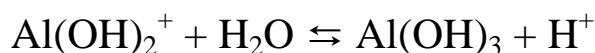
Решение. I ступень:



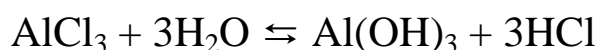
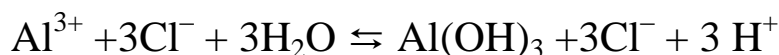
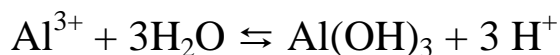
II ступень:



III ступень:



Суммарное уравнение реакции:

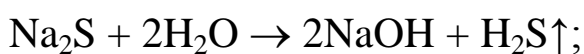


В результате гидролиза хлорида алюминия в растворе образуется избыток ионов H^+ . Следовательно, реакция среды в растворе кислая. При добавлении ионов OH^- в раствор хлорида алюминия равновесие в системе будет смещаться, согласно принципу Ле Шателье, вправо, т.к. гидроксид-ионы будут взаимодействовать с ионами водорода:

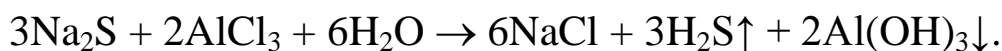
$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, что приведет к снижению концентрации ионов H^+ .

Рассмотрим процессы, протекающие при сливании растворов сульфида натрия и хлорида алюминия. В растворе сульфида натрия избыток ионов OH^- . Добавление ионов H^+ в раствор смещает равновесие в системе вправо. В растворе хлорида алюминия избыток ионов H^+ . Добавление ионов OH^- в раствор смещает равновесие в системе вправо.

Таким образом, смешивание растворов сульфида натрия и хлорида алюминия приводит к смещению равновесия в сторону продуктов реакции гидролиза. Поскольку гидроксид алюминия и сульфид водорода малорастворимы, гидролиз необратим:



Итоговое уравнение будет иметь вид:



Необратимому (полному) гидролизу подвергаются соли, образованные слабым нерастворимым или летучим основанием и слабой летучей или нерастворимой кислотой, например гидролиз сульфида алюминия:



Пример 6. Вычисление константы гидролиза соли. Рассчитайте константу гидролиза хлорида аммония. $K_{\text{дисс}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение. $K_{\text{Г}}$ соли сильного гидроксида и слабой кислоты:

$$K_{\text{Г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс.кисл.}}}. \quad (15.1)$$

$K_{\text{Г}}$ солей слабого гидроксида и сильной кислоты:

$$K_{\text{Г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс.осн.}}}. \quad (15.2)$$

$K_{\text{Г}}$ соли слабого однокислотного гидроксида и слабой одноосновной кислоты:

$$K_{\text{Г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс.кисл.}} \cdot K_{\text{дисс.осн.}}}. \quad (15.3)$$

$$\text{Следовательно, } K_r(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5}} 0,565 \cdot 10^{-9} = 5,65 \cdot 10^{-10}.$$

Ответ: $5,65 \cdot 10^{-10}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите концентрацию ионов водорода H^+ в водном растворе, если концентрация гидроксид-ионов OH^- равна 10^{-11} моль/л. Определить характер среды раствора.

2. Водородный показатель раствора равен 5. Вычислите концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в этом растворе.

3. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей: CaS , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 , NiCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaI_2 , NaNO_3 , CoBr_2 . Каково значение pH (>7 или <7) в растворах каждой из этих солей?

4. Написать уравнения полного гидролиза солей: $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$.

5. Составьте уравнения реакций, проходящих при смешении растворов солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CO_3 , AlCl_3 и Na_2CO_3 .

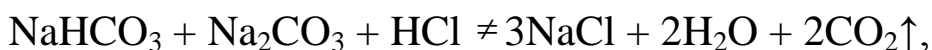
6. Константа диссоциации муравьиной кислоты HCOOH равна $1,77 \cdot 10^{-4}$, а гидроксида аммония – $1,77 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте константы гидролиза солей HCOONa , HCOONH_4 , NH_4NO_3 .

Ответы: 1. 10^{-3} , кислая. 2. 10^{-5} , 10^{-9} . 6. $5,6 \cdot 10^{-11}$; $3,5 \cdot 10^{-6}$; $5,6 \cdot 10^{-10}$.

16. СМЕСИ

16.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И РАСТВОРЫ

Смеси – это системы, состоящие из двух или более компонентов, соотношение между которыми может варьироваться в широких пределах. При решении задач на смеси веществ следует записывать не суммарное уравнение реакции, а отдельное уравнение для каждого компонента смеси. Например, при решении задачи, в которой смесь NaHCO_3 и Na_2CO_3 обработали соляной кислотой, нельзя писать суммарное уравнение реакции:



поскольку в этом случае вы сразу же задаете количественное отношение между NaHCO_3 , Na_2CO_3 и HCl (1:1:3), а это неизбежно ведет к ошибке.

Следует записать отдельные уравнения реакций для NaHCO_3 и Na_2CO_3 :



Обратите внимание: количество веществ в одном уравнении никак не связано с количеством веществ в другом (за исключением специально оговариваемых случаев).

Часто рассуждают так: коэффициенты перед формулой CO_2 в уравнениях одинаковы, следовательно, и количества (моль) CO_2 в этих уравнениях тоже равны. Это грубейшая ошибка!

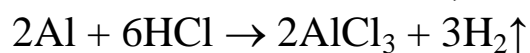
Типы задач данного раздела разнообразны. Ряд практических советов дается по ходу их решения. Рассмотрим случай, когда с реагентом взаимодействует только один компонент смеси.

Пример 1. Сплав меди и алюминия массой 3,68 г обработали избытком соляной кислоты и получили 1,77 л (н.у.) водорода. Рассчитайте массовые доли металлов в их смеси.

Решение. Из двух металлов с HCl реагирует только алюминий. По объему водорода находим массу алюминия:



$$x \qquad \qquad \qquad 1,77 \text{ л}$$



$$2 \cdot 27 \text{ г} \qquad \qquad \qquad 3 \cdot 22,4 \text{ л}$$

$$x = m(\text{Al}) = 1,42 \text{ г};$$

$$m(\text{Cu}) = m_{\text{смеси}} - m(\text{Al}) = 3,68 - 1,42 = 2,26 \text{ г};$$

$$\omega(\text{Al}) = \frac{1,42}{3,68} = 0,386 \text{ (38,6 \%)}; \quad \omega(\text{Cu}) = \frac{2,26}{3,68} = 0,614 \text{ (61,4\%)}.$$

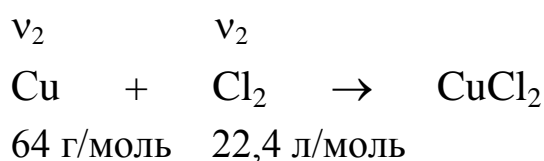
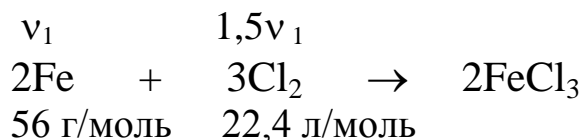
Ответ: 38,6% Al; 61,4% Cu.

Следующий случай, когда с реагентом (реагентами) взаимодействуют все компоненты смеси.

Такие задачи удобнее решать составлением системы уравнений. Числовые данные в рассматриваемых задачах могут быть даны: а) только для реагентов; б) для реагентов и продуктов; в) только для продуктов.

Пример 2. На хлорирование 3,00 г смеси железа и меди потребовалось 1,12 л хлора (н.у.). Найдите массы металлов в смеси.

Решение. С хлором взаимодействуют оба компонента смеси, причем в случае железа образуется FeCl_3 (FeCl_2 получается при взаимодействии железа с HCl).



Составляем систему двух уравнений – по массе смеси и объему хлора.

Пусть количество железа равно v_1 моль, а количество меди – v_2 моль. Тогда для масс железа и меди имеем

$$m(\text{Fe}) = v_1 \cdot 56; m(\text{Cu}) = v_2 \cdot 64.$$

Общая масса металлов по условию равна 3,00 г, следовательно

$$56v_1 + 64v_2 = 3,00. \quad (16.1)$$

Через количества Fe и Cu выражаем количества Cl_2 соответственно в уравнениях реакций

$$\frac{v(\text{Fe})}{2} = \frac{v(\text{Cl}_2)}{3}, v(\text{Cl}_2) = \frac{3}{2}v(\text{Fe}) = 1,5v_1;$$

$$\frac{v(\text{Cu})}{1} = \frac{v(\text{Cl}_2)}{1}, v(\text{Cl}_2) = v(\text{Cu}) = v_2.$$

Суммарное количество Cl_2 составляет

$$v(\text{Cl}_2) = \frac{1,12}{22,4} = 0,05 \text{ моль, т.е. } 1,5v_1 + v_2 = 0,05 \text{ моль.} \quad (16.2)$$

Решая совместно уравнения (16.1) и (16.2), находим:

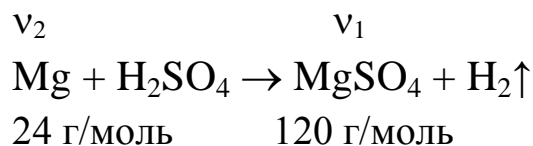
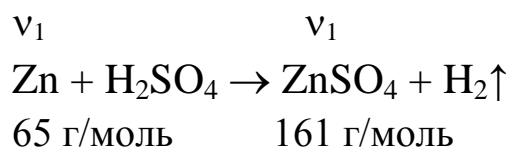
$$v_1 = 0,005 \text{ моль; } m(\text{Fe}) = 0,005 \cdot 56 = 0,28 \text{ г;}$$

$$v_2 = 0,0425 \text{ моль; } m(\text{Cu}) = 0,0425 \cdot 64 = 2,72 \text{ г.}$$

Ответ: 0,28 г Fe; 2,72 г Cu.

Пример 3. При взаимодействии 20,0 г сплава цинка и магния с избытком разбавленной серной кислоты получено 69,0 г сульфатов. Определите количество (моль) металлов в смеси.

Решение. С H_2SO_4 (разб.) реагируют оба металла.



Вводя необходимые обозначения, составляем систему уравнений

$$\begin{cases} 65v_1 + 24v_2 = 20,0 \\ 161v_1 + 120v_2 = 90,0 \end{cases}$$

Получаем

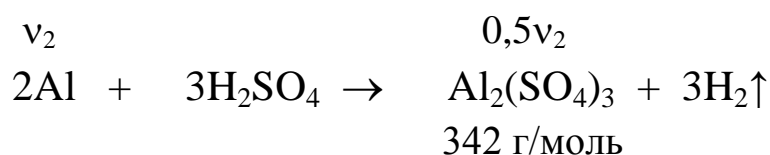
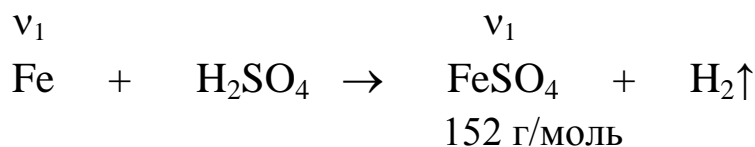
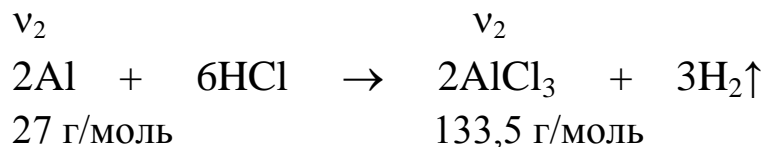
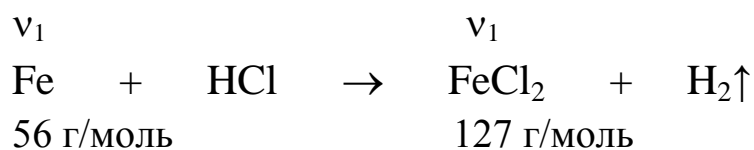
$$v_1 = 0,1892 \text{ моль}; m(\text{Zn}) = 12,3 \text{ г};$$

$$v_2 = 0,3208 \text{ моль}; m(\text{Mg}) = 7,7 \text{ г}.$$

Ответ: 12,3 г Zn; 7,7 г Mg.

Пример 4. Смесь железа и алюминия обработали соляной кислотой и получили 30,35 г смеси хлоридов. Такую же массу исходной смеси металлов обработали избытком разбавленной серной кислоты и получили 37,40 г смеси сульфатов. Найдите массы металлов в смеси.

Решение. Записываем уравнения реакций:



Обозначим количества Fe и Al как v_1 и v_2 , выразим через них количества хлоридов и сульфатов и составим систему двух уравнений по массе хлоридов и массе сульфатов.

$$\begin{cases} 127v_1 + 133,5v_2 = 30,35 \\ 152v_1 + 0,5v_2 \cdot 342 = 37,40 \end{cases}$$

$$v_1 = 0,1393 \text{ моль}; m(\text{Fe}) = 7,8 \text{ г};$$

$$v_2 = 0,0963 \text{ моль}; m(\text{Al}) = 2,6 \text{ г}.$$

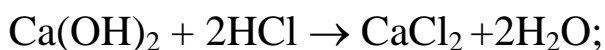
Ошибка, которую допускают при решении таких задач, состоит в том, что обозначения количеств (моль) начинают не с исходных веществ (Fe и Al), а с продуктов (солей). При этом получается, что $v(\text{AlCl}_3) = v(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = v_2$, что неверно.

Ответ: 7,8 г Fe; 2,6 г Al.

Рассмотрим с комментариями другие примеры решения задач на смеси различного уровня сложности.

Пример 5. При обработке 15,5 г смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 и CaSO_4 соляной кислотой выделилось 1,12 л газа (н.у.) и осталось 6,80 г нерастворившегося остатка. Найдите массовую долю $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в смеси.

Решение. Из указанных веществ с соляной кислотой не реагирует CaSO_4 , который и останется в виде нерастворившегося остатка. Итак, масса CaSO_4 равна 6,80 г. Остальные вещества с соляной кислотой реагируют.



Искомый газ выделяется в последней реакции; это CO_2 , объем которого равен 1,12 л, т.е. $v(\text{CO}_2) = 1,12/22,4 = 0,05$ моль.

Из этого уравнения следует, что

$$v(\text{CaCO}_3) = v(\text{CO}_2) = 0,05 \text{ моль}.$$

Следовательно, $m(\text{CaCO}_3) = 0,05 \cdot 100 = 5$ г. Масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ находится по разности между массой смеси и суммарной массой сульфата кальция и карбоната кальция:

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 15,5 - 6,8 - 5 = 3,7 \text{ г};$$

$$\omega(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 3,7/15,5 = 0,239 \text{ (23,9\%)}$$

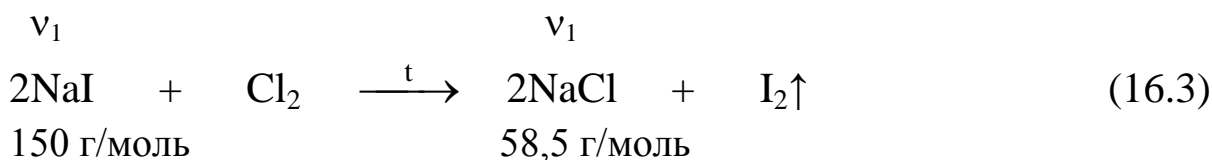
Ответ: 23,9%.

Рассмотренный пример показывает, как важно знать свойства веществ. Многие считают, что протекает также реакция между CaSO_4 и HCl , а за нерастворившийся остаток принимают CaCl_2 .

Пример 6. Смесь кристаллических NaCl и NaI массой 3,00 г обработали избытком хлора при 300 °С. Масса оставшегося вещества равна 2,61 г. Найдите массу NaI в исходной смеси.

Решение. С хлором взаимодействует только иодид натрия. При температуре 300 °С выделившийся йод сублимируется (т.е. покидает сферу реакции в виде паров).

Запишем уравнение реакции, отметив также отсутствие реакции между хлоридом натрия и хлором:



Делаем вывод, что конечную смесь составляет только хлорид натрия – исходный и полученный по уравнению (16.3). Ясно, что количества веществ этих солей разные, поэтому обозначаем их как v_1 и v_2 (см. уравнения (16.3) и (16.4)). Составляем систему двух уравнений: одно уравнение по массе исходных солей, равной 3,00 г, другое – по массе полученных хлоридов натрия, равной 2,61 г:

$$\begin{cases} v_1 \cdot 150 + v_2 \cdot 58,5 = 3,00; \\ v_1 \cdot 58,5 + v_2 \cdot 58,5 = 2,61. \end{cases}$$

Поскольку оба уравнения включают одинаковый член ($v_1 \cdot 58,5$), решать систему удобно, вычитая из первого уравнения второе:

$$v_1 \cdot 150 - v_1 \cdot 58,5 = 3,00 - 2,61 = 0,39;$$

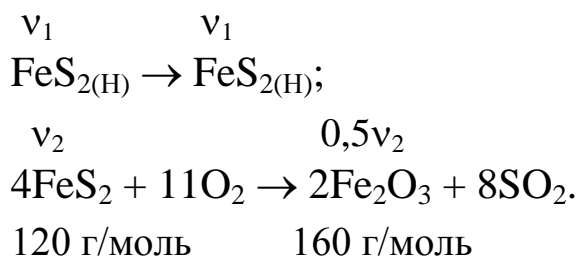
$$91,5v_1 = 0,39; \quad v_2 = 0,00426 \text{ моль.}$$

$$\text{Тогда } m(\text{NaI}) = 0,00426 \cdot 150 = 0,64 \text{ г.}$$

Ответ: 0,64 г.

Пример 7. При обжиге пирита его масса уменьшилась на 20%. Определите массовые доли твердых веществ в образовавшейся смеси.

Решение. Очевидно, не весь пирит подвергся обжигу, и конечная смесь состоит из полученного оксида железа (III) и не подвергшегося обжигу пирита. Запишем уравнение реакции, разбив пирит на две части – прореагировавший (обожженный) и непрореагировавший (необожженный):



Пусть количества веществ пирита в левой части уравнений равны v_1 и v_2 (см. уравнения реакций). Тогда количество вещества необожженного пирита в правой части уравнения также равно v_1 , а количество вещества оксида железа (III), полученного из обожженного пирита, равно половине v_2 , т.е. $0,5v_2$. Если масса всего исходного пирита равна, допустим, 100 г, то масса твердых веществ после реакции (необожженный пирит и оксид железа) равна 80 г (уменьшилась на 20%). Составляем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} v_1 \cdot 120 + v_2 \cdot 120 = 100; \\ v_1 \cdot 120 + 0,5v_2 \cdot 160 = 80. \end{cases}$$

Вычитая из верхнего уравнения нижнее, получаем:

$$40v_2 = 20 \text{ или } v_2 = 0,5 \text{ моль.}$$

Тогда количество вещества оксида железа (III) в конечной смеси равно $0,5v_2$ или $0,5 \cdot 0,5 = 0,25$ моль. Масса оксида железа (III) составляет:

$$160 \cdot 0,25 = 40 \text{ г.}$$

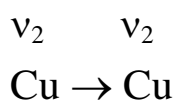
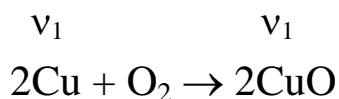
Вычитая из суммарной массы оксида и необожженного пирита (80 г) массу оксида, находим, что масса необожженного пирита также равна 40 г. Таким образом, массовые доли пирита и оксида железа (III) в конечной смеси одинаковые и равны $40/80 = 0,5$ (по 50%).

Ответ: 50% FeS_2 и 50% Fe_2O_3 .

Подход, основанный на разбиении массы (количества, объема) вещества на прореагировавшую и непрореагировавшую части, оказывается весьма плодотворным при решении ряда задач.

Пример 8. После длительного прокаливания на воздухе масса порошка меди возросла на $1/8$. Найдите массовые доли веществ в конечной смеси.

Решение. Находим $M(\text{Cu}) = 64$ г/моль, $M(\text{CuO}) = 80$ г/моль. Очевидно, при нагревании часть меди окислилась, а часть – не окислилась.



Пусть исходная масса меди равна 8 г. Тогда увеличение массы смеси $\Delta m = 8 \cdot 1/8 = 1$ г.

Таким образом, конечная масса смеси CuO и Cu равна $8+1=9$ г.

Далее задачу можно решать по-разному.

Вариант 1. Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} 64v_1 + 64v_2 = 8; \\ 80v_1 + 64v_2 = 9. \end{cases}$$

Решив систему, получаем:

$$v_1 = 0,0625 \text{ моль}; \quad m(\text{CuO}) = 0,0625 \cdot 80 = 5 \text{ г};$$

$$m(\text{Cu}) = m_{\text{смеси}} - m(\text{CuO}) = 9 - 5 = 4 \text{ г};$$

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{4}{9} = 0,444 \text{ (44,4 \%)}; \quad \omega(\text{CuO}) = \frac{5}{9} = 0,556 \text{ (55,6\%)}. \quad \omega(\text{O}_2) = 1 \text{ г}.$$

Вариант 2. В данном случае рассуждаем так: за счет чего произошло увеличение массы на 1 г? Очевидно, за счет кислорода; следовательно, $m(\text{O}_2) = 1$ г.

Находим количество кислорода:

$$(M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль}) \quad v(\text{O}_2) = \frac{1}{32} = 0,03125 \text{ моль}.$$

Очевидно, что:

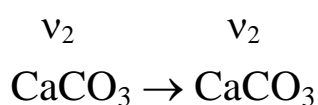
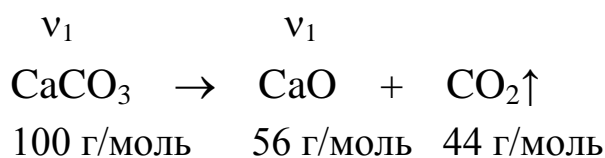
$$v(\text{CuO}) = 2v(\text{O}_2) = 0,0625 \text{ моль};$$

$$m(\text{CuO}) = 5 \text{ г}; m(\text{Cu}) = 9 - 5 = 4 \text{ г}.$$

Ответ: 44,4% Cu; 55,6% CuO.

Пример 9. При термическом разложении 25,0 г CaCO_3 получено 17,3 г твердого остатка. Найдите степень разложения соли и массы веществ в твердом остатке.

Решение. Представляем массу CaCO_3 в виде разложившейся и неразложившейся:



Вариант 1. Составляем систему двух уравнений. В твердом остатке находятся CaO и неразложившийся CaCO_3 . Система имеет вид:

$$\begin{cases} 100v_1 + 100v_2 = 25,0; \\ 56v_1 + 100v_2 = 17,3. \end{cases}$$

Отсюда, $44v_1 = 7,7$; $v_1 = 0,175$ моль.

Находим массы CaO и CaCO_3 в твердом остатке:

$$m(\text{CaO}) = 0,175 \cdot 56 = 9,8 \text{ г};$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 17,3 - 9,8 = 7,5 \text{ г}.$$

Степень разложения (ω) равна отношению массы разложившегося вещества к его исходной массе:

$$\omega = \frac{m(\text{CaCO}_3)_{\text{разл.}}}{m(\text{CaCO}_3)_{\text{исх.}}};$$

$$m(\text{CaCO}_3)_{\text{разл.}} = v_1 \cdot M(\text{CaCO}_3) = 0,175 \cdot 100 = 17,5 \text{ г};$$

$$\omega = \frac{17,5}{25} = 0,7 \text{ (70\%)}.$$

Вариант 2. В результате прокаливания произошло изменение массы, равное $\Delta m = 25,0 - 17,3 = 7,7$ г.

Очевидно, это масса CO_2 , покинувшего сферу реакции:

$$m(\text{CO}_2) = 7,7 \text{ г}.$$

Теперь можно по массе CO_2 легко найти $\nu(\text{CaO})$ и $\nu(\text{CaCO}_3)$:

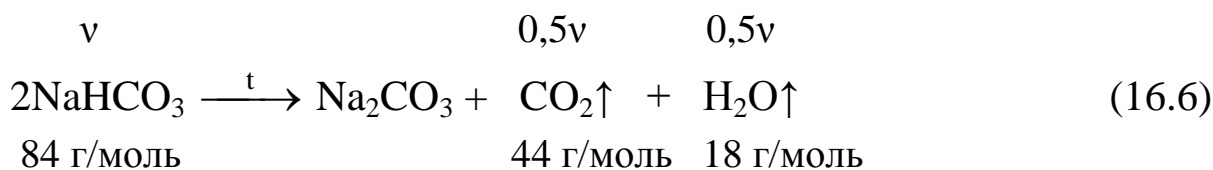
$$\nu(\text{CaO}) = \nu(\text{CaCO}_3)_{\text{разл.}} = \nu(\text{CO}_2) = \frac{7,7}{44} = 0,175 \text{ моль.}$$

Далее задача решается, как в варианте 1.

Ответ: 9,8 г CaO; 7,5 г CaCO₃; 70%.

Пример 10. При растворении 10 г смеси BaCl₂, CaCO₃ и NaHCO₃ в воде нерастворимый остаток равен 3,5 г. При прокаливании 20 г исходной смеси ее масса уменьшается на 5,2 г. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. Нерастворимый остаток после растворения смеси в воде – это CaCO₃ (определяем по таблице растворимости); следовательно, в 10 г смеси $m(\text{CaCO}_3) = 3,5$ г, а в 20 г смеси – 7,0 г (в два раза больше). Получаем следующие уравнения реакций:



После прокаливании масса смеси уменьшилась на массу всех газов (CO_2 в уравнениях (16.5) и (16.6) и H_2O в уравнении (16.6)).

По уравнению (16.5) находим $m(\text{CO}_2)$:

$$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{CaCO}_3) = \frac{7}{100} = 0,07 \text{ моль.}$$

$$m(\text{CO}_2) = 0,07 \cdot 44 = 3,08 \text{ г.}$$

Тогда общая масса CO_2 и H_2O в уравнении (16.6) составляет:

$$m(\text{CO}_2) + m(\text{H}_2\text{O}) = 5,2 - 3,08 = 2,12 \text{ г.}$$

Массу NaHCO₃ можно рассчитать разными способами.

Способ 1. Расчет ведем по количеству вещества. Обозначив количество NaHCO₃ как ν моль, имеем (см. уравнение (16.6)):

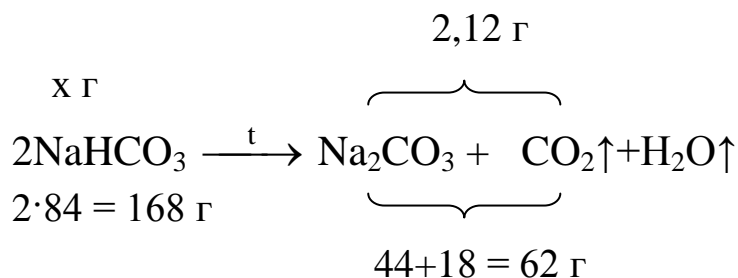
$$0,5\nu \cdot 44 + 0,5\nu \cdot 18 = 2,12;$$

$$\nu = 0,0684 \text{ моль;}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 0,0684 \cdot 84 = 5,74 \text{ г};$$

$$m(\text{BaCl}_2) = m_{\text{смеси}} - m(\text{CaCO}_3) - m(\text{NaHCO}_3) = 20,0 - 7,0 - 5,74 = 7,26 \text{ г}.$$

Способ 2. Расчет ведем по массам. Итак, определили, что при прокаливании NaHCO_3 выделяется смесь газов массой 2,12 г.



Составляем пропорцию:



$$\text{Отсюда } x = \frac{2,12 \cdot 168}{62} = 5,74 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{BaCl}_2) = \frac{7,26}{20} = 0,363;$$

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{7}{20} = 0,35;$$

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{5,74}{20} = 0,287.$$

Ответ: 0,363 BaCl_2 ; 0,35 CaCO_3 ; 0,287 NaHCO_3 .

Задачи для самостоятельного решения

1. Массовая доля меди в ее смеси с оксидом меди (II) равна 30%. Эту смесь растворили в разбавленной соляной кислоте, которой потребовалось 250 мл ($\omega(\text{HCl}) = 26\%$, $\rho = 1,129 \text{ г/мл}$). Чему равна масса смеси меди и ее оксида?

2. Металлическая палочка, в которой массовые доли Cu и Zn равны соответственно 60% и 40%, опущена в стакан с соляной кислотой ($\omega(\text{HCl}) = 30\%$, $\rho = 1,149 \text{ г/мл}$). Какой объем кислоты затрачен и какой объем газа (л, н.у.) выделился?

3. На нейтрализацию раствора, содержащего 3,4 г смеси HCl и H_2SO_4 , потребовалось 3,3 г NaOH . Найдите массы HCl и H_2SO_4 в их смеси.

4. Смесь Zn и Mg массой 2,3 г полностью растворилась в соляной кислоте, содержащей 3,0 г HCl (металлы и кислота прореагировали полностью). Найдите массы металлов в смеси.

5. На нейтрализацию 100 г раствора, содержащего 5,7 г в сумме NaOH и Ca(OH)₂, израсходовали 9,45 г HNO₃. Вычислите массовые доли гидроксидов в исходном растворе.

6. При восстановлении избытком водорода 37 г смеси FeO и Fe₂O₃ получено 28 г железа. Найдите массовые доли оксидов в исходной смеси.

7. При обработке 33,3 г смеси CaCO₃ и Ca(HCO₃)₂ избытком серной кислоты получено 32,64 г сульфата кальция. Определите массы солей в исходной смеси.

8. Смесь оксидов кальция и магния массой 2,08 г растворили в избытке азотной кислоты и получили 6,4 г смеси нитратов. Найдите массовую долю MgO в смеси.

9. Смесь порошка алюминия и его нитрата массой 85,8 г прокалили на воздухе и получили 91,8 г твердого продукта. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

10. При обработке смеси Na₂CO₃ и NaHCO₃ избытком серной кислоты получили 5,68 г средней соли и 1,12 л газа (н.у.). Чему равна массовая доля Na₂CO₃ в исходной смеси?

11. Смесь Cu и CuO (235,8 г) нагревали в токе избытка водорода до постоянной массы, после чего масса остатка оказалась равной 228,6 г. Определите массу воды, образовавшейся в результате реакции.

12. Для полного растворения 7,42 г смеси магнетита и оксида цинка нужно 43,8 г 20%-ной соляной кислоты. Какое количество (моль) водорода необходимо для полного восстановления исходной смеси?

13. При прокаливании 24 г смеси сульфата, нитрата и гидрокарбоната натрия получили 2,24 л газа (н.у.). После пропускания этого газа через избыток известковой воды выпало 5 г осадка. Определите количественный состав исходной смеси.

Ответы: 1. 114,3 г. 2. 0,062 моль H₂; 13,0 мл кислоты. 3. 1,5 г H₂SO₄; 1,9 г HCl. 4. 2,08 г Zn; 0,22 г Mg. 5. 2,0% NaOH; 3,7% Ca(OH)₂. 6. 27%

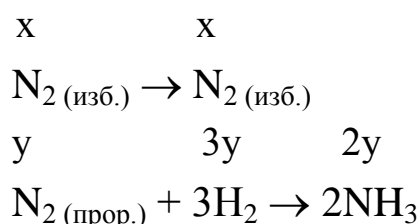
Fe₂O₃; 73% FeO. 7. 9,0 г CaCO₃; 24,3 г Ca(HCO₃)₂. 8. 19,2%. 9. 50,3% Al; 49,7% Al(NO₃)₃. 10. 65,4%. 11. 8,1 г. 12. 0,12 моль. 3. 0,1 моль NaHCO₃; 0,1 моль NaNO₃; 0,05 моль Na₂SO₄.

16.2. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВ

Выделение задач этого типа в отдельный раздел обусловлено некоторой спецификой используемых понятий и расчетных формул.

Пример 1. Из 10 л смеси азота и водорода (азот взят в избытке) получен аммиак. Объем новой смеси газов равен 6 л. Найдите объемную долю азота в исходной смеси.

Решение. Уже указывалось, что если какое-то вещество прореагировало не полностью, удобно записывать уравнение реакции, разбивая избыточный реагент на две части – прореагировавшую и избыточную (непрореагировавшую).



При этом избыточный реагент входит в обе части уравнения, но перед его формулой не ставятся стехиометрические коэффициенты. Объем (масса) избыточного реагента никак не связан с объемами (массами) других веществ, участвующих в реакции!

Допустим, $V(N_2)_{\text{изб.}} = x$ л, $V(N_2)_{\text{прор.}} = y$ л. Тогда объем вступившего в реакцию водорода, найденный по $V(N_2)_{\text{прор.}}$ (но не по $V(N_2)_{\text{изб.}}$), равен $3y$ л, а объем полученного аммиака – $2y$ л. Составляем систему двух уравнений – по начальному и конечному объемам смеси:

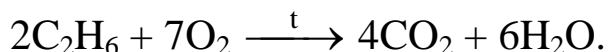
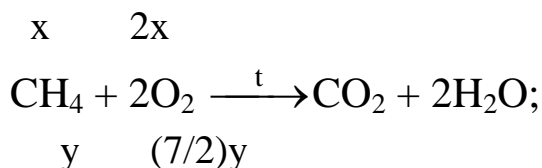
$$\begin{cases} x+y+3y=10; \\ x+2y=6. \end{cases}$$

Отсюда $y = 2$ л, тогда объем водорода равен $3y$, т.е. 6 л. Объем всего азота в смеси составляет $10 - 6 = 4$ л, а его объемная доля $\varphi(N_2) = 4/10 = 0,4$ (40%).

Ответ: 40%.

Пример 2. Какой объем кислорода требуется для сжигания 40,0 л смеси метана и этана с плотностью по водороду 10?

Решение. В кислороде сгорают оба газа:



Объем кислорода, требуемый для сгорания смеси, равен сумме объемов кислорода, затраченных на сгорание метана и этана. Найти эти объемы можно, определив объемы газов в исходной смеси.

Находим молярную массу смеси, ее количество и массу:

$$M_{\text{см.}} = D_{\text{H}_2} \cdot 2 = 10 \cdot 2 = 20 \text{ г/моль};$$

$$v_{\text{см.}} = \frac{V_{\text{см.}}}{V_M} = \frac{40,0}{22,4} = 1,786 \text{ моль};$$

$$m_{\text{см.}} = v_{\text{см.}} \cdot M_{\text{см.}} = 1,786 \cdot 20 = 35,7 \text{ г}.$$

Теперь можно составить систему двух уравнений (по объему смеси и ее массе) и найти объемы метана и этана.

Пусть $V(\text{CH}_4) = x$ л, $V(\text{C}_2\text{H}_6) = y$ л. Получаем:

$$\begin{cases} x+y=40; \\ \frac{x}{22,4} \cdot 16 + \frac{y}{22,4} \cdot 30 = 35,7, \end{cases}$$

где $\frac{x}{22,4}$ – количество (моль) метана; $\frac{y}{22,4}$ – количество (моль) этана.

Находим: $y = 11,4$ л; $x = 40 - 11,4 = 28,58$ л. Суммарный объем кислорода:

$$V(\text{O}_2) = 2x + \frac{7}{2}y = 2 \cdot 28,58 + 3,5 \cdot 11,4 = 97,06 \text{ л} \approx 97,1 \text{ л}.$$

Ответ: 97,1 л.

Отметим, что в данной и других задачах объемы газов в их смеси можно определить по формуле для молярной массы смеси газов:

$$M_{\text{см.}} = M_1\varphi_1 + M_2\varphi_2 + \dots + M_n\varphi_n = \sum_1^n M_i\varphi_i.$$

Пример 3. К 50 л смеси CO и H₂ добавили 40 л O₂ и смесь подожгли. После окончания реакции объем смеси (н.у.) составил 35 л. Определите объемные доли CO и H₂ в их смеси.

Решение. Записываем уравнения реакций:



Обозначим объемы CO и H₂ как x и y соответственно. После окончания реакции в газовой смеси (н.у.) находятся CO₂ и, возможно, избыточный кислород (в условии задачи не сказано, что кислород полностью израсходован). Объем избыточного кислорода V(O₂)_{изб.} равен разности между исходным объемом кислорода (40 л) и прореагировавшим (V(O₂)_{прор.}) по реакциям (16.7) и (16.8). По реакции (16.7) V(O₂)_{прор.} = 0,5x, а по реакции (16.8) – 0,5y. Тогда

$$V(\text{O}_2)_{\text{изб.}} = 40 - 0,5x - 0,5y.$$

Составляем систему двух уравнений – по начальному и конечному объемам газовой смеси:

$$\begin{cases} x+y=50, \\ x+40-0,5x-0,5y=35; \end{cases}$$

$$x = 20 \text{ л, } \varphi(\text{CO}) = 20/50 = 0,4 \text{ (40\%);}$$

$$y = 30 \text{ л, } \varphi(\text{H}_2) = 30/50 = 0,6 \text{ (60\%).}$$

Ответ: 40% CO, 60% H₂.

Пример 4. При пропускании над катализатором смеси равных объемов азота и водорода прореагировало 50% от первоначального объема водорода. Найдите объемные доли газов в конечной смеси.

Решение. Подобные задачи удобно решать, предположив конкретные объемы газов (например, по 100 л) и расставив объемы над формулами веществ:

Объем (л)	3H_2	+	N_2	→	2NH_3
первоначальный	100		100		0
прореагировавший	50		$\frac{1}{3} \cdot 50 = 16,7$		—
оставшийся	$100 - 50 = 50$		$100 - 16,7 = 83,3$		—
полученный	—		—		$\frac{2}{3} \cdot 50 = 33,3$

При решении используем правило: *объемы газов относятся как коэффициенты перед их формулами*. Например, если прореагировало 50 л водорода, то азота вступило в реакцию $1/3$ от этого объема (16,7 л), а аммиака получено $2/3$ от 50 л (33,3 л). Конечный объем смеси равен сумме объемов всех газов – оставшихся N_2 и H_2 и полученного NH_3 :

$$V_{\text{см.}} = 50 + 83,3 + 33,3 = 166,6 \text{ л.}$$

Тогда $\varphi(\text{H}_2) = 50/166,6 = 0,3$ (30%); $\varphi(\text{N}_2) = 83,3/166,6 = 0,5$ (50%); $\varphi(\text{NH}_3) = 33,3/166,6 = 0,2$ (20%).

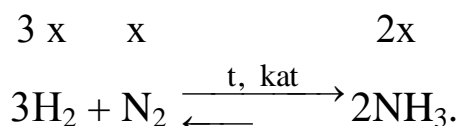
Ответ: $\varphi(\text{H}_2) = 30\%$; $\varphi(\text{N}_2) = 50\%$; $\varphi(\text{NH}_3) = 20\%$.

Пример 5. Смесь азота и водорода (560 л) пропущена над катализатором, после чего ее плотность по водороду возросла с 3,6 до 4,5. На какую величину увеличится масса (г) раствора кислоты, если полученную смесь газов пропустили в ее раствор?

Решение. Обозначая через v_1 и v_2 соответственно количество веществ азота и водорода в смеси, составляем систему двух уравнений для определения v_1 и v_2 :

$$\begin{cases} v_1 + v_2 = 560 / 22,4 = 25 \\ \frac{28v_1 + 2v_2}{2(v_1 + v_2)} = 3,6 \end{cases} ; \quad v_1 = 5 \text{ моль}; v_2 = 25 - 5 = 20 \text{ моль.}$$

Уравнение реакции имеет вид:



Пусть в реакцию вступило x моль азота, тогда водорода с ним прореагировало $3x$ моль, а аммиака получено $2x$ моль. Осталось: азота – $(5 - x)$ моль, водорода – $(20 - 3x)$ моль. Всего с учетом оставшихся азота, водорода и полученного аммиака количество конечной смеси (моль) составляет:

$$v_{\text{см.}} = 5 - x + 20 - 3x + 2x = 25 - 2x \text{ (моль).}$$

Записываем выражение для плотности конечной смеси по водороду:

$$4,5 = \frac{28(5 - x) + 2(20 - 3x) + 17 \cdot 2x}{2(25 - 2x)}.$$

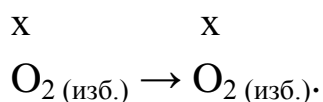
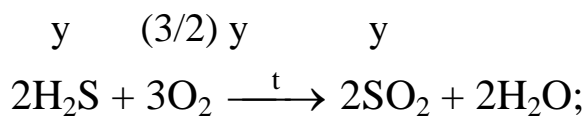
Отсюда $x = 2,5$ моль; аммиака получено в два раза больше, т.е. 5 моль. При растворении смеси в кислоте (безразлично какой) масса раствора возрастает на массу поглощенного аммиака, поскольку все кислоты реагируют с аммиаком по типу реакции соединения (например, $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$). Находим массу аммиака:

$$m(\text{NH}_3) = v \cdot M = 5 \cdot 17 = 85 \text{ г.}$$

Ответ: 85 г.

Пример 6. После сжигания смеси сероводорода и кислорода получен газ, содержащий 60% по объему кислорода (н.у.). Найдите объемную долю сероводорода в исходной смеси.

Решение. Из условия следует, что кислород в смеси находится в избытке. Запишем уравнение реакции горения смеси следующим образом:



При н.у. H_2O – жидкость, и ее объемом пренебрегаем. Пусть исходный объем смеси равен 100 л, а объемы газов в смеси обозначим $x(V(\text{O}_2)_{\text{изб.}})$ и $y(V(\text{H}_2\text{S}))$. Тогда объем кислорода, прореагировавшего с сероводородом, равен $(3/2)y$ л. Составляем выражения для объема исходной смеси и объемной доли кислорода в конечной смеси:

$$x + y + 1,5y = 100 \quad (x + 2,5y = 100); \quad 0,6 = \frac{x}{x + y},$$

где x – объем кислорода в конечной смеси; $(x + y)$ – объем конечной смеси, равный сумме объемов SO_2 и $\text{O}_{2(\text{изб.})}$.

Решая последние уравнения, находим:

$$y = 25 \text{ л или } \varphi(\text{H}_2\text{S}) = 25/100 = 0,25 \text{ (25\% об.)}.$$

Ответ: 0,25, или 25% об.

Задачи для самостоятельного решения

1. Объем смеси O_2 и SO_2 равен 600 мл. После реакции между ними (O_2 взят с избытком) получено 450 мл новой смеси. Определите объемы газов в исходной смеси, считая, что SO_3 в условиях опыта – газ.

2. При нагревании половина SO_3 распалась на O_2 и SO_2 . Определите среднюю молярную массу полученной смеси (SO_3 – газ).

3. Смесь равных объемов O_2 и SO_2 пропущена над катализатором, при этом 80% SO_2 превратилось в SO_3 . Какова плотность по водороду полученной газовой смеси (SO_3 – газ)?

4. Имеется смесь N_2 и H_2 , в которой объемы газов относятся соответственно как 1:3. При пропускании этой смеси над катализатором прореагировало 40% смеси. Найдите объемные доли газов в конечной смеси.

5. Реагируют равные объемы SO_2 и O_2 с образованием SO_3 . Каков будет объемный состав конечной смеси в объемных долях, если только 90% молекул SO_2 превратится в SO_3 (считайте SO_3 газом)?

6. Смесь равных объемов азота и водорода (11,2 л) превращается в аммиак. Для нейтрализации полученного аммиака требуется 24 мл соляной кислоты ($\omega = 9,125\%$, $\rho = 1,04$ г/мл). Найдите объемы газов в газовой смеси на выходе после катализатора.

7. После пропускания над катализатором смеси, состоящей из 7 моль N_2 и 5 моль H_2 , не прореагировало 40% H_2 . Как относятся между собой первоначальный и конечный объемы смеси?

8. Смесь CO и CH_4 объемом 50 мл взорвана с 60 мл кислорода; CO и CH_4 сгорели полностью, а объем конечной смеси составил 70 мл (н.у.). Определите объемную долю CO в исходной смеси.

Ответы: 1. По 300 мл SO_2 и O_2 . 2. 64 г/моль. 3. 30. 4. 56,25% H_2 ; 18,75% N_2 ; 25% NH_3 . 5. 35,5% O_2 ; 6,5% SO_2 ; 58,0% SO_3 . 6. 4,9 л N_2 ; 3,5 л H_2 ; 1,4 л NH_3 . 7. 6:5. 8. 80%.

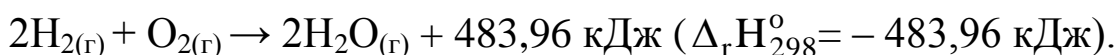
17. ТЕРМОХИМИЯ

Любая химическая реакция сопровождается изменением энергии.

Тепловой эффект химической реакции (*энтальпия реакции*) $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ (кДж) – это количество теплоты, выделяемой или поглощаемой в результате ее протекания. В экзотермической реакции, протекающей с выделением тепла, $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ отрицателен, в эндотермической реакции, протекающей с поглощением тепла, – положителен.

Термохимическим называется уравнение, в котором указаны величина и знак теплового эффекта, а также агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции. Коэффициенты в термохимическом уравнении могут быть как целыми, так и дробными числами.

Обычно величина теплового эффекта приведена для так называемых *стандартных условий*: $T = 298 \text{ K}$, $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (от нормальных условий стандартные отличаются температурой). Приведем пример термохимического уравнения:

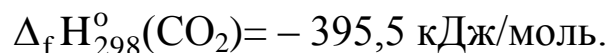


Таким образом, при образовании 2 моль газообразной воды из 2 моль водорода и 1 моль кислорода, также находящихся в газообразном состоянии, выделяется 482,96 кДж теплоты.

Стандартная теплота образования химического соединения (*стандартная энтальпия образования*) $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ (кДж/моль) – количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при образовании 1 моль соединения из простых веществ в стандартных условиях.

Например, $\text{C}_{(\text{кр.})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + 395,5 \text{ кДж/моль}$
($\Delta_r H_{298}^{\circ} = \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) = -395,5 \text{ кДж}$).

Следовательно, при образовании 1 моль углекислого газа из углерода и кислорода выделяется 393,5 кДж теплоты, т.е. стандартная теплота образования углекислого газа:



По величине стандартной энтальпии образования веществ $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ можно судить об устойчивости соединений. Например, значения $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ 1 моль оксидов меди (II), цинка и алюминия соответственно равны -162,1, -351 и -1676,8 кДж/моль.

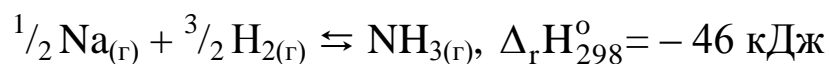
Наиболее устойчив, следовательно, оксид алюминия, а наименее устойчив оксид меди (II).

Следует помнить, что *экзотермическими* являются процессы, протекающие с выделением теплоты, для которых $\Delta_r H_{298}^{\circ} < 0$.

Эндотермическими являются процессы, протекающие с поглощением тепла, для которых $\Delta_r H_{298}^{\circ} > 0$.

По термохимическим уравнениям можно проводить различные расчеты.

Пример 1. По термохимическому уравнению



рассчитайте, сколько теплоты выделяется при образовании 2 л аммиака (н.у.).

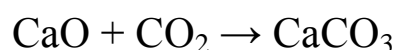
Решение. По данному термохимическому уравнению составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} \text{при образовании } 22,4 \text{ л } \text{NH}_3 & \xrightarrow{\text{выделяется}} & \text{выделяется } 46,19 \text{ кДж;} \\ & \text{2 л} & \text{х кДж.} \end{array}$$

$$\text{Отсюда } x = \frac{2 \cdot 46,19}{22,4} = 4,12 \text{ кДж.}$$

Ответ: 4,12 кДж.

Пример 2. Определите тепловой эффект реакции разложения 1 моль CaCO_3 , если при образовании 10 г CaCO_3 по реакции



выделилось 17,74 кДж теплоты.

Решение. Найдем количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моль CaCO_3 ($M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$). Для этого составим пропорцию:

при образовании 10г CaCO_3 $\xrightarrow{\text{выделяется}}$ 17,74 кДж;
100г ————— x кДж.

Отсюда $x = \frac{100 \cdot 17,74}{10} = 177,4 \text{ кДж.}$

Термохимическое уравнение реакции образования 1 моль CaCO_3 имеет вид:



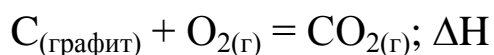
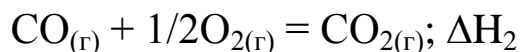
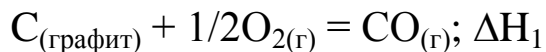
Тогда термохимическое уравнение реакции разложения 1 моль CaCO_3 на исходные вещества можно записать следующим образом:



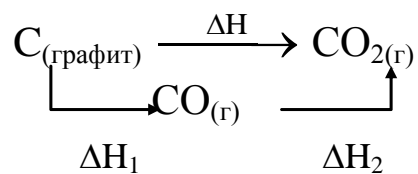
Ответ: 177,4 кДж.

Основной закон термохимии был сформулирован русским ученым *Г.И. Гессом* (1840 г.): тепловой эффект процесса зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.

Закон Гесса справедлив для процессов, происходящих при постоянном давлении ($P = \text{const}$) и постоянной температуре ($T = \text{const}$). Смысл закона Гесса можно представить на примере получения углекислого газа из графита:



Представим эти реакции следующей схемой:



Очевидно, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ или $\Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H) = 0$.

Это означает, что если все три процесса удовлетворяют требованию $T_{\text{исх}} = T_{\text{кон}}$ и $p_{\text{исх}} = p_{\text{кон}}$, то независимо от того, сгорает графит сразу в CO_2 или сначала в CO , а затем CO в CO_2 , тепловой эффект будет одним и тем же:

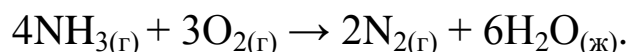
$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2.$$

Измерив ΔH и ΔH_2 , можно рассчитать величину ΔH_1 , которую опытным путем найти сложно (при сгорании С в общем случае получается смесь СО и СО₂, и каким именно образом выделяемая теплота распределяется между СО и СО₂, решить трудно).

Согласно первому следствию из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции равен разности суммы энтальпий образования продуктов реакции ($\Delta_f H_{298i}^0$) и суммы теплот образования исходных веществ ($\Delta_f H_{298j}^0$) (суммирование проводится с учетом стехиометрических коэффициентов n_i и n_j в уравнении реакции):

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i n_i \cdot \Delta_f H_{298i}^0 - \sum_j n_j \cdot \Delta_f H_{298j}^0. \quad (17.1)$$

Пример 3. Рассчитайте тепловой эффект реакции:



Решение. В соответствии с первым следствием из закона Гесса:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (2 \Delta_f H_{298}^0(\text{N}_2) + 6 \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O})) - (4 \Delta_f H_{298}^0(\text{NH}_3) + 3 \Delta_f H_{298}^0(\text{O}_2)).$$

По справочнику (табл. П13) находим:

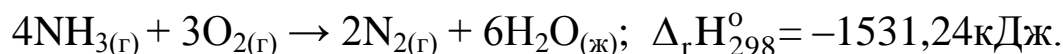
$$\Delta_f H_{298}^0(\text{NH}_3) = -46,19 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартные энтальпии образования простых веществ O₂ и N₂ равны нулю: $\Delta_f H_{298}^0(\text{N}_2) = 0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_{298}^0(\text{O}_2) = 0 \text{ кДж/моль}$.

Подставляем эти значения в записанное уравнение:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 6(-286) - 4(-46,19) = -153,24 \text{ кДж}.$$

Следовательно, термохимическое уравнение данной реакции имеет вид:



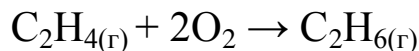
Ответ: $\Delta_r H_{298}^0 = -1531,24 \text{ кДж}$.

Тепловые эффекты многих химических реакций можно рассчитать также по справочным значениям энтальпий сгорания участвующих в них веществ. Согласно второму следствию из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

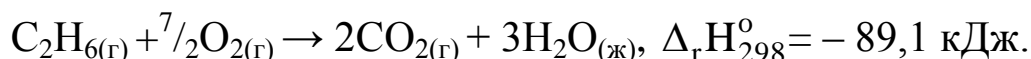
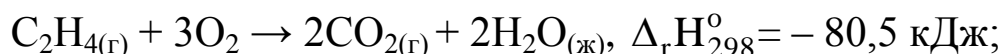
Для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ тепловой эффект равен:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = (a \cdot \Delta H_{298, \text{сгор.}}^{\circ} (A) + b \cdot \Delta H_{298, \text{сгор.}}^{\circ} (B)) - (c \cdot \Delta H_{298, \text{сгор.}}^{\circ} (C) + d \cdot \Delta H_{298, \text{сгор.}}^{\circ} (D)). \quad (17.2)$$

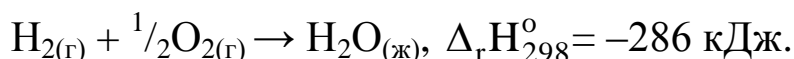
Пример 4. Рассчитайте тепловой эффект реакции



исходя из следующих термохимических уравнений:



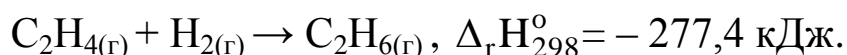
Решение. Тепловые эффекты приведенных реакций являются теплотами сгорания C_2H_4 и C_2H_6 соответственно. Теплотой сгорания водорода является тепловой эффект реакции образования воды:



По второму следствию из закона Гесса тепловой эффект данной реакции равен

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^{\circ} &= (\Delta H_{298, \text{сгор.}}^{\circ} (C_2H_4) + \Delta H_{298, \text{сгор.}}^{\circ} (H_2)) - \Delta H_{298, \text{сгор.}}^{\circ} (C_2H_6) = \\ &= -80,5 - 286 - (-89,1) = -277,4 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Таким образом, термохимическое уравнение реакции



Ответ: $-277,4$ кДж.

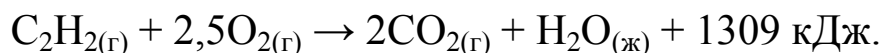
Задачи для самостоятельного решения

1. Теплота образования сульфида меди (II) равна 48,534 кДж/моль. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при образовании 144 г CuS .

2. При сжигании 8 г серы с образованием оксида серы (IV) выделяется 73,45 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования оксида серы (IV).

3. Теплота образования хлороводорода равна 92,05 кДж. Сколько теплоты выделится при образовании 1 л (н.у.) HCl ?

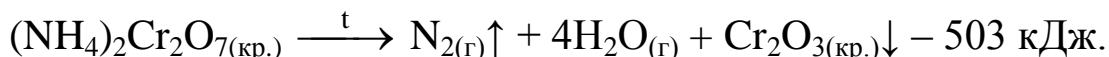
4. Вычислите, сколько теплоты выделяется при сгорании 122 л ацетилена (н.у.), исходя из термохимического уравнения реакции



5. Теплота образования высших оксидов фосфора и бора равна соответственно 1492 кДж/моль и 1264 кДж/моль. В каком случае выделится больше теплоты – при сгорании в кислороде 5 г фосфора или 5 г бора?

6. При сгорании 1 моль метана выделяется 892 кДж. Какое количество (моль) HgO можно разложить, используя эту теплоту на 80%, если известно, что при сгорании 1 г Hg выделяется 0,42 кДж?

7. Дихромат аммония разлагается по уравнению реакции:



Сколько энергии выделилось при разложении некоторой порции дихромата, если масса твердого остатка оказалась на 10 г меньше массы исходного вещества?

8. Согласно термохимическому уравнению



Вычислите, сколько теплоты выделится при сжигании железа массой 560 кг.

Ответы: 1. 72,74 кДж. 2. 233,8 кДж. 3. 4,11 кДж. 4. 6545 кДж. 5. Для бора. 6. 7,83 моль. 7. 50,3 кДж. 8. 3,72 МДж.

18. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

18.1. РАСЧЕТ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Скорость гомогенной химической реакции ν равна изменению молярной концентрации ΔC реагента или продукта реакции за единицу времени τ :

$$\nu = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}. \quad (18.1)$$

«-» – если скорость реакции оценивается по концентрации исходных веществ; «+» – если скорость реакции оценивается по концентрации продуктов реакции.

Пример 1. В сосуде смешали хлор и водород. Смесь нагрели. Через 5 с концентрация хлороводорода в сосуде стала равной 0,05 моль/л. Определите среднюю скорость образования хлороводорода (моль·л⁻¹·с⁻¹).

Решение. Определяем изменение концентрации хлороводорода в сосуде через 5 с после начала реакции:

$$\Delta C(\text{HCl}) = C_{\text{кон}} - C_{\text{исх}},$$

где $C_{\text{кон}}$, $C_{\text{исх}}$ – конечная и исходная молярные концентрации соответственно.

Подставив в уравнение цифровые значения, получим

$$\Delta C(\text{HCl}) = 0,05 - 0 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Рассчитываем среднюю скорость образования хлороводорода:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{0,05}{5} = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Ответ: 0,01 моль·л⁻¹·с⁻¹.

18.2. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Зависимость скорости реакции от температуры определяет правило Вант-Гоффа: при увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в $2 \div 4$ раза, или

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (18.2)$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции; V_2 , V_1 – скорость реакции при температуре T_2 и T_1 соответственно.

Отсюда следует, что отношение скоростей:

$$V_2 / V_1 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (18.3)$$

Пример 2. На сколько градусов нужно увеличить температуру, чтобы скорость химической реакции возросла в 16 раз? Известно, что при увеличении температуры на 10 °С скорость реакции возрастает в 2 раза, т.е. температурный коэффициент скорости γ равен 2.

Решение. Так как $V_2 / V_1 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$,

получаем $16 = 2^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ или $16 = 2^4$.

Отсюда $\frac{T_2 - T_1}{10} = 4$ или $T_2 - T_1 = 40$ °С.

Ответ: На 40 °С.

Пример 3. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 10 до 50 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

Решение. $V_2 / V_1 = 3^{\frac{50 - 10}{10}} = 3^4 = 81$.

Ответ: В 81 раз.

Скорость реакции и время, за которое она протекает, связаны обратно пропорциональной зависимостью:

$$V_2 / V_1 = \tau_1 / \tau_2. \quad (18.4)$$

Пример 4. При температуре 20 °С реакция протекает за 2 мин. За какое время будет протекать эта реакция при 0 °С, если $\gamma = 2$?

Решение. Из формулы (18.4) следует, что

$$\tau_2 = \tau_1 \cdot V_1 / V_2 \text{ или } \tau_2 = \frac{\tau_1}{\gamma^{\Delta T / 10}}.$$

Отсюда $\tau_2 = \frac{2}{2^{(0 - 20) / 10}} = \frac{2}{2^{-2}} = 2 \cdot 2^2 = 8$ мин.

Ответ: 8 мин.

18.3. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

Согласно закону действия масс, скорость гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам при формулах этих веществ в уравнении реакции.

Для реакции $nA + mB \rightarrow qD$ кинетическое уравнение записывается в виде

$$v = k \cdot C^n(A) \cdot C^m(B), \quad (18.5)$$

где k – константа скорости реакции; $C(A)$, $C(B)$ – молярные концентрации реагирующих веществ А и В соответственно.

В кинетических уравнениях не учитываются концентрации твердых веществ.

Пример 1. В растворе протекает реакция $A + B \rightarrow C$. Определите скорость (моль·л⁻¹·с⁻¹) химической реакции в тот момент, когда в растворе объемом 0,2 л содержалось 0,1 моль вещества А и 0,2 моль вещества В. Константа скорости равна 10 моль·л⁻¹·с⁻¹.

Решение. Определяем молярные концентрации реагентов А и В:

$$C(A) = \nu(A) / V ; C(A) = 0,1 / 0,2 = 0,5 \text{ моль/л} ;$$

$$C(B) = \nu(B) / V ; C(B) = 0,2 / 0,2 = 1,0 \text{ моль/л}.$$

Рассчитываем скорость химической реакции в соответствии с уравнением

$$\nu = k \cdot C(A) \cdot C(B); \nu = 10 \cdot 0,5 \cdot 1 = 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Ответ: 5 моль·л⁻¹·с⁻¹.

Пример 2. В системе протекает реакция между газообразными веществами: $A + B \rightarrow C$. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции, если концентрацию А увеличить в 4 раза?

Решение. Выражаем скорость реакции в исходном состоянии системы

$$\nu_1 = k \cdot C_1(A) \cdot C_1(B).$$

Принимаем $C_1(A) = a$; $C_1(B) = b$. Тогда $\nu_1 = k \cdot a \cdot b$.

Выражаем скорость реакции после увеличения концентрации вещества А в 4 раза.

$$\nu_2 = k \cdot C_2(A) \cdot C_2(B).$$

Согласно условию $C_2(A) = 4C_1(A) = 4a$; $C_2(B) = C_1(B) = b$.

Тогда $\nu_2 = k \cdot 4a \cdot b$.

Рассчитываем, во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении концентрации вещества А:

$$\nu_2 / \nu_1 = \frac{k \cdot 4a \cdot b}{k \cdot a \cdot b} = 4.$$

Ответ: Скорость реакции возрастет в 4 раза.

Зависимость скорости от давления наблюдается только для реакций с участием газов. При увеличении давления в n раз концентрация возрастает в n раз, и наоборот.

Пример 3. Во сколько возрастет скорость химической реакции между газообразными веществами, реагирующими по уравнению $A + B \rightarrow C$, если увеличить давление в 2 раза?

Решение. Выражаем скорость реакции до увеличения давления

$$v_1 = k \cdot C_1(A) \cdot C_1(B).$$

Принимаем $C_1(A) = a$; $C_1(B) = b$. Тогда $v_1 = k \cdot a \cdot b$.

Увеличение давления приведет к уменьшению объемов газов, к увеличению их концентрации и соответственно к увеличению скорости реакции. Скорость реакции после увеличения давления выразим следующим образом: $v_2 = k \cdot C_2(A) \cdot C_2(B)$.

При увеличении давления в 2 раза объем газовой смеси уменьшится также в 2 раза (согласно закону $P_1V_1 = P_2V_2$). Следовательно, концентрация веществ возрастет в 2 раза.

Таким образом, $C_2(A) = 2C_1(A) = 2a$; $C_2(B) = 2C_1(B) = 2b$.

Тогда $v = k \cdot 2a \cdot 2b$.

Определяем, во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении давления:

$$v_2 / v_1 = \frac{k \cdot 2a \cdot 2b}{k \cdot a \cdot b} = 4.$$

Ответ: Скорость реакции возрастет в 4 раза.

Рассмотрим примеры решения задач, связанных с определением концентраций реагентов и (или) продуктов.

Пример 4. Для реакции $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$ начальные концентрации NH_3 и O_2 равны соответственно 2,0 моль/л и 3,0 моль/л. Определите их концентрации в момент времени, когда прореагирует 30% NH_3 .

Решение. Пусть объем системы равен 1 л, тогда концентрации реагентов численно равны их количествам:

$$v(\text{NH}_3) = 2 \text{ моль} \text{ и } v(\text{O}_2) = 3 \text{ моль}.$$

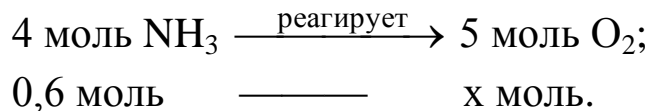
Рассчитываем количество прореагировавшего аммиака:

$$v(\text{NH}_3)_{\text{прор}} = v_0(\text{NH}_3) \cdot 0,3 = 2 \cdot 0,3 = 0,6 \text{ моль}.$$

Тогда количество оставшегося аммиака составляет:

$$v_t = 2,00 - 0,6 = \frac{1,4}{1} = 1,4 \text{ моль/л}.$$

По прореагировавшему аммиаку находим количество прореагировавшего кислорода. Составляем пропорцию:



$$\text{Отсюда } x = \frac{0,6 \cdot 5}{4} = 0,75 \text{ моль}.$$

Тогда количество оставшегося кислорода равно

$$v_t(\text{O}_2) = v_0(\text{O}_2) - v(\text{O}_2)_{\text{прор}} = 3,00 - 0,75 = 2,25 \text{ моль};$$

$$c_t(\text{O}_2) = \frac{v_t(\text{O}_2)}{V} = \frac{2,25}{1} = 2,25 \text{ моль/л}.$$

Ответ: 1,4 моль/л NH_3 ; 2,25 моль/л O_2 .

Отметим, что концентрация реагирующих веществ со временем уменьшается, а концентрация продуктов растет. Это следует учитывать при решении задач.

Пример 5. Для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ начальные концентрации (моль/л) для N_2 , H_2 и NH_3 равны соответственно 0,2; 0,6 и 0,01. Найдите концентрации всех веществ к тому моменту времени, когда прореагировала половина азота.

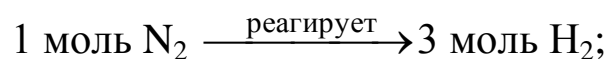
Решение. Пусть объем системы равен 1 л и в процессе реакции не изменяется. В случае N_2 и H_2 поступаем следующим образом:

а) $v(\text{H}_2)_{\text{прор}} = 0,5v_0(\text{N}_2) = 0,6 - 0,3 = 0,3 \text{ моль};$

$$v_t(\text{N}_2) = v_0(\text{N}_2) - v(\text{N}_2)_{\text{прор}} = 0,2 - 0,1 = 0,1 \text{ моль};$$

$$c_t(\text{N}_2) = 0,1/1 = 0,1 \text{ моль/л};$$

б) составляем пропорцию:



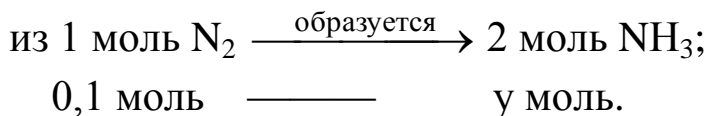
$$0,1 \text{ моль} \text{ ————— } x \text{ моль}.$$

Отсюда $x = 0,3$ моль;

$$v_{\tau}(\text{H}_2) = 0,6 - 0,3 = 0,3 \text{ моль};$$

$$c_{\tau}(\text{H}_2) = 0,3/1 = 0,3 \text{ моль/л};$$

в) находим количество образовавшегося аммиака, составляем пропорцию:



Отсюда $y = 0,2$ моль.

Это значение следует прибавить (а не отнять, как для реагентов) к исходному количеству NH_3 , так как аммиак в процессе реакции образуется:

$$v_{\tau}(\text{NH}_3) = v_0(\text{NH}_3) + v(\text{NH}_3)_{\text{обр}} = 0,01 + 0,20 = 0,21 \text{ моль}.$$

$$\text{Получаем } c_{\tau}(\text{NH}_3) = 0,21/1 = 0,21 \text{ моль/л}.$$

Ответ: 0,1 моль/л N_2 ; 0,3 моль/л H_2 ; 0,21 моль/л NH_3 .

Пример 6. Скорость реакции веществ (все вещества – газы) $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ равна $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Каковы будут концентрации всех веществ через 5 с после начала реакции, если начальные концентрации А, В и С соответственно (моль/л) 1; 2 и 0,05?

Решение. $\Delta C = V \cdot \Delta \tau$, а поскольку имеем:

$$\Delta C = \frac{\Delta v}{V}, \text{ или } \frac{\Delta v}{V} = V \cdot \Delta \tau, \text{ или } \Delta v = V \cdot \Delta \tau,$$

т.е. изменение количества вещества (моль) численно равно изменению концентраций (моль/л).

Последнее выражение позволяет найти, на какое количество моль уменьшилось содержание веществ А и В в системе и на какое количество моль увеличилось содержание вещества С.

Так как стехиометрические коэффициенты при формулах всех веществ одинаковы, то и значение Δv для всех веществ одинаково. Если бы уравнение реакции имело, например, вид $\text{A} + 3\text{B} \rightarrow 2\text{C}$, то необходимо было бы указать, по какому веществу определялась скорость.

В данной задаче

$$\Delta v = V \cdot \Delta \tau = 0,02 \cdot 5 = 0,01 \text{ моль};$$

$$v_{\tau}(A) = 1 - 0,1 = 0,9 \text{ моль}; \quad C_{\tau}(A) = \frac{0,9}{1} = 0,9 \text{ моль/л};$$

$$v_{\tau}(B) = 2 - 0,1 = 1,9 \text{ моль}; \quad C_{\tau}(B) = \frac{1,9}{1} = 1,9 \text{ моль/л};$$

$$v_{\tau}(C) = 0,05 + 0,1 = 0,15 \text{ моль}; \quad C_{\tau}(C) = \frac{0,15}{1} = 0,15 \text{ моль/л};$$

Ответ: 0,9 моль/л А; 1,9 моль/л В; 0,15 моль/л С.

18.4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Рассмотренные выше подходы используются и при решении задач на определение концентраций веществ в равновесной системе. Так, любую из задач, рассмотренных в последних примерах, можно представить как задачу на тему «химическое равновесие», если считать, что $C_{\tau} = C_{\text{равн}}$.

Пример 1. Для реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ равновесные концентрации (моль/л) N_2 , H_2 и NH_3 равны соответственно 3,00; 2,00 и 0,30. Найдите исходные концентрации N_2 и H_2 .

Решение. Обозначим равновесные концентрации и количества как C_{τ} и v_{τ} , а исходные – как C_0 и v_0 . Тогда:

$$v_{\tau}(N_2) = v_0(N_2) - v(N_2)_{\text{прор}}, \text{ откуда } v_0(N_2) = v_{\tau}(N_2) + v(N_2)_{\text{прор}};$$

$$v_{\tau}(H_2) = v_0(H_2) - v(H_2)_{\text{прор}}, \text{ откуда } v_0(H_2) = v_{\tau}(H_2) + v(H_2)_{\text{прор}}.$$

Находим $v(N_2)_{\text{прор}}$ и $v(H_2)_{\text{прор}}$ по количеству вещества образовавшегося аммиака. Составляем пропорции:

$$\begin{array}{ccc} \text{на образование 2 моль } NH_3 & \xrightarrow{\text{расходуется}} & 1 \text{ моль } N_2; \\ 0,30 \text{ моль} & \text{—————} & x. \end{array}$$

$$\text{Отсюда } x = \frac{0,3 \cdot 1}{2} = 0,15 \text{ моль};$$

$$\begin{array}{ccc} \text{на образование 2 моль } NH_3 & \xrightarrow{\text{расходуется}} & 3 \text{ моль } H_2; \\ 0,30 \text{ моль} & \text{—————} & y. \end{array}$$

$$\text{Отсюда } y = \frac{0,3 \cdot 3}{2} = 0,45 \text{ моль}.$$

Следовательно,

$$v_0(N_2) = 3,0 + 0,15 = 3,15 \text{ моль};$$

$$v_0(\text{H}_2) = 2,0 + 0,45 = 2,45 \text{ моль};$$

$$C_0(\text{N}_2) = \frac{3,15}{1} = 3,15 \text{ моль/л}; \quad C_0(\text{H}_2) = \frac{2,45}{1} = 2,45 \text{ моль/л}.$$

Ответ: $C_0(\text{N}_2) = 3,15 \text{ моль/л}; C_0(\text{H}_2) = 2,45 \text{ моль/л}.$

Необходимо уметь выполнять задания, связанные с определением направления смещения равновесия под действием изменения давления, концентраций, объема реакционного сосуда и температуры. Смещение (сдвиг) химического равновесия происходит в соответствии с *принципом Ле Шателье-Брауна*: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится.

Приведем основные *правила смещения равновесия*.

1. При увеличении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса, при понижении температуры – в сторону экзотермического процесса.

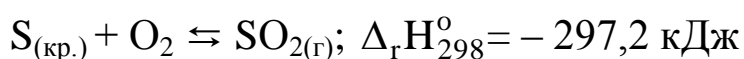
2. При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газов; при понижении давления – в сторону увеличения количества вещества газов. Если количество (моль) газов в обеих частях уравнения одинаковое, то изменение давления не влияет на смещение равновесия.

3. При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону прямой реакции; при уменьшении концентрации исходных веществ – в сторону обратной реакции.

4. Увеличение объема равносильно уменьшению давления и смещает равновесие в сторону большего количества вещества газов. Уменьшение объема равносильно увеличению давления и смещает равновесие в сторону меньшего количества вещества газов.

5. Катализатор не влияет на смещение равновесия, поскольку в равной мере изменяет скорость как прямой, так и обратной реакции.

Пример 2. Какое влияние на состояние равновесия реакции



окажут: а) повышение температуры; б) увеличение давления; в) введение дополнительной порции серы или кислорода; г) введение в систему катализатора?

Решение. Повышение температуры сместит равновесие влево, в сторону эндотермической реакции.

Поскольку количества вещества газов в обеих частях уравнения равны (по 1 моль), изменение давления не повлияет на состояние равновесия.

Изменение концентрации твердого вещества – серы – также не изменит равновесия, а увеличение концентрации кислорода сместит равновесие вправо, так как быстрее пойдет прямая реакция, в которой кислород расходуется.

Так как катализатор в равной мере ускоряет как прямую, так и обратную реакцию, введение его в систему не повлияет на состояние равновесия.

Состояние равновесия характеризуется величиной константы равновесия. Для гомогенных реакций константа равновесия представляет собой отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Для реакции общего вида $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, где А и В – исходные вещества; а и в – стехиометрические коэффициенты, скорости прямой и обратной реакций по закону действующих масс будут равны $V_1 = k_1[A]^a[B]^b$ и $V_2 = k_2[C]^c[D]^d$. В условиях равновесия $V_1 = V_2$. Следовательно, $k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$. Преобразуем равенство:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K.$$

Величина К называется *константой равновесия*. Константа равновесия, вычисленная по равновесным концентрациям реагирующих веществ, обозначается как K_c ; константа равновесия, вычисленная через парциальные давления газообразных реагирующих веществ, обозначается как K_p .

Вычисление констант химического равновесия покажем на двух примерах.

Пример 3. При синтезе аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $C(N_2) = 2,5$; $C(H_2) = 1,8$; $C(NH_3) = 3,6$. Рассчитайте константу равновесия этой реакции K_C .

$$\text{Решение. } K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{(3,6)^2}{2,5 \cdot (1,8)^3} = 0,89.$$

Ответ: 0,89.

Пример 4. Вычислите константы равновесия реакции по парциальным давлениям реагирующих веществ, если объемный состав реакционной смеси в момент равновесия для реакции $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$ был следующий: 88,72% CO_2 ; 7,52% CO ; 3,76% O_2 . Рассчитайте K_p и K_C для этой реакции, если общее давление в системе при данной температуре (273 К) равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Для реакций, протекающих в газовой фазе, в расчетах удобно пользоваться парциальными давлениями реагирующих веществ. Константа равновесия K_p выражается через парциальные давления газов:

$$K_p = \frac{P^2(CO) \cdot P(O_2)}{P^2(CO_2)}.$$

Парциальные давления компонентов составляют:

$$P(CO_2) = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,8872 = 0,8990 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P(CO) = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0752 = 0,0762 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P(O_2) = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0376 = 0,0381 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

После подстановки получаем:

$$K_p = \frac{(0,0762 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,00381 \cdot 10^5}{(0,8990 \cdot 10^5)^2} = 27,35 \text{ Па}.$$

На основании уравнения состояния идеального газа Менделеева – Клайперона:

$$K_C = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n},$$

где Δn – разность между числом молей газообразных веществ до и после реакции.

$$\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}; \quad \Delta n = 3 - 2 = 1.$$

$$K_c = \frac{27,35}{8,3144 \cdot 273} = 1,44 \cdot 10^{-3}.$$

Ответ: 27,35 Па, $1,44 \cdot 10^{-3}$.

Оценка влияния катализатора.

Пример 5. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 76 кДж/моль, а в присутствии катализатора энергия активации уменьшается до значения 50 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 27 °С?

Решение. Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_A , а в присутствии катализатора – через E_A^{kat} . Соответствующие константы скорости реакции обозначим через K и K^{kat} и запишем соответствующие уравнения Аррениуса:

$$K = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad K^{\text{kat}} = A \exp\left(-\frac{E_A^{\text{kat}}}{RT}\right). \quad (18.6)$$

Поделим второе уравнение на первое и получим отношение

$$\frac{K^{\text{kat}}}{K} = \frac{\exp\left(-\frac{E_A^{\text{kat}}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}. \quad (18.7)$$

Логарифмируя, получаем

$$\ln\left(\frac{K^{\text{kat}}}{K}\right) = \frac{E_A - E_A^{\text{kat}}}{RT} = \frac{(76 - 50) \cdot 10^3}{8,31 \cdot 300} = \frac{26 \cdot 10^3}{2493} = 10,43.$$

$$\text{Отсюда } \frac{K^{\text{kat}}}{K} = 3,4 \cdot 10^4.$$

Ответ: Добавление катализатора увеличило скорость реакции в 34 тысячи раз.

Задачи для самостоятельного решения

1. В состоянии равновесия системы $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ концентрации веществ составляли: $C(\text{SO}_2) = 0,01$ моль/л; $C(\text{O}_2) = 0,015$ моль/л; $C(\text{SO}_3) = 0,02$ моль/л. Каковы были исходные концентрации SO_2 и O_2 ?

2. В состоянии равновесия системы $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ концентрации веществ были равны: $C(\text{N}_2) = 0,01$ моль/л; $C(\text{H}_2) = 2$ моль/л; $C(\text{NH}_3) = 0,04$ моль/л. Рассчитайте исходные концентрации азота и водорода.

3. Исходные концентрации N_2 и H_2 равны 4 моль/л и 10 моль/л соответственно. Найдите равновесные концентрации газов в реакции получения NH_3 , если при установлении равновесия прореагировало 40% N_2 (объем системы не изменялся).

4. Смешали 7 л NO и 3 л O_2 . Найдите объемные доли газов в равновесной смеси, если в момент наступления равновесия прореагировало 14% молекул NO .

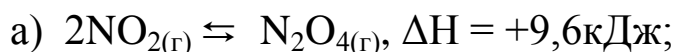
5. Рассчитайте равновесные концентрации H_2 и I_2 при условии, что их начальные концентрации составляли 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI – 0,03 моль/л.

6. Смешали по 3 моль веществ А, В и С. После установления равновесия $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ в системе обнаружили 4,5 моль вещества С. Рассчитайте концентрации веществ А и В к этому времени.

7. В растворе установилось равновесие: $3\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$. Исходная концентрация А равна 0,1 моль/л, равновесная концентрация С равна 0,02 моль/л. Определите количество вещества А (%), не прореагировавшего к моменту установления равновесия.

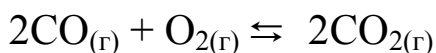
8. Рассчитайте температурный коэффициент реакции, если известно, что при 20 °С реакция протекает за 2 минуты, а при 50 °С – за 15 сек.

9. В какую сторону смещается равновесие в следующих равновесных системах при повышении температуры:





10. В какую сторону смещается равновесие обратимой реакции



при: а) увеличении концентрации оксида углерода (IV);
б) повышении давления?

Ответы: 1. 0,03 моль/л SO_2 ; 0,025 моль/л O_2 . 2. 0,21 моль/л N_2 ; 2,6 моль/л H_2 . 3. 2,4 моль/л N_2 ; 5,2 моль/л H_2 ; 3,2 моль/л NH_3 . 4. 10,3% NO_2 ; 26,4% O_2 ; 63,3% NO . 5. По 0,005 моль/л. 6. По 2,25 моль/л. 7. 40%. 8. 2.

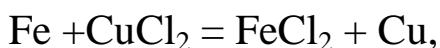
19. РЯД СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Мерой химической активности металла является электродный потенциал. Выстроенные в порядке возрастания стандартных значений φ металлы образуют «ряд напряжений» (ряд стандартных электродных потенциалов, электрохимический ряд напряжений металлов, ряд активности металлов). Исходя из положения металлов в ряду напряжений (табл. П12) можно сделать следующие выводы.

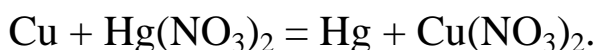
1. Чем меньше электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.

2. Металлы, имеющие отрицательный электродный потенциал и стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из разбавленных растворов кислот, кроме азотной кислоты.

3. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые в ряду напряжений стоят после него. Например, железо вытесняет медь из раствора хлорида меди:



а медь вытесняет ртуть из раствора нитрата ртути:



Электрохимический ряд напряжений металлов приведен в приложении.

При погружении пластинки некоторого металла Me' в раствор соли менее активного металла MeAn протекает реакция замещения:



В результате масса пластинки (и раствора соли) изменяется. Такое изменение массы пластинки Δm обусловлено двумя процессами:

- растворением некоторой массы более активного металла (обозначим эту массу $m_{\text{раств.}}$); за счет этого масса пластинки уменьшается;
- осаждением на пластинке некоторой массы менее активного металла (эту массу обозначим $m_{\text{осажд.}}$); этот процесс ведет к увеличению массы пластинки.

Обозначив исходную и конечную массы пластинки соответственно $m_{\text{исх.}}$ и $m_{\text{кон.}}$, для конечной массы пластинки получаем:

$$M_{\text{кон.}} = m_{\text{исх.}} + m_{\text{осажд.}} - m_{\text{раств.}} \quad (19.2)$$

Поскольку $m_{\text{осажд.}} - m_{\text{раств.}} = \Delta m$, записываем

$$M_{\text{кон.}} = m_{\text{исх.}} + \Delta m. \quad (19.3)$$

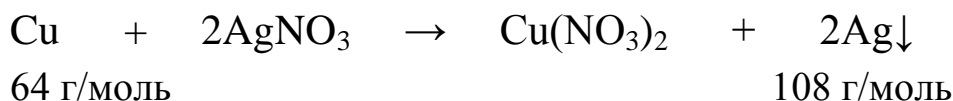
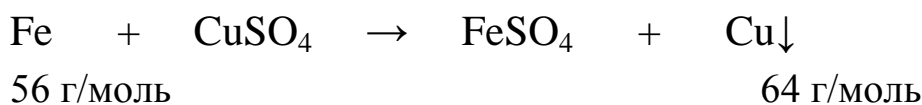
В результате протекания реакции (19.1) масса пластинки может как возрастать, так и уменьшаться. Обозначив количество вступившего в реакцию Me' как ν , для Δm получаем

$$\Delta m_{\text{пл}} = m(\text{Me})_{\text{осажд.}} - m(\text{Me}')_{\text{раств.}} = \nu \cdot M(\text{Me}) - \nu \cdot M(\text{Me}');$$

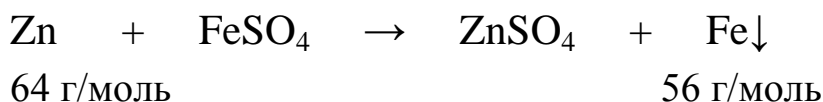
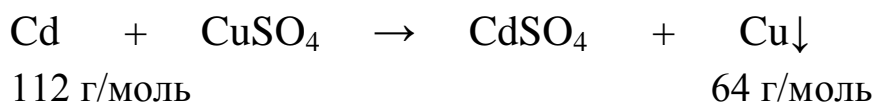
$$\Delta m_{\text{пл}} = \nu \cdot [M(\text{Me}) - M(\text{Me}')].$$

Если на пластинке осаждается металл более тяжелый, чем металл пластинки [$M(\text{Me}) > M(\text{Me}')$], то $\Delta m_{\text{пл}} > 0$, т.е. конечная масса пластинки меньше исходной.

Примеры реакций для первого случая:



Примеры реакций для второго случая:



Следует хорошо запомнить, что в результате процесса (19.1) масса раствора изменяется, т.е. $m_{p-ра}^{кон} \neq m_{p-ра}^{исх}$.

Определить массу конечного раствора можно двумя независимыми способами.

1. Очевидно, масса раствора возрастает за счет массы растворившегося металла пластинки ($m_{раств}$) и уменьшается за счет осаждения на пластинке некоторой (или всей) массы металла соли ($m_{осажд}$):

$$\Delta m_{p-ра} = m_{раств.} - m_{осажд.}$$

Поскольку $m_{раств.} - m_{осажд.} = -(m_{осажд.} - m_{раств.}) = -\Delta m$, находим:

$$\Delta m_{p-ра} = -\Delta m;$$

$$m_{p-ра}^{кон} = m_{p-ра}^{исх} - \Delta m. \quad (19.4)$$

Сравнивая выражения (19.3) и (19.4), приходим к выводу: изменения масс пластинки и раствора равны по величине, но противоположны по знаку.

Например, если масса пластинки возросла на 2 г, то масса конечного раствора будет на 2 г меньше исходного раствора.

Массу конечного раствора можно определять суммированием масс всех веществ, находящихся в растворе после завершения реакции:

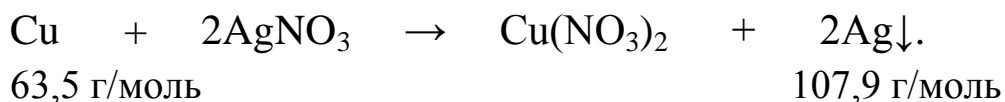
$$m_{p-ра}^{кон} = m(H_2O) + m(Me'An)_{образ} + m(MeAn)_{изб.},$$

где $m(MeAn)_{образ}$ – масса образовавшейся соли $Me'An$; $m(MeAn)_{изб.}$ – масса не вступившей (избыточной, не прореагировавшей) в реакцию соли $MeAn$.

Встречаются задачи, в которых вся соль $MeAn$ вступила в реакцию [$m(MeAn)_{изб.}=0$] или же она прореагировала частично [$m(MeAn)_{изб.} \neq 0$]. В первом случае в конечном растворе будет находиться только соль одного состава ($Me'An$), во втором – обе соли ($Me'An$ и $MeAn$).

Пример 1. Медный стержень массой 140,8 г выдержали в растворе нитрата серебра, после чего его масса составила 171,2 г. Найдите объем азотной кислоты ($\omega = 32\%$, $\rho = 1,2$ г/мл), израсходованной на растворение стержня после его выдерживания в растворе $AgNO_3$.

Решение. Составляем уравнение реакции и выписываем значения молярных масс:

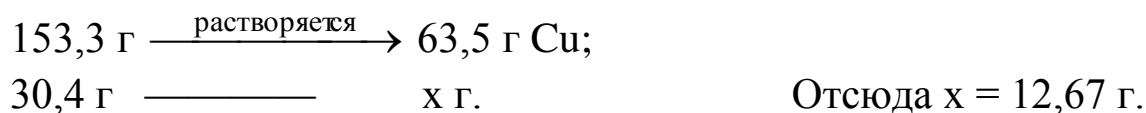


Находим изменение массы пластинки: $\Delta m = 171,2 - 140,8 = 30,4 \text{ г}$.

По значению Δm определим массы растворившейся меди и осажденного серебра.

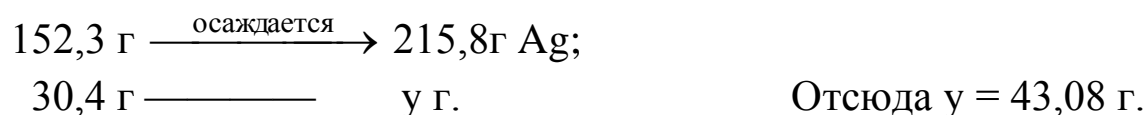
Расчет будем проводить «по массам».

Рассуждаем следующим образом. Если в реакцию вступает 63,5 г меди (1 моль), то на пластинке выделяется $107,9 \cdot 2 = 215,8 \text{ г}$ (2 моль серебра). Изменение массы при этом $\Delta m = 215,8 - 63,5 = 152,3 \text{ г}$. Найдем, какие массы растворенной меди и осажденного серебра соответствуют $\Delta m = 30,4 \text{ г}$. Для этого составим пропорцию:



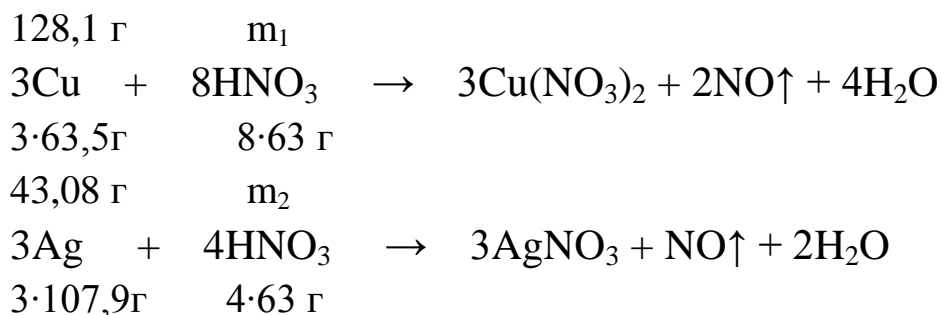
Итак, растворилось 12,67 г меди. Масса оставшейся на стержне меди стала равной $140,8 - 12,67 = 128,1 \text{ г}$.

Найдем массу серебра, осажденного на пластинке. Составляем пропорцию:



Итак, конечный состав стержня: 128,1 г меди и 43,08 г серебра.

Определяем искомый объем азотной кислоты, учитывая, что азотная кислота с $\omega = 32\%$ является разбавленной. Эту часть задачи также решаем «по массам».



$$\text{Получаем: } m_1(\text{HNO}_3) = \frac{128,1 \cdot 8 \cdot 63}{3 \cdot 63,5} = 338,9 \text{ г;}$$

$$m_2(\text{HNO}_3) = \frac{4 \cdot 63 \cdot 43,08}{3 \cdot 107,9} = 33,5 \text{ г.}$$

Суммарная масса кислоты равна $338,9 + 33,5 = 372,4 \text{ г.}$

Зная массовую долю и плотность раствора, находим искомый объем раствора азотной кислоты:

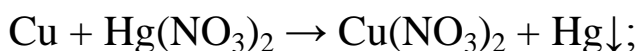
$$V = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\omega \cdot \rho} = \frac{372,4}{0,32 \cdot 1,2} = 969,8 \text{ мл.}$$

Ответ: 969,8 мл.

В следующей задаче требуется определить массовые доли веществ в растворе после реакции.

Пример 2. Медная пластинка была на некоторое время погружена в раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ массой 200 г ($\omega = 20\%$), при этом ее масса изменилась на 6,85 г. Найдите массу выделившейся на пластинке ртути и массовые доли электролитов в растворе после реакции, используя значения A_r элементов с точностью до десятых.

Решение. Записываем уравнение реакции:



$$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ г/моль}; M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 187,5 \text{ г/моль}; M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 324,6 \text{ г/моль.}$$

Исходная масса нитрата ртути в растворе равна $200 \cdot 0,2 = 40 \text{ г.}$

Найдем массу осажденной ртути, учитывая, что если осаждается 200,6 г ртути (1 моль), то растворяется 63,5 г меди (1 моль); изменение массы пластинки при этом равно $200,6 - 63,5 = 137,1 \text{ г.}$

Составляем пропорцию:

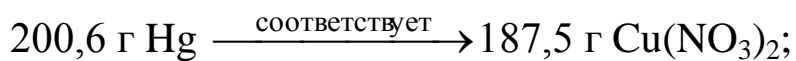
$$137,1 \text{ г} \xrightarrow{\text{осаждается}} 200,68 \text{ г Hg};$$

$$6,85 \text{ г} \xrightarrow{\quad\quad\quad} x \text{ г.} \quad \text{Отсюда } x = 10,02 \text{ г.}$$

Таким образом, масса осажденной ртути составляет 10,02 г.

Отвечаем на вопрос второй части задачи. Из условия следует, что реакция не прошла до конца. Следовательно, раствор содержит избыточный нитрат ртути (II) и полученный нитрат меди (II). По массе полученной ртути (10,02 г) можно легко найти массы обоих веществ. Расчет ведем «по массам».

Составляем пропорцию:

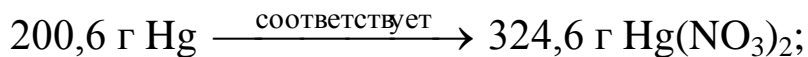


$$10,02 \text{ г} \quad \text{—————} \quad \text{у г.} \quad \text{Отсюда } y = 9,37 \text{ г.}$$

Таким образом, получаем массу нитрата меди (II):

$$m(\text{Cu(NO}_3)_2) = 9,37 \text{ г.}$$

Находим массу вступившего в реакцию нитрата ртути:



$$10,02 \text{ г} \quad \text{—————} \quad \text{z г.} \quad \text{Отсюда } z = 16,2 \text{ г.}$$

Учитывая, что первоначально в растворе содержалось 40 г нитрата ртути, определяем, что после реакции масса этой соли составила:

$$40 - 16,2 = 23,8 \text{ г.}$$

Для определения массовых долей нитратов меди и серебра надо знать массу раствора.

Изменения масс пластинки и раствора равны по величине, но противоположны по знаку. Получаем:

$$m_{\text{р-ра}}^{\text{кон.}} = m_{\text{р-ра}}^{\text{исх.}} - \Delta m_{\text{пл}} = 200 - 6,85 = 193,15 \text{ г.}$$

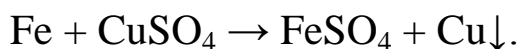
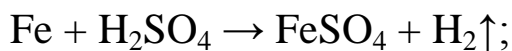
$$\omega(\text{Cu(NO}_3)_2) = 9,37 / 193,15 = 0,0485 \text{ (или 4,85\%)},$$

$$\omega(\text{Hg(NO}_3)_2) = 23,8 / 193,15 = 0,123 \text{ (или 12,3\%)}.$$

Ответ: 4,85 % $\text{Cu(NO}_3)_2$; 12,3 % $\text{Hg(NO}_3)_2$.

Пример 3. Железную пластинку сначала погрузили в раствор разбавленной серной кислоты, а затем в раствор сульфата меди. При этом собрано 1,12 л (н.у.) газа, а масса пластинки после этих двух операций возросла на 2,4 г. Какова масса железа в сумме по двум реакциям прореагировала?

Решение. Составим уравнения реакций:



Газ выделяется только в первой реакции, что дает возможность найти массу прореагировавшего с кислотой железа:

$$\nu(\text{Fe}) = \nu(\text{H}_2) = 0,05 \text{ моль};$$

$$m(\text{Fe}) = 0,05 \cdot 55,8 = 2,79 \text{ г.}$$

Пусть первоначальная масса пластинки равна x г, а увеличение массы пластинки во второй реакции, т.е. $\Delta m_{\text{пл}}$, равно y г. Можно составить выражение для суммарного изменения массы пластинки, равного 2,4 г.

$$\underbrace{x - 2,79 + y - x}_{\text{конечная масса пластинки}} = 2,4.$$

конечная масса пластинки

$$\text{Отсюда: } \Delta m_{\text{пл}} = y = 2,79 + 2,4 = 5,19 \text{ г.}$$

Далее, зная изменение массы пластинки во второй реакции, найдем массу железа, прореагировавшего с раствором CuSO_4 . Пусть количество вещества этого железа равно ν моль, тогда и меди на пластинке выделилось ν моль. Получаем

$$\Delta m_{\text{пл}} = \nu \cdot 63,5 - \nu \cdot 55,8 = 5,19 \text{ г.}$$

$$\text{Отсюда } \nu = 0,674 \text{ моль.}$$

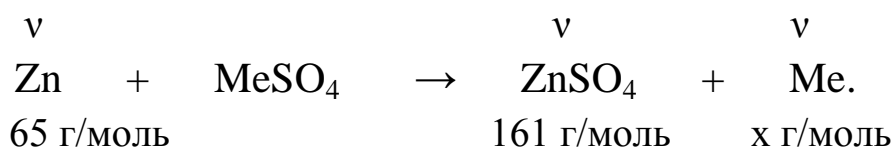
Масса железа, прореагировавшего в реакции, составляет $55,8 \cdot 0,674 = 37,6$ г.

Таким образом, вся масса прореагировавшего железа составляет $37,6 + 2,79 = 40,39$ г.

Ответ: 40,96 г.

Пример 4. Цинковая пластинка помещена в 50 г раствора сульфата некоторого двухвалентного металла. Через некоторое время масса пластинки увеличилась на 1,08 г, а массовая доля сульфата цинка стала равной 6,58%. Какой металл выделился на пластинке?

Решение. Записываем уравнение реакции:



Пусть молярная масса неизвестного металла равна x г/моль, а цинка вступило в реакцию ν моль. Тогда сульфата цинка также образовалось ν моль и неизвестного металла на пластинке также выделилось ν моль.

Поскольку масса выделенного на пластинке металла равна $(\nu \cdot x)$ г, а масса растворенного цинка равна 65ν г, изменение массы пластинки

составляет $\Delta m_{\text{пл}} = \nu \cdot x - 65\nu$, откуда получаем выражение для молярной массы неизвестного металла:

$$x = \frac{\Delta m_{\text{пл}} + 65\nu}{\nu} = \frac{1,08 + 65\nu}{\nu}.$$

Необходимо рассчитать значение ν .

Масса конечного раствора по сравнению с начальной уменьшилась на $\Delta m_{\text{пл}}$ и составила $50 - 1,08 = 48,92$ г. Масса сульфата цинка в этом растворе равна 161ν г. Учитывая, что массовая доля ZnSO_4 составляет 0,0658, находим $0,0658 = \frac{161\nu}{48,92}$. Отсюда $\nu = 0,02$ моль. Под-

ставив это значение ν , получим $x = 118,8$ г/моль. Это олово.

Ответ: Олово.

Задачи для самостоятельного решения

1. Медную проволоку массой 40 г опустили в 20%-й раствор AgNO_3 массой 500 г до выравнивания массовых долей солей. Определите массу проволоки после реакции и количество вещества в растворе.

2. В раствор, содержащий нитраты калия, серебра (I) и меди (II), массой 250 г поместили 1 г железных опилок. Какие металлы и какой массы выделяются из раствора, если исходные массовые доли равны соответственно 0,5%; 1,2%; 0,94%?

3. Порошок магния массой 40 г поместили в раствор сульфата цинка массой 596 г. Через некоторое время металлический порошок отделили и взвесили, его масса оказалась равной 56 г. Чему равна массовая доля сульфата магния в растворе, оставшемся после отделения металлического порошка?

4. В раствор хлорида двухвалентного металла, содержащего 3,2 г ионов металла, погрузили железную пластинку массой 50 г. После полного выделения металла масса пластинки возросла на 0,8%. Хлорид какого металла был взят?

5. Смешали 300 г раствора сульфата меди (II) с массовой долей его 16% и 100 г раствора с массовой долей сульфида натрия 7,8%. В

полученный раствор внесли железную пластинку. Через некоторое время пластинку вынули и оказалось, что ее масса возросла на 0,8 г. Чему равны массовые доли веществ в оставшемся растворе?

6. При обработке 4,72 г смеси железа, оксида железа (II) и оксида железа (III) избытком водорода получили 3,92 г железа. Если такую же исходную смесь обработать раствором сульфата меди (II), то масса смеси возрастет до 4,96 г. Чему равны массы веществ в исходной смеси?

Ответы: 1. 68,9 г; 0,19 моль (Cu(NO₃)₂); 0,208 моль AgNO₃. 2. 1,9 г Ag; 0,58 г Cu. 3. 8,07%. 4. Хлорид меди. 5. 3,9% FeSO₄; 4,11% CuSO₄; 3,64% Na₂SO₄. 6. 1,68 г Fe; 1,44 г FeO; 1,6 г Fe₂O₃.

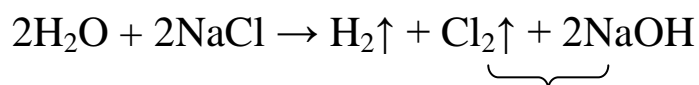
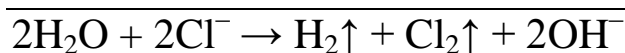
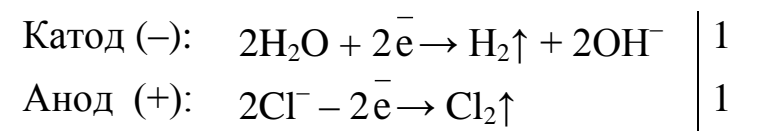
20. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Перед решением задач по электролизу следует повторить теорию, обратив внимание на различие электролиза расплавов и водных растворов электролитов и на последовательность катодных и анодных процессов.

Гарантия правильного решения задач на эту тему – это верно составленная схема электролиза. Приведем ряд конкретных случаев составления подобных схем для растворов электролитов.

Пример 1. При электролизе водного раствора хлорида натрия массой 500 г (массовая доля соли равна 20%) выделилось 11,2 л (н.у.) водорода. Найдите массовые доли электролитов в растворе.

Решение. Уравнение электролитической диссоциации имеет вид:



в катодном пространстве

$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}$, $M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}$, $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$.

Исходная масса NaCl в растворе до электролиза составляет:

$$m(\text{NaCl})_{\text{исх.}} = 0,2 \cdot 500 = 100 \text{ г.}$$

По объему выделенного водорода найдем массу NaCl, вступившего в реакцию, и массу полученного NaOH. Для этого составим пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} 2 \cdot 58,5 \text{ г NaCl} & \xrightarrow{\text{выделяется}} & 22,4 \text{ л H}_2; \\ \text{x г} & \text{—————} & 11,2 \text{ л H}_2. \end{array} \quad \text{Отсюда } x = 58,5 \text{ г NaCl.}$$

Масса NaCl, оставшегося после реакции, равна $100 - 58,5 = 41,5$ г. Масса NaOH составляет:

$$\begin{array}{ccc} 2 \cdot 40 \text{ г NaOH} & \xrightarrow{\text{выделяется}} & 22,4 \text{ л H}_2; \\ \text{x г} & \text{—————} & 11,2 \text{ л H}_2. \end{array} \quad \text{Отсюда } x = 40 \text{ г NaOH.}$$

Найдем массу полученного раствора. Масса раствора уменьшилась на массу выделенных газов. В реакции выделилось 11,2 л H_2 и 11,2 л Cl_2 . Найдем массы газов:

$$\begin{array}{ccc} 22,4 \text{ л H}_2 \text{ (1 моль)} & \xrightarrow{\text{составляет}} & 2 \text{ г;} \\ 11,2 \text{ л (0,5 моль)} & \text{—————} & \text{x г.} \end{array} \quad \text{Отсюда } x = 1 \text{ г H}_2.$$

$$\begin{array}{ccc} 22,4 \text{ л Cl}_2 \text{ (1 моль)} & \xrightarrow{\text{составляет}} & 71 \text{ г;} \\ 11,2 \text{ л (0,5 моль)} & \text{—————} & \text{x г.} \end{array} \quad \text{Отсюда } x = 35,5 \text{ г Cl}_2.$$

Масса раствора после электролиза $m_{\text{р-ра}} = 500 - 1 - 35,5 = 463,5$ г.

Теперь рассчитаем массовые доли NaCl и NaOH:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{41,5}{463,5} \cdot 100\% = 9\%,$$

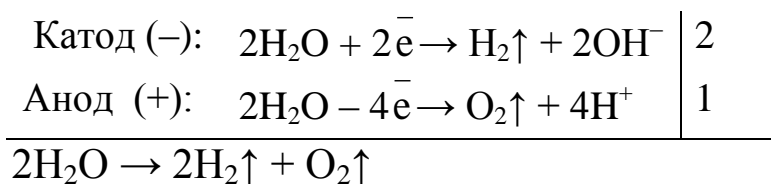
$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{40}{463,5} \cdot 100\% = 8,6\%,$$

Ответ: 9% NaCl; 8,6% NaOH.

Пример 2. При электролизе 200 г раствора K_2SO_4 с массовой долей 5% на аноде выделилось 11,2 л газа (н.у.). Какой объем газа выделился на катоде? Какова массовая доля K_2SO_4 после электролиза?

Решение. K_2SO_4 не участвует в процессе электролиза, его масса не меняется, но его присутствие необходимо для проведения электрического тока через воду. Электролиз раствора K_2SO_4 сводится к

электролизу воды. Так как вода – чрезвычайно слабый электролит и практически не диссоциирует, то процессы на аноде и катоде необходимо изображать следующими уравнениями:



Иногда к правой и левой частям дописывают электролит:



На катоде выделился водород. Его объем в 2 раза больше, чем объем O_2 . $V(\text{H}_2) = 2 \cdot 11,2$ л. Массовая доля K_2SO_4 увеличилась, т.к. масса раствора уменьшилась на массу выделенных газов.

Найдем массы газов.

$$m(\text{O}_2) = \frac{11,2}{22,4} \cdot 32 = 16 \text{ г}; \quad m(\text{H}_2) = \frac{22,4}{22,4} \cdot 2 = 2 \text{ г}.$$

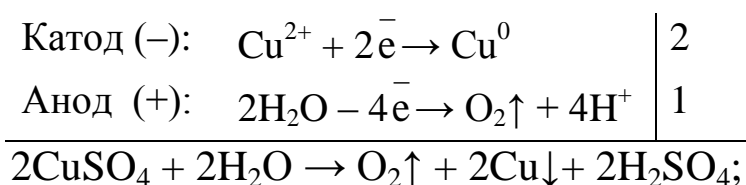
Таким образом, $m_{\text{р-ра}} = 200 - 16 - 2 = 182$ г;

$$m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,05 \cdot 200 = 10 \text{ г};$$

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{10}{180} \cdot 100\% = 5,6\%.$$

Ответ: 22,4 л H_2 ; 5,6% K_2SO_4 .

Пример 3. При электролизе раствора сульфата меди (II) на аноде выделилось 1,4 л (н.у.) газа. Какова масса вещества, выделившегося на катоде?



$M(\text{Cu}) = 64$ г/моль.

По объему выделенного кислорода на аноде найдем массу меди, выделившейся на катоде. Для этого составим пропорцию.

$$22,4 \text{ л } \text{O}_2 \xrightarrow{\text{выделяется}} 2 \cdot 64 \text{ г } \text{Cu};$$

$$1,4 \text{ л} \quad \text{—————} \quad \text{х г.}$$

Отсюда $x = 8$ г.

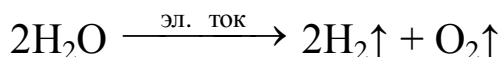
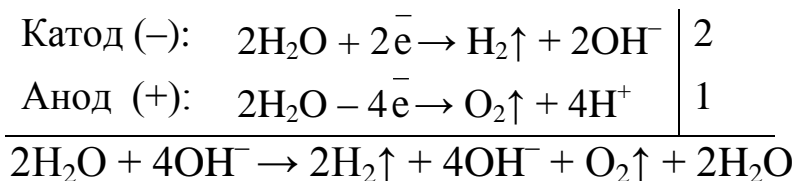
Или $v(\text{O}_2) = \frac{1,4}{22,4} = 0,625$ моль; $v(\text{Cu}) = 2v(\text{O}_2) = 0,125$ моль,

$m(\text{Cu}) = 0,125 \cdot 64 = 8$ г.

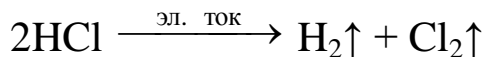
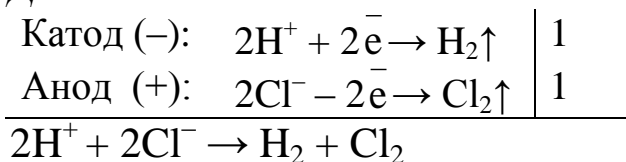
Ответ: 8 г меди.

Схемы электролиза:

Для NaOH: $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

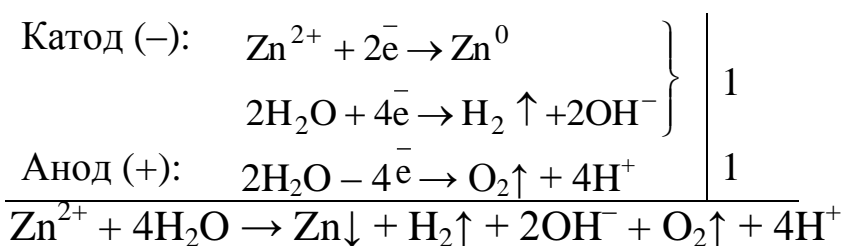


Для HCl: $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

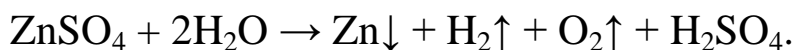
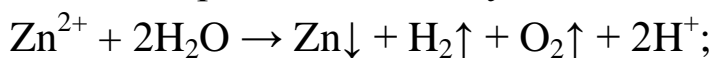


Наконец, рассмотрим случай электролиза раствора соли, катион которой относится ко второй группе катионов (т.е. катионы металла восстанавливаются совместно с молекулами воды).

Для ZnSO₄: $\text{ZnSO}_4 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

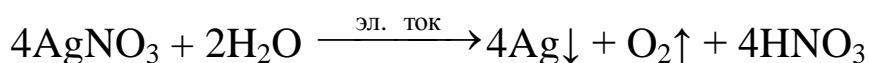
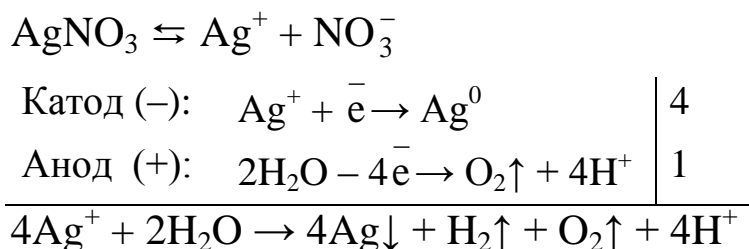


На катоде всего принято $4\bar{e}$, столько же, сколько отдано на аноде, поэтому дополнительные коэффициенты равны одному. Для правой части суммарного ионного уравнения две группы OH^- и два иона H^+ образуют две молекулы воды. На это число молекул воды сократим обе части равенства и получим



Пример 4. При электролизе 500 г водного раствора нитрата серебра с $\omega(\text{AgNO}_3) = 17\%$ на аноде выделилось 2,8 л (н.у.) газа. Найдите: а) количество вещества продукта, полученного на аноде; б) массовую долю электролитов к этому моменту времени.

Решение. Составим схему электролиза водного раствора нитрата серебра:



$$M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ г/моль}; M(\text{AgNO}_3) = 169,9 \text{ г/моль}.$$

На катоде выделилось серебро, а газ, объем которого равен 2,8 л, – это кислород. Находим массу серебра:

$$m(\text{Ag}) = v(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag}).$$

Из исходного уравнения реакции следует:

$$v(\text{Ag}) = 4v(\text{O}_2) = 4 \cdot \frac{2,8}{22,4} = 0,5 \text{ моль}.$$

$$\text{Тогда } m(\text{Ag}) = 0,5 \cdot 107,9 = 54 \text{ г}.$$

Электролитами, массовые доли которых требуется найти, являются образовавшаяся азотная кислота и, возможно, не разложившийся полностью нитрат серебра. Масса избыточного нитрата серебра равна разности между массой исходной соли и массой разложившейся соли:

$$m(\text{AgNO}_3) = m(\text{AgNO}_3)_{\text{исх.}} - m(\text{AgNO}_3)_{\text{разл.}};$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 500 \cdot 0,17 = 85 \text{ г}.$$

Количество вещества разложившегося нитрата серебра в четыре раза больше количества вещества полученного кислорода:

$$v(\text{AgNO}_3)_{\text{разл.}} = 4 \cdot 0,125 = 0,5 \text{ моль};$$

$$m(\text{AgNO}_3)_{\text{разл.}} = 0,5 \cdot 169,9 = 85 \text{ г}.$$

Таким образом, разложился весь нитрат серебра, а в растворе остался только один электролит – азотная кислота. Находим ее массу.

$$m(\text{HNO}_3) = v(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3).$$

Поскольку $\nu(\text{HNO}_3) = 4 \nu(\text{O}_2) = 0,5$ моль, получаем:

$$m(\text{HNO}_3) = 0,5 \cdot 63 = 31,5 \text{ г.}$$

Чтобы найти $\omega(\text{HNO}_3)$, необходимо знать массу конечного раствора, которая составляет:

$$m_{\text{р-ра}}^{\text{кон.}} = 500 - m(\text{O}_2) - m(\text{Ag}).$$

Масса выделившегося серебра равна 54 г. Определяем массу выделившегося кислорода:

$$m(\text{O}_2) = \nu(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = 0,125 \cdot 32 = 4 \text{ г.}$$

Масса конечного раствора составляет:

$$m_{\text{р-ра}}^{\text{кон.}} = 500 - 4 - 54 = 442 \text{ г.}$$

Окончательно получаем:

$$\omega(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{m_{\text{р-ра}}^{\text{кон.}}} = \frac{31,5}{442} = 0,0712 \text{ (или } 7,12\%).$$

Ответ: 7,12 % HNO_3 .

Между количеством выделившегося при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества существует связь, выраженная в двух законах Фарадея.

I закон Фарадея. Массы веществ, выделившихся на электроде при электролизе, прямо пропорциональны количеству прошедшего через раствор электричества:

$$m = kQ, \tag{20.1}$$

где m – масса выделившегося или окисленного вещества, г; k – коэффициент пропорциональности; Q – количество прошедшего электричества (Кулонов).

II закон Фарадея. Одинаковые количества электричества выделяют при электролизе на электродах эквивалентные количества веществ:

$$m_1 : m_2 : \dots : m_n = M_{\text{Э}1} : M_{\text{Э}2} : \dots : M_{\text{Э}n}, \tag{20.2}$$

где $M_{\text{Э}}$ – молярные массы эквивалентов веществ, г/моль.

Для выделения молярной массы эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, а именно ≈ 96500 Кл, называемое *числом Фарадея* или *фарадеем* (F). Так, при пропускании через раствор электролита CuCl_2 96500 Кл

электричества на катоде выделится 1 моль эквивалентов меди (31,77 г), а на аноде – 1 моль эквивалентов хлора (35,45 г).

Формулу можно представить и по-другому. Так как $M_{\text{Э}} = A/n$ (A – атомная масса, г/моль; n – валентность элемента в соединении), то

$$m = \frac{A \cdot I \cdot \tau}{n \cdot 96500}. \quad (20.3)$$

Если $I \cdot \tau = 1$ Кл, то масса выделившегося при этом вещества, называемая *молярной массой электрохимических эквивалентов* ($M_{\text{ЭК}}$), равна

$$M_{\text{ЭК}} = \frac{A}{n \cdot 96500} = \frac{M_{\text{Э}}}{96500}. \quad (20.4)$$

$$\text{Например, } M_{\text{ЭК}}(\text{Cu}) = \frac{32 \text{ г/моль}}{96500 \text{ Кл/моль}} = 3,294 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{Кл}^{-1}.$$

Связь между молярной массой эквивалентов вещества и молярной массой электрохимических эквивалентов выражается равенством

$$M = M_{\text{ЭК}} \cdot F = 96500 M_{\text{ЭК}}.$$

Реально затраченное количество электричества из-за побочных процессов обычно превышает его количество, вычисленное по закону Фарадея.

Отношение массы действительно получаемого вещества m_1 к массе теоретически вычисленной называется *выходом по току* A_{T} и равно:

$$A_{\text{T}} = \frac{m_1 \cdot 96500}{M_{\text{Э}} \cdot I \cdot \tau} \cdot 100\%. \quad (20.5)$$

Задачи для самостоятельного решения

1. При полном электролизе 300 г водного раствора NaCl на электродах в сумме получено 22,4 л (н.у.) газов. Какова массовая доля исходного раствора?

2. При электролизе раствора NaCl собрано 5,5 л (н.у.) хлора. Определите массовую долю вещества в полученном растворе, если объем раствора равен 180 мл, а плотность 1,12 г/мл.

3. Имеется 500 г раствора, содержащего 12,8 г смеси нитратов меди (II) и серебра (I). Раствор подвергли полному электролизу и получили 5,34 г смеси металлов. Найдите массовые доли нитратов в смеси.

4. При электролизе 300 мл 22,4%-ного раствора KOH ($\rho = 1,2$ г/мл) на катоде получили 89,6 л (н.у.) газа. Найдите массовую долю KOH в полученном растворе.

5. Продукт, накопившийся в катодном пространстве при электролизе раствора KCl, полностью взаимодействует с азотной кислоты массой 12,6 г. Какая масса хлора может прореагировать с веществом в растворе катодного пространства?

6. Электролизу подвергли 350 мл раствора с $\omega(\text{NaOH}) = 9\%$ ($\rho = 1,1$ г/мл), получив на аноде 28 л (н.у.) газа. Найдите массовую долю вещества, полученного при электролизе.

7. При электролизе раствора NaOH получено 280 л (н.у.) кислорода. Определите массу вещества (какого?), разложившегося при электролизе.

8. При полном электролизе раствора хлорида натрия ($\omega = 14,6\%$, $\rho = 1,12$ г/мл) получено 125 г NaOH. Какой объем раствора NaCl был израсходован?

9. При полном электролизе 33,3 г хлорида металла (II) получено 6,72 л (н.у.) хлора. Установите металл. Имеет ли значение для ответа на вопрос задачи, что подвергалось электролизу – раствор или расплав?

10. Раствор NaOH ($V = 500$ мл, $\omega = 4,6\%$; $\rho = 1,05$ г/мл) подвергли электролизу до тех пор, пока массовая доля гидроксида натрия не стала равной 10%. Определите объемы газов, выделенных на электродах.

11. При электролизе водного раствора NaCl получили раствор, содержащий 20 г NaOH. Газ, выделенный на аноде, пропущен через раствор иодида калия ($\omega = 10\%$; $\rho = 1,1$ г/мл). Найдите объем израсходованного раствора иодида калия.

12. При электролизе водного раствора NaCl на катоде получено 13,44 л (н.у.) газа. Газ, выделенный на аноде, пропущен через избы-

ток горячего раствора КОН. Какие соли и в каком количестве при этом образовались?

13. Хлор, полученный при полном электролизе 250 г раствора NaCl, пропустили через избыток раствора KI и получили 6,35 г йода. Найдите массовую долю NaCl в исходном растворе.

14. После электролиза раствора NaCl получили раствор, содержащий 20 г NaOH. Газ, полученный на аноде, пропустили через 66 мл 10%-ного раствора KI ($\rho = 1,1$ г/мл). Вычислите массу выпавшего осадка.

15. Газ, образовавшийся на аноде при электролизе раствора KCl, полностью реагирует с 750 мл 20%-ного раствора иодида натрия ($\rho = 1,2$ г/мл). Какая масса КОН получена при электролизе?

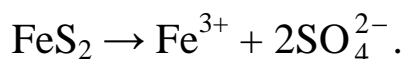
Ответы: 1. 19,5%. 2. 9,7%. 3. 0,68%; 1,88%. 4. 28%. 5. 5,4 г. 6. 10,2%. 7. 450 г H₂O. 8. 1118 мл. 9. Са. 10. 176,4 л O₂; 352,8 л H₂. 11. 754 мл. 12. 1 моль KCl; 0,2 моль KClO₃. 13. 1,17%. 14. 5,588 г. 15. 67,2 г.

21. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

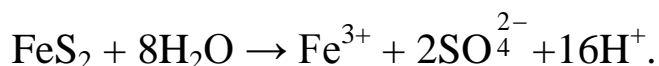
Рассмотрим несколько примеров составления *электронно-ионного баланса*.

Пример 1. Напишите уравнение реакции окисления дисульфида железа (II) концентрированной азотной кислотой. Составьте схемы электронно-ионного баланса.

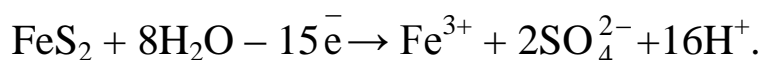
Решение. Рассмотрим полуреакцию окисления. Молекула FeS₂ превращается в ион Fe³⁺ (Fe(NO₃)₃ полностью диссоциирует на ионы) и два иона SO₄²⁻ (диссоциация H₂SO₄):



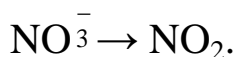
Для того чтобы уравнивать кислород, в левую часть добавим 8 молекул H₂O, а в правую – 16 ионов H⁺ (среда кислая!):



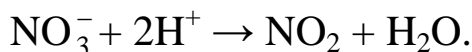
Заряд левой части равен 0, заряд правой +15, поэтому FeS₂ должен отдать 15 электронов:



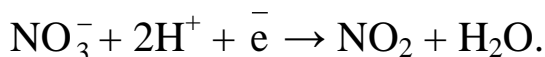
Рассмотрим полуреакцию восстановления нитрат-иона:



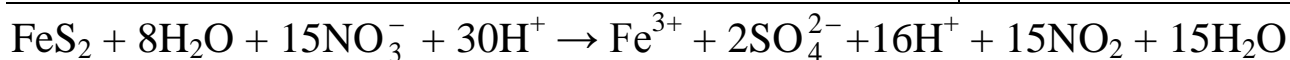
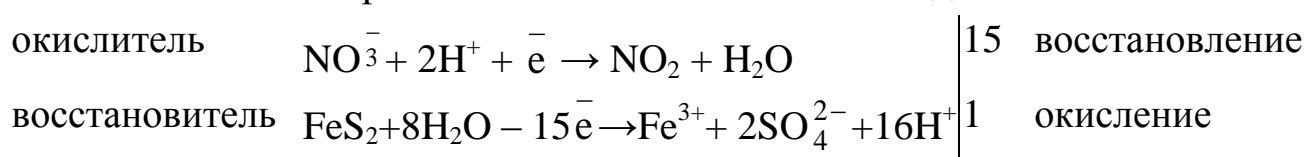
Необходимо отнять у NO_3^- один атом O. Для этого к левой части добавим 2 иона H^+ (кислая среда), а к правой – одну молекулу H_2O :



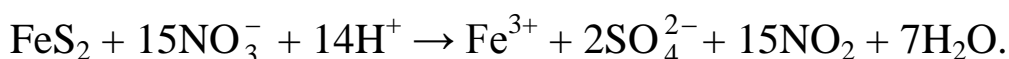
Для уравнивания заряда к левой части (заряд +1) добавим один электрон:



Полный электронно-ионный баланс имеет вид:



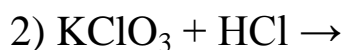
Сократив обе части на 16H^+ и $8\text{H}_2\text{O}$, получим сокращенное ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Добавив в обе части уравнения соответствующее количество ионов: по три иона NO_3^- и H^+ , находим молекулярное уравнение реакции:

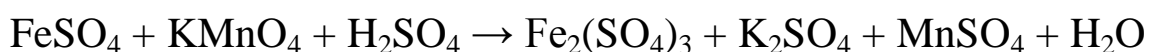


Пример 2. Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

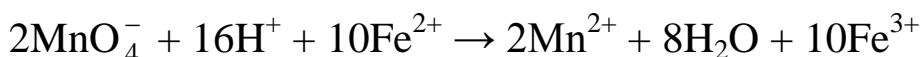


Решение.

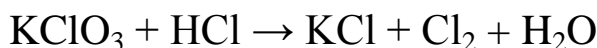
1) MnO_4^- – окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+} ; Fe^{2+} – восстановитель, окисляется до Fe^{3+} .



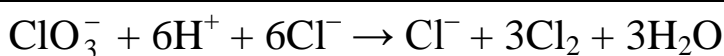
окислитель	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2	восстановление
восстановитель	$\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	10	окисление



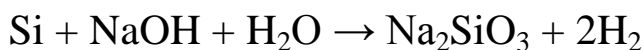
2) ClO_3^- – окислитель, восстанавливается до Cl^- ; Cl^- – восстановитель, окисляется до Cl_2 :



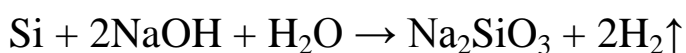
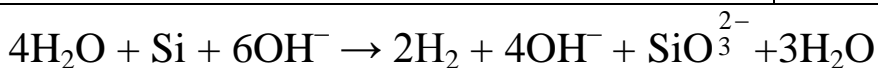
окислитель	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1	восстановление
восстановитель	$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	3	окисление



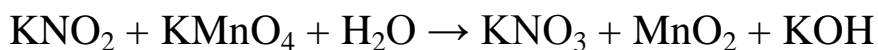
3) H_2O – окислитель, восстанавливается до H_2 ; Si – восстановитель, окисляется в щелочной среде до SiO_3^{2-} :



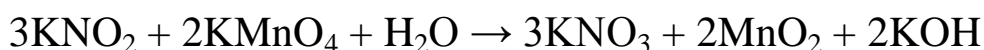
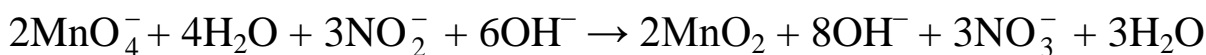
окислитель	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	2	восстановление
восстановитель	$\text{Si} + 6\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1	окисление



4) MnO_4^- – окислитель, восстанавливается в нейтральной среде до MnO_2 ; NO_2^- – восстановитель, окисляется до NO_3^- :



окислитель	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	2	восстановление
восстановитель	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	3	окисление

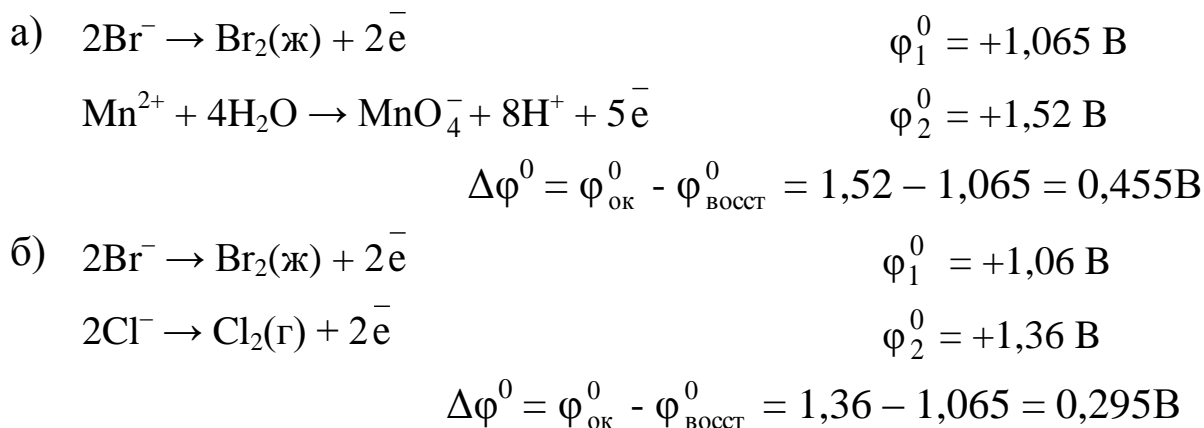


Количественным критерием оценки возможности протекания той или иной ОВР при стандартных условиях оказывается положительное значение *разности стандартных окислительно-восстановительных*

потенциалов полуреакций восстановления и окисления, т.е. разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя.

Пример 3. Какие из следующих веществ (или ионов) способны окислять бромид-ионы Br^- : Cl_2 , MnO_4^- в стандартных условиях?

Решение. Для окисления бромид-ионов пригодны окислители, у которых электродные потенциалы полуреакций φ^0 меньше, чем электродный потенциал полуреакции $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2(\text{ж}) + 2\bar{e}$ (т.е. меньше 1,06В):



Самостоятельно составьте электронно-ионные схемы и закончите уравнения следующих ОВР:

- 1) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 2) $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
- 3) $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
- 4) $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \dots$
- 5) $\text{CrCl}_3 + \text{NaClO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
- 6) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$

22. СТРОЕНИЕ АТОМА.

РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ АТОМОВ

Атом – это электронейтральная микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра, включающего протоны и нейтроны, и отрицательно заряженных электронов. В атоме различают две части: ядро, внутреннюю часть весьма малого объема ($\approx 1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3$), имеющую невероятно высокую плотность вещества $10^{14} - 10^{15} \text{ г/см}^3$ (в $1 \text{ см}^3 \approx 100$

млн т), и электронную оболочку, внешнюю часть, имеющую значительную протяженность $\approx 1 \cdot 10^{-10}$ м и очень малую плотность вещества.

Обнаружение нейтрона позволило создать протонно-нейтронную теорию строения ядра в 1933 г. (Д.Д. Иваненко, Е.Н. Гапон, СССР; В. Гейзенберг, Германия). По этой модели ядра атомов всех элементов состоят из протонов (р), число которых равно порядковому номеру элемента Z в периодической системе, а число нейтронов N равно разности между атомной массой A и числом протонов Z :

$$N = A - Z, A = N + Z. \quad (22.1)$$

В обозначении атома элемента указываются массовое число и число протонов ${}^A_Z\text{Э}$. Например, ядро атома кислорода ${}^{16}_8\text{O}$, имеющего порядковый номер $Z = 8$ и атомную массу $A = 16$, имеет 8 протонов и $16 - 8 = 8$ нейтронов. Протоны и нейтроны называют также нуклонами.

Если сопоставить сумму масс протонов и нейтронов, входящих в ядро, с массой ядра, то окажется, что она несколько меньше. Величина Δm называется дефектом массы:

$$\Delta m = [Z m_p + (A - Z) m_n] - m_{\text{я}}, \quad (22.2)$$

где Z – порядковый номер (число протонов) в ядре, A – атомная масса в а.е.м., m_p , m_n , $m_{\text{я}}$ – массы протона, нейтрона и ядра соответственно.

Например, для ${}^4_2\text{He}$:

а) сумма масс $2p + 2n [Z m_p + (A - Z) m_n]$ составляет

$$2 \cdot 1,007276 + 2 \cdot 1,008665 = 4,031882 \text{ а.е.м. (1 а.е.м.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг);}$$

$$m_{\text{я}}({}^4_2\text{He}) = 4,001506 \text{ а.е.м.};$$

$$\Delta m = 4,031882 - 4,001506 = 0,030278 \text{ а.е.м.}$$

Из соотношения взаимосвязи массы и энергии Эйнштейна:

$$E = mc^2$$

можно определить уменьшение массы на 0,030276 а.е.м. При образовании ядра гелия из двух протонов и двух нейтронов выделяется энергия

$$E = \Delta mc^2 = 0,030276 (2,998 \cdot 10^8)^2 = 28,2 \text{ МэВ} = 45,9 \cdot 10^{-13} \text{ Дж,}$$

или в расчете на один нуклон

$$E = \frac{28,2}{4} = 7,05 \text{ МэВ} = 11,5 \cdot 10^{-13} \text{ Дж.}$$

Все ядра образуются с большим выделением энергии. Энергия связи растет от водорода к железу, а затем падает.

Атомы, имеющие в ядрах одинаковое число протонов, называются *изотопами*. Например, природный кислород имеет три изотопа: $^{16}_8\text{O}$ (99,76 %); $^{17}_8\text{O}$ (0,04 %); $^{18}_8\text{O}$ (0,20 %).

Относительной атомной массой A_r химического элемента называется величина, равная отношению средней массы атома естественного изотопического состава к $1/12$ массы атома углерода $^{12}_6\text{C}$.

Например, $A_r(\text{H})$ равна

$$A_r(\text{H}) = \frac{m(^1_1\text{H})}{1/12 m(^{12}_6\text{C})} = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \text{ г}}{1/12 \cdot 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ г}} = 1,0079. \quad (22.3)$$

Относительная атомная масса A_r – средняя величина массовых чисел его природных изотопов с учетом распространенности:

$$A_r(\text{Э}) = \sum_{i=1}^n A_i \omega_i, \quad (22.4)$$

где A_i – относительная атомная масса изотопа; ω_i – массовая доля изотопа.

Например, определим атомную массу хлора, если известны атомные массы и распространенности его изотопов $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,43%) и $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,57%):

$$A_r(\text{Cl}) = A_1 \omega_1 + A_2 \omega_2 = 35 \cdot 0,7543 + 37 \cdot 0,2457 = 35,491. \quad (22.5)$$

Квантовый характер излучения и поглощения энергии. Линейчатость атомных спектров до некоторой степени можно объяснить с помощью развитой в 1900 г. Максом Планком *теории квантов*. Изучая распределение энергии теплового излучения, испускаемого нагретыми телами, Планк установил, что световая энергия поглощается и излучается не непрерывно, а отдельными мельчайшими пор-

циями – квантами. Энергия квантов E зависит от частоты излучаемого света ν :

$$E = h \nu \text{ (А. Эйнштейн, 1905 г.)}, \quad (22.6)$$

где $\nu = \frac{c}{\lambda}$ – частота колебаний, $c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с – скорость света; h – постоянная Планка (квант действия), коэффициент пропорциональности между энергией и частотой колебания; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Теория строения атома водорода по Бору. В основе теории Бора лежат два постулата.

1. *Электрон вращается вокруг ядра по стационарным орбитам, находясь на которых не излучает и не поглощает энергию.* Запас энергии электрона на орбите равен $\frac{mV^2}{2} = \frac{Ee}{r^2}$. Решая это выражение

вместе с $mVr = \frac{nh}{2\pi}$, можно получить выражение для радиуса стационарной орбиты и скорости движения электрона на ней.

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} n^2 = 0,53 \cdot 10^{-10} n^2 \text{ (для } n=1 \text{ } r_1 = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,53 \text{ \AA}).$$

$$V_n = \frac{2\pi e^2}{nh} = 2,187 \cdot 10^6 \frac{1}{n} \text{ м/с}, \quad (22.7)$$

где h – постоянная Планка; m – масса электрона, равная $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; n – номер орбиты.

2. *При переходе с одной орбиты на другую электрон поглощает или выделяет квант энергии.* Его энергия характеризуется определенной частотой колебаний:

$$\nu = E_d - E_b / h, \quad (22.8)$$

$$\text{или } E_d - E_b = \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2} \left(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_d^2} \right). \quad (22.9)$$

После подстановки соответствующих величин получаем:

$$E_d - E_6 = 21,8 \cdot 10^{-19} \left(\frac{1}{n_6^2} - \frac{1}{n_d^2} \right),$$

где E_d и E_6 – энергия электрона на дальней и ближней орбитах.

Пример 1. Рассчитать скорость движения электрона в атоме водорода на пятой стационарной орбите.

Решение. Воспользуемся выражением:

$$V_4 = \frac{V_1}{5} = \frac{2,187}{5} \cdot 10^6 = 4,37 \cdot 10^5 \text{ м/с.}$$

Пример 2. Для атома водорода вычислить радиус третьей стационарной орбиты.

Решение. Согласно уравнению $r_n = 0,53 n^2$. Подставляя $n = 3$, получаем

$$r_3 = 0,53 \cdot 3^2 = 4,77 \text{ \AA.}$$

Пример 3. Вычислить энергию, выделяемую атомом водорода при переходе электрона со второго энергетического уровня на первый.

Решение. Воспользуемся формулой:

$$E_d - E_6 = 21,8 \cdot 10^{-19} \left(\frac{1}{n_6^2} - \frac{1}{n_d^2} \right);$$

$$E_3 - E_1 = \Delta E = 21,8 \cdot 10^{-19} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 1,635 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Корпускулярно-волновые свойства микрочастиц. Явление фотоэффекта (А.Г. Столетов, 1889 г.), заключающееся в выбивании электронов с поверхности металлов, показало, что свет является потоком частиц-фотонов (корпускулярное свойство). С другой стороны, интерференция света (наложение световых волн) и дифракция (рассеяние световых лучей, проходящих через дифракционную решетку) свидетельствуют о волновых свойствах света.

В 1924 г. Луи де Бройль предложил распространить корпускулярно-волновые представления на все микрочастицы, т.е. движение любой микрочастицы рассматривать как волновой процесс:

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{h}{p} \text{ (соотношение де Бройля),} \quad (22.10)$$

где m – масса движущейся частицы; V – скорость ее движения; λ – длина волны; p – импульс.

Пример 4. Рассчитать длину волны де Бройля для молекул азота и кислорода, движущихся со скоростью 1000 м/с. Возможно ли обнаружение волновой природы этих частиц?

Решение. Вначале вычислим массу молекулы азота и кислорода по соотношению $m = \frac{M}{N_A}$,

где m – масса молекулы; M – молярная масса, г/моль; N_A – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ 1/моль).

$$M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль}; M(\text{N}_2) = 28 \text{ г/моль}.$$

$$m(\text{N}_2) = \frac{28 \text{ г/моль}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}} = 4,7 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 4,7 \cdot 10^{-26} \text{ кг};$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{32 \text{ г/моль}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}} = 5,3 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Вычисляем длину волны из соотношения де Бройля:

$$\lambda(\text{N}_2) = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{4,7 \cdot 10^{-26} \text{ кг} \cdot 10^3 \text{ м/с}} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,14 \text{ \AA};$$

$$\lambda(\text{O}_2) = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг} \cdot 10^3 \text{ м/с}} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,12 \text{ \AA}.$$

Волновая природа молекул азота и кислорода может быть обнаружена, т. к. длина волны соизмерима с размерами молекул.

Пример 5. Масса α -частицы равна $6,6 \cdot 10^{-27}$ кг. С какой скоростью движется α -частица, если длина волны де Бройля для нее равна $2,5 \cdot 10^{-12}$ м?

Решение. Из соотношения де Бройля находим скорость движения α -частицы: $V = \frac{h}{m\lambda} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{2,5 \cdot 10^{-12} \text{ м} \cdot 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 4 \cdot 10^4 \text{ м/с}.$

Пример 6. Какова длина волны де Бройля для человека с массой в 80 кг, бегущего со скоростью 8 м/с? Возможно ли измерить такую длину волны?

$$\text{Решение. } \lambda = \frac{h}{mV} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{80 \text{кВ} \cdot 8 \text{ м/с}} = 1,03 \cdot 10^{-36} \text{ м.}$$

Такую длину волны измерить нельзя.

Принцип неопределенности Гейзенберга (1927 г.). Кажущуюся двойственную природу микрочастиц объясняет принцип неопределенности: невозможно одновременно определить и скорость (или импульс $p = mV$), и положение микрочастицы (ее координаты). Математическое выражение принципа неопределенности имеет вид

$$\Delta p_x \Delta x = h/2\pi, \quad (22.11)$$

где $\Delta p_x = m \Delta V_x$ – неопределенность (ошибка в определении) импульса микрообъекта по координате x ; Δx – неопределенность (ошибка в определении) положения микрообъекта по этой координате.

Чем меньше значение Δx , т. е. чем точнее мы определяем положение микрообъекта, например электрона, тем больше неопределенность в определении значения его импульса или энергии. Если микрообъект будет иметь конкретное значение энергии, то его координаты (местонахождение) будут иметь очень большую неопределенность.

Пример 7. Неопределенность измерения положения электрона в атоме $\Delta x = 5,3 \cdot 10^{-11}$ м. Какова неопределенность определения скорости электрона? Сравнить ее со скоростью электрона, равной $2,2 \cdot 10^6$ м/с.

$$\text{Решение. } \Delta x \cdot \Delta(mV) = h/2\pi,$$

$$\Delta V = \frac{h}{2\pi \Delta x m} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{2 \cdot 3,14 \cdot 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ м} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}} = 2,18 \cdot 10^6 \text{ м/с.}$$

Неопределенность определения скорости практически равна скорости движения электрона.

Вероятностный характер законов микромира. В квантовой механике о местонахождении электрона судят только с вероятностной точки зрения. Электрон может находиться в любом элементе объема атома, однако вероятность его пребывания в различных элементах объема атома неодинакова. Можно только предсказать, с какой вероятностью электрон может быть обнаружен в различных частях объема атома.

Волновое уравнение (уравнение Шредингера). Сущность квантово-механического описания атома заключается в том, что движение микрочастиц описывается волновым уравнением, а определение местонахождения объектов производится по вероятностным принципам.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_{\text{п}}) \Psi(x, y, z) = 0 \quad (22.12)$$

или в операторной форме $\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2}{h^2} m (E - E_{\text{п}}) \Psi = 0.$ (22.13)

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}, \quad (22.14)$$

где ∇ – оператор Лапласа; $E, E_{\text{п}}$ – соответственно полная и потенциальная энергии микрочастицы; h – постоянная Планка; Ψ – волновая функция; m – масса микрочастицы.

Уравнение Шредингера (22.12) является формой математического описания электронной структуры атома.

Квантовые числа. Орбиталь можно однозначно описать с помощью набора целых чисел – квантовых чисел, из которых: n – главное квантовое число, l – орбитальное квантовое число, m_l – магнитное квантовое число.

Главное квантовое число n определяет основной запас энергии электрона или размер электронного облака (орбитали). Принимает значения 1, 2, 3... до ∞ .

Совокупность электронных состояний с одинаковым значением главного квантового числа n называется *электронным слоем*, или *энергетическим уровнем*. Уровни обозначаются цифрами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 или буквами K, L, M, N, O, P, Q.

Главное квантовое число n также указывает номер периода, число подуровней в энергетическом уровне ($n = 1$, один подуровень – s ; $n = 2$, два подуровня – s и p и т.д.) и число максимумов на радиальном распределении электронной плотности.

Орбитальное квантовое число l определяет орбитальный момент количества движения электрона $M = -\frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} M$ и характеризует форму электронного облака.

Энергетический подуровень – совокупность электронных состояний, характеризующихся определенным набором квантовых чисел n и l ; например, $4p$ ($n = 4, l = 1$), $5f$ ($n = 5, l = 4$).

Подуровни имеют следующие буквенные обозначения:

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3	4
Подуровень	s	p	d	f	g

Формы орбиталей, соответствующие различным значениям l , и их расположение в пространстве приведены на рис. 22.1.

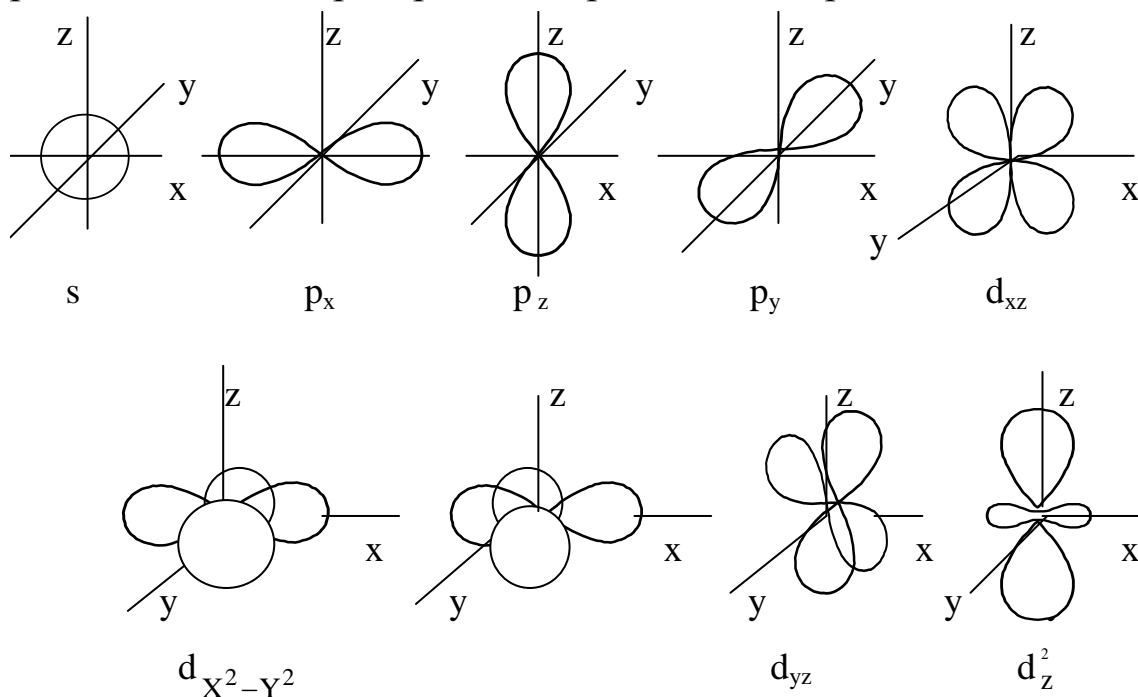


Рис. 22.1. Формы s-, p- и d- орбиталей

Атомная орбиталь – геометрический образ одноэлектронной волновой функции ψ , зависящий от трех квантовых чисел n , l и m_l , представляющий собой область наиболее вероятного пребывания электрона в атоме. Согласно квантово-механическим расчетам s-орбитали имеют форму шара; p-орбитали – форму гантели; d-орбитали – более сложные формы.

Магнитное квантовое число m_l определяет значение проекции орбитального момента количества движения электрона M на произвольно выбранную ось z :

$$M_z = \frac{h}{2\pi} m_l, \quad (22.15)$$

т.е. характеризует пространственную ориентацию электронного облака.

Магнитное квантовое число принимает значение $(-l \dots 0 \dots +l)$.

Например, при $l = 0$, $m_l = 0$ (s-орбиталь, рис. 22.1),

при $l = 1$, $m_l = -1; 0; +1$ (p-орбиталь, см. рис. 22.1) и т. д.

Для любого l будет $(2l + 1)$ состояний m_l : $l = 1$; три состояния m_l $(-1; 0; +1)$ или три орбитали – p_x, p_y, p_z .

Все орбитали одного подуровня имеют одинаковую энергию и называются *вырожденными*.

Пример 1. Комбинация каких атомных орбиталей и в каком количестве возможна, если значение главного квантового числа равно 5?

Решение. Главное квантовое число $n = 5$. Орбиталей различного вида будет: $l = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$; $l = 0, 1, 2, 3, 4$ или s-, p-, d-, f- и g-орбитали. Число орбиталей определяется значением магнитного квантового числа m_l : s-орбиталь – 1 ($m_l = 0$); p-орбитали – 3 ($m_l = -1, 0, +1$); d-орбиталей – 5 ($m_l = -2, -1, 0, +1, +2$); f-орбиталей – 7 ($m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$); g-орбиталей – 9 ($m_l = -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4$).

Таким образом, при $n = 5$ возможны одна s-орбиталь, три p-орбитали, пять d-орбиталей, семь f-орбиталей и девять g-орбиталей. Общее число орбиталей равно 25 ($X_{nl} = n^2 = 5^2 = 25$).

Спиновое квантовое число m_s отражает проекцию вектора вращательного момента электрона на ось вращения. Может принимать лишь два значения: $+ 1/2$ и $- 1/2$. Это квантовое число не вытекает непосредственно из решения уравнения Шредингера.

Для условного обозначения АО принят символ квадрата \square , называемый квантовой или электронной ячейкой:

ns – АО ($n = 1$)

np – АО ($n = 2$)

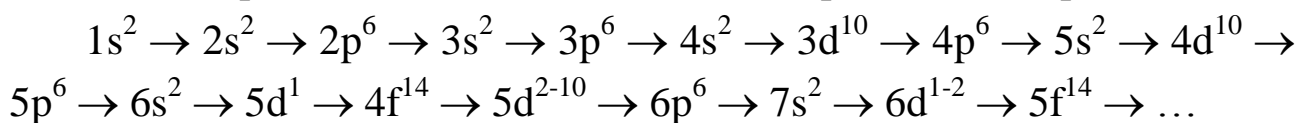
x	y	z
---	---	---

Электрон изображается в ячейках стрелкой \uparrow ($m_s = +1/2$) или \downarrow ($m_s = -1/2$).

Заполнение электронами уровней и подуровней осуществляется не произвольно, а в строгом соответствии с тремя принципами квантовой механики: принципом минимума энергии, принципом Паули, правилом Гунда.

Согласно *принципу минимума энергии* наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимально возможному значению его энергии из незанятых состояний. *Правила Клечковского* (правила $n+l$): с ростом порядкового номера элемента электроны размещаются на орбиталях, характеризующихся возрастанием суммы главного и орбитального квантовых чисел; при одинаковых значениях этой суммы раньше заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа n .

Последовательность заполнения энергетических подуровней в основном определяется в соответствии с энергетическим рядом:



Пример 2. Какой подуровень заполняется раньше: 5s или 4f?

Решение. По правилу Клечковского вначале заполняется орбиталь с меньшим значением суммы $(n + l)$: для 5s $(n + l) = 5 + 0 = 5$; для 4f $(n + l) = 4 + 3 = 7$. Последовательность заполнения $5s \rightarrow 4f$.

Пример 3. Определить последовательность заполнения электронами энергетических подуровней, если $n + l = 5$.

Решение. Так как сумма главного и орбитального квантовых чисел равна 5, комбинация их может быть различной:

$n = 5$	$n = 4$	$n = 3$
$l = 0(s)$	$l = 1(p)$	$l = 2(d)$

Согласно правилу Клечковского последовательность заполнения при одинаковых значениях суммы $(n + l)$ будет от орбитали с меньшим значением главного квантового числа, т.е. $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$.

Из принципа Паули можно сделать следующие выводы.

1. Максимальное число электронов (X_e) в подуровне равно $2(2l+1)$. Если $n = 2$; $l = 1$ (второй энергетический уровень), то число электронов $X_e = 2(2 \cdot 1 + 1) = 6$.

2. Максимальное число электронов (X_n) энергетического уровня равно $2n^2$. Если $n = 4$ (четвертый энергетический уровень), то общее число электронов $x_n = 2 \cdot 4^2 = 32$.

Максимальное число электронов в подуровне или уровне всегда равно удвоенному числу орбиталей.

При наличии однотипных орбиталей их заполнение происходит в соответствии с *правилом Гунда*: в пределах энергетического подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным.

Например, распределение p-электронов на p-орбиталях может быть различным, в том числе:

$$1) \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \quad \Sigma m_s = +1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$$

$$2) \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \\ \hline \end{array} \quad \Sigma m_s = +1/2 - 1/2 + 1/2 = +1/2$$

$$3) \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \quad \Sigma m_s = +1/2 - 1/2 + 1/2 = +1/2$$

Правильный вариант заполнения (1).

Пример 4. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами элемент с порядковым номером 56. Какой это элемент: s, p, d или f?

Решение. Элемент расположен в шестом периоде ($n = 6$) и во второй А группе (начало шестого периода). Этот элемент барий (s-элемент). Поэтому, $n = 6$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm 1/2$.

Распределение электронов по различным АО называется *электронной конфигурацией атома*.

Существует два способа составления схем распределения электронов в атоме:

1) в виде электронных формул, например ${}_{20}\text{Ca}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ (полная электронная формула); $[\text{Ar}] 4s^2$ (сокращенная электронная формула). $[\text{Ar}]$ – атомный остов – электронная конфигурация ближайшего благородного газа к данному элементу ${}_{20}\text{Ca}$;

2) в виде квантовых ячеек с указанием электронов стрелками, направление которых указывает на ориентацию спинов электронов (электронно-графическая формула) $4s^2 \uparrow\downarrow$.

Пример 5. Составить электронную и электронно-графическую формулу элемента с порядковым номером 25.

Решение. 1) ${}_{25}\text{Mn}$, число электронов 25;

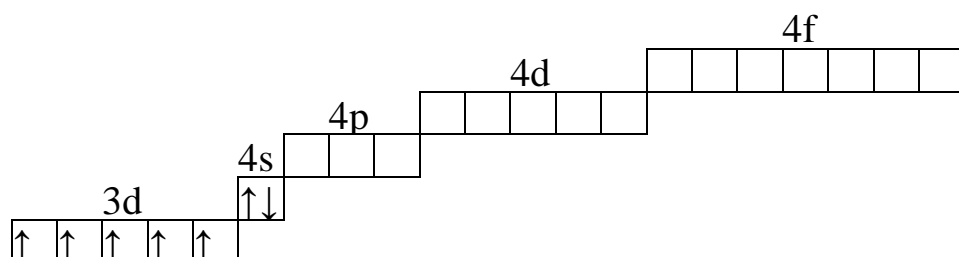
2) 25 электронов распределяются на четырех энергетических уровнях;

3) Mn – элемент побочной группы (VII-B группа) периодической системы. В соответствии с энергетическим рядом семь электронов располагаются: на s-подуровне внешнего (четвертого) уровня и d-подуровне предвнешнего (третьего) энергетического уровня – $4s^2 3d^5$. Сокращенная электронная формула элемента – $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$. На первом энергетическом уровне – 2 электрона, на втором – 8 электронов, на третьем – 13 электронов, на четвертом – 2 электронов;

4) полная электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5 4p^0 4d^0 4f^0$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. Валентные электроны $4s^2 3d^5$;

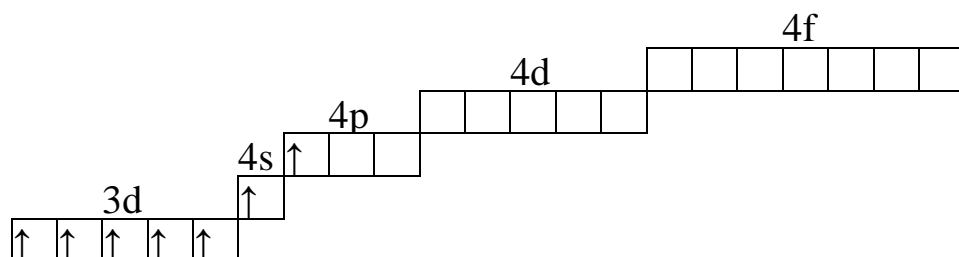
5) при распределении валентных электронов по атомным орбиталям необходимо учитывать принцип Паули и правило Гунда.

Mn (o/c): $3d^5 4s^2 4p^0 4d^0 4f^0$



Валентность в основном состоянии от 1 до 5.

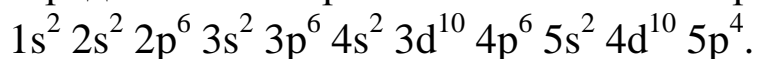
Mn* (в/с): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1 4p^1$



Валентность в возбужденном состоянии от 1 до 7. Максимальная валентность 7 равна номеру группы.

Пример 6. Атом элемента имеет строение внешнего энергетического уровня $5s^2 5p^4$. Составить полную электронную формулу и определить порядковый номер и название элемента.

Решение. Сокращенная электронная формула элемента показывает распределение валентных электронов. У данного элемента валентные электроны находятся на s- и p-подуровнях пятого энергетического уровня. Следовательно, элемент находится в пятом периоде. Число валентных электронов равно шести, поэтому данный элемент находится в VI-A группе периодической системы. Этот элемент – теллур, его порядковый номер $Z = 52$. Полная электронная формула теллура:

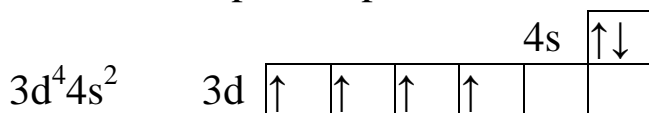
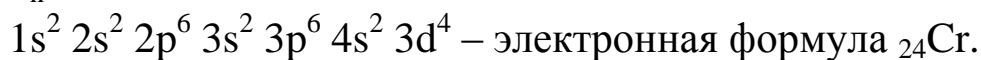


Пример 7. Составить электронную и электронно-графическую формулы хрома.

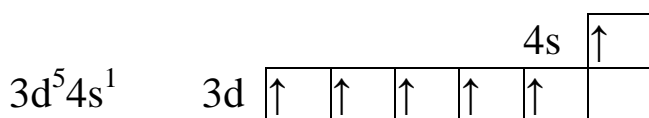
Решение. Для упрощения алгоритма (пример 1) определим, что ${}_{24}\text{Cr}$ является d-элементом (4-й период). Распределение электронов по уровням и подуровням:

$$n \longrightarrow 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

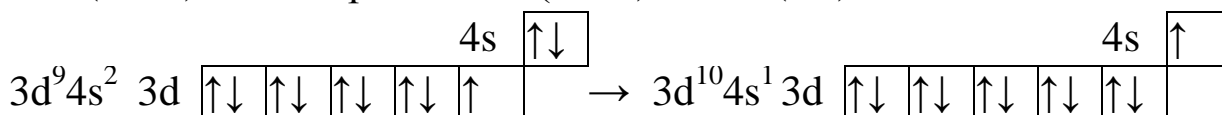
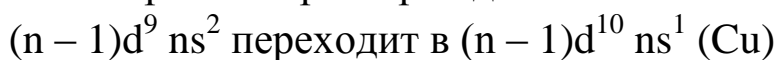
$$x_n = 2n^2 \quad 2 \quad 8 \quad 12 \quad 2$$



Такое распределение электронов неустойчиво, и один s-электрон переходит на 3d-подуровень. Это явление называется «проскоком» (или «провалом») электронов. Явление «проскока» наблюдается у d-элементов: структура $(n-1)d^4 ns^2$ переходит в $(n-1)d^5 ns^1$, т. е. $4s^1 3d^5$.



Этот вариант характерен для элементов Cr, Mo.



Данный вариант отмечается у элементов Cu, Ag, Au. Двойной проскок электронов наблюдается только у палладия.

Пример 8. Составить электронную формулу для иона P^{-3} .

Решение. Необходимо вначале составить электронную формулу для нейтрального атома ${}_{15}P^{\circ}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. У иона P^{-3} больше на три электрона, чем у нейтрального атома P° . Эти электроны будут заполнять по принципу Паули р-орбитали: P^{-3} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Ион P^{-3} имеет электронную конфигурацию инертного газа аргона [${}_{18}Ar$].

22.1. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ, ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Энергия ионизации – это энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома или иона и перемещения его на бесконечно большое расстояние. Энергия ионизации в главных подгруппах с увеличением заряда ядра атома Z (порядкового номера) снижается, так как уменьшается сила притяжения внешних электронов к ядру через увеличивающееся число электронных слоев. В периодах энергия ионизации с увеличением Z возрастает.

Пример 1. Энергия ионизации атомов калия составляет 419 кДж/моль. Найдите энергию, необходимую для ионизации одного атома калия.

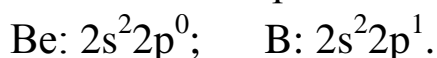
Решение. Энергию ионизации одного атома калия рассчитаем по формуле

$$E_{\text{и}}(\text{ат.К}) = \frac{E_{\text{и}}(\text{моль})}{N_{\text{А}}} = \frac{419 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 6,96 \cdot 10^{-22} \text{ кДж}.$$

Ответ: $6,96 \cdot 10^{-22}$ кДж или $6,96 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Пример 2. Как можно объяснить тот факт, что энергия ионизации у атома бериллия больше, чем у атома бора?

Решение. Электронные конфигурации внешних энергетических уровней атомов бериллия и бора имеют вид



У атома бора имеется один неспаренный электрон, который легче оторвать от атома, чем распарить два электрона и оторвать хотя бы один.

Пример 3. Поясните причину различия в величинах ионных радиусов для следующих изоэлектронных ионов (ионов с одинаковым числом электронов): F^- ($1,33 \cdot 10^{-10} \text{ м}$); O^{2-} ($1,36 \cdot 10^{-10} \text{ м}$); Na^+ ($0,98 \cdot 10^{-10} \text{ м}$); Mg^{2+} ($0,74 \cdot 10^{-10} \text{ м}$); Al^{3+} ($0,57 \cdot 10^{-10} \text{ м}$).

Решение. Уменьшение ионных радиусов от O^{2-} к Al^{3+} связано с возрастанием силы притяжения оставшихся электронов к ядру.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить энергию, поглощаемую атомом водорода при переходе электрона с первой стационарной орбиты на пятую.

2. Найти скорость движения электрона на четвертой стационарной орбите атома водорода.

3. Радиус орбиты электрона в атоме водорода равен $2,116 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Определить номер орбиты и скорость движения электрона.

4. Вычислить массу фотона, имеющего длину волны $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

5. Масса нейтрона $1,7 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. С какой скоростью движется нейтрон, если длина волны де Бройля для него равна $9,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}$?

6. Вычислить длину волны де Бройля, соответствующую α -частице с массой $6,6 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, движущейся со скоростью 90 км/с .

7. Показать степень вырождения орбиталей вида $l = 3(p)$ и $l = 4(f)$.

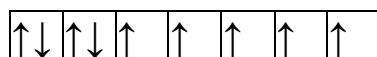
8. Какой подуровень – $5f$ или $7s$ будет заполняться электронами раньше?

9. Как показать, пользуясь правилом $(n + l)$ Клечковского, что максимальное число электронов во внешнем слое не может быть более восьми?

10. Какая комбинация атомных орбиталей возможна для главного квантового числа 7 ? Сколько электронов на орбиталях и на уровне?

11. Определить последовательность заполнения электронами энергетических подуровней, если $n + l = 6$.

12. Подсчитайте суммарный спин f -электронов:



13. Распределите 4 электрона на d -орбиталях.

14. Каковы четыре квантовых числа для элемента с $Z = 47$?

15. Записать электронные и электронно-графические формулы атомов элементов с $Z = 15, 30, 56, 73$. Назвать эти элементы. Какова валентность элементов в основном и возбужденном состоянии?

16. У атома какого элемента начинает заполняться 5f-подуровень? У атома какого элемента завершается заполнение этого подуровня?

17. Электронная конфигурация атомов: а) $5s^2 5p^5$; б) $4d^5 5s^2$; в) $4s^2 4p^1$; г) $3d^5 4s^2$. Определить порядковый номер каждого элемента, его название, группу, подгруппу, к которым они относятся. Написать полные электронные формулы.

18. На каком основании фосфор и ванадий расположены в одной группе периодической системы, но в разных подгруппах?

19. Написать электронные формулы ионов: Se^{2-} , Pb^{4+} , S^{4+} , Cr^{3+} . Электронной конфигурации каких нейтральных атомов они соответствуют?

23. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Различают образование следующих типов химических связей: ионную; ковалентную (атомную), в том числе донорно-акцепторную; металлическую; межмолекулярную.

Ковалентная связь характеризуется энергией, длиной, направленностью в пространстве и насыщенностью.

Пример 1. Разрыв связи в молекуле хлора произошел под воздействием излучения с длиной волны $\lambda = 5,01 \cdot 10^{-7}$ м. Вычислите энергию разрыва связи: 1) в молекуле Cl_2 ; 2) в 1 моль Cl_2 .

Решение. 1. Энергия фотона,рывающего связь в молекуле $Cl-Cl$, равна:

$$E(\text{мол-лы}) = h\nu =$$

$$h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,634 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{5,01 \cdot 10^{-7}} = 3,97 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

2. Энергия, необходимая для разрыва связей в 1 моль Cl_2 , составит:

$$E(1 \text{ моль}) = E(\text{мол-лы}) \cdot N_A = 3,97 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 2,39 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 239 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: $3,97 \cdot 10^{-19}$ Дж; $239 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример 2. Как изменяется степень ионности в ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Rb}_2\text{O} - \text{Cs}_2\text{O}$?

Решение. Степень ионности увеличивается с возрастанием разности электроотрицательностей $\Delta\chi = \chi(\text{O}) - \chi(\text{Э})$. Запишем указанный ряд оксидов и определим $\Delta\chi$, если $\chi(\text{O}) = 3,5$.

	H_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
$\chi(\text{Э})$	0,98	0,93	0,91	0,89	0,88
$\Delta\chi$	2,52	2,57	2,59	2,61	2,62

Наиболее ионной является связь $\text{Cs}-\text{O}$ молекуле Cs_2O .

Пример 3. Вычислите длину связи $\text{C}-\text{Cl}$ в молекуле CCl_4 , если известны длины связей $l(\text{C}-\text{C}) = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $l(\text{Cl}-\text{Cl}) = 1,99 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Решение. Длина связи $l(\text{C}-\text{Cl})$ рассчитывается по формуле:

$$l(\text{C}-\text{Cl}) = \frac{l(\text{C}-\text{C}) + l(\text{Cl}-\text{Cl})}{2} = \frac{1,54 \cdot 10^{-10} + 1,99 \cdot 10^{-10}}{2} = 1,765 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Ответ: $1,765 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Пример 4. Рассчитайте степень ионности связи в молекулах HCl и CsCl , если дипольные моменты молекул равны соответственно $3,44 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ и $35,1 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$, а межъядерные равновесия равны $1,27 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и $3,46 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Решение. $\mu(\text{HCl}) = \delta_1 \cdot l(\text{H}-\text{Cl})$;

$$\delta_1 = \frac{\mu(\text{H}-\text{Cl})}{l(\text{H}-\text{Cl})} = \frac{3,44 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}}{1,27 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 2,709 \cdot 10^{-20} \text{ Кл};$$

$\mu(\text{Cl}) = \delta_1 \cdot l(\text{H}-\text{Cl})$;

$$\delta_1 = \frac{\mu(\text{H}-\text{Cl})}{l(\text{H}-\text{Cl})} = \frac{3,44 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}}{1,27 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 2,709 \cdot 10^{-20} \text{ Кл}.$$

Степень ионности (или процент ионности) химической связи определяется как отношение эффективного заряда к заряду электрона:

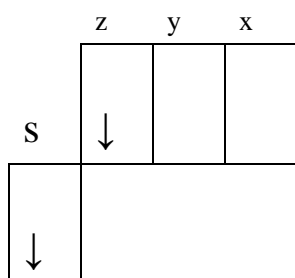
$$\text{СИ}(\text{HCl}) = \frac{\delta_1}{e} = \frac{2,709 \cdot 10^{-20} \text{ Кл}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}} = 0,169 \text{ или } 16,9\%;$$

$$\text{СИ}(\text{CsCl}) = \frac{\delta_2}{e} = \frac{10,14 \cdot 10^{-20} \text{ Кл}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}} = 0,6338 \text{ или } 63,38\%.$$

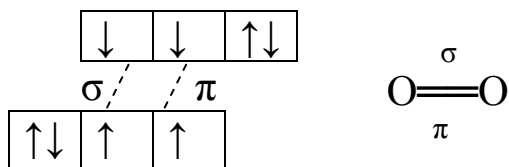
Ответ: 0,169 916,9%); 0,6338 (63,38%).

Пример 5. Покажите графическую схему образования связей в молекуле кислорода по методу валентных связей.

Решение. Запишем электронную формулу атома кислорода: $1s^2 2s^2 2p^4$. Для определения числа валентных электронов представим распределение внешних электронов по подуровням:



Число неспаренных электронов у атомов кислорода равно двум. Связь между атомами в молекуле O_2 будет двойной: σ -связь за счет p_x -орбиталей и π -связь за счет перекрывания p_y (или p_z) -орбиталей:



По методу валентных связей в молекуле O_2 нет неспаренных электронов.

Ниже приводятся примеры определения структуры молекул с использованием метода валентных связей и теории гибридизации атомных орбиталей.

Типы гибридизации АО. *sp-гибридизация.* На рис. 23.1 приведена схема образования гибридных sp -орбиталей.

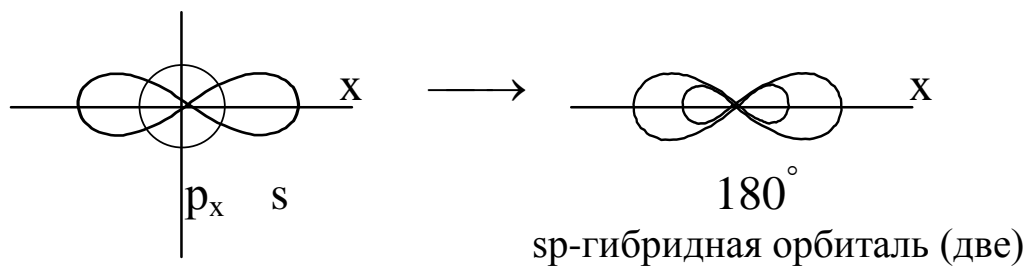


Рис. 23.1. Схема sp -гибридизации

sp^2 -гибридизация. Участвуют в гибридизации одна s и две p орбитали (рис. 23.2).

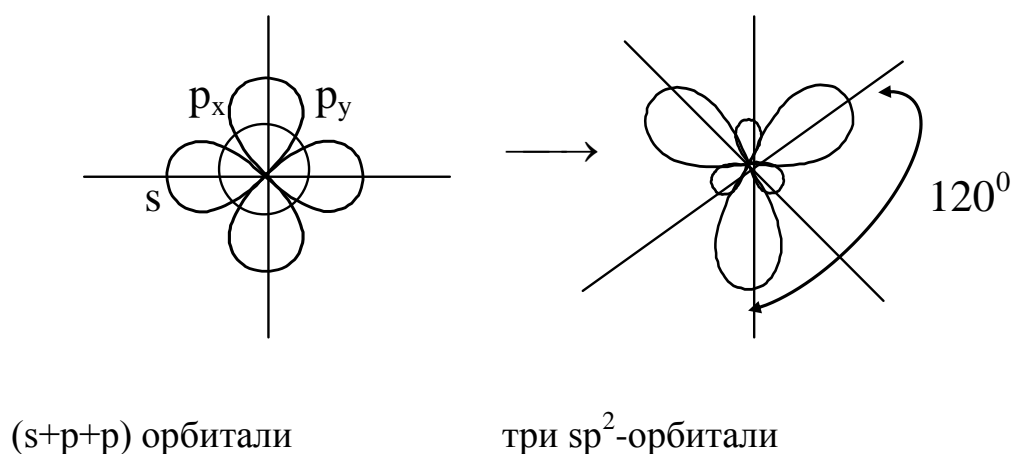


Рис. 23.2. Схема образования sp^2 -гибридных орбиталей

Пример 6. Рассмотрим образование связи в молекуле BF_3 .

Решение. sp^2 -гибридизация встречается в молекулах элементов III группы периодической системы. Рассмотрим молекулу BF_3 , имеющую 3 равноценных связи B-F, расположенных под углом 120° .

В невозбужденном состоянии атом бора имеет один неспаренный электрон ($1s^2 2s^2 2p^1$). Однако известно, что бор не дает соединений типа BX , а образует только плоские соединения типа BX_3 , которые имеют связи B-X, равноценные и расположенные под углом 120° . В отсутствие гибридизации между связями не должно быть угла 120° , и связи не должны быть одинаковыми. В возбужденном состоянии все три электрона ($1s, 2p_x, 2p_y$) имеют одинаковый спин, а отсюда следует, что они должны располагаться так, чтобы был минимум перекрывания. Это возможно, если допустить, что атом бора имеет три неспаренных электрона на трех гибридных sp -АО. Это

возможно только для конфигурации с углом между орбиталями в 120° . Эти электроны, находящиеся на sp -гибридных АО, образуют с p -электронами Cl^- , Br^- , I , F^- или s -электронами водорода 3σ связи в одной плоскости (одинаковые и под углом 120°). Это подтверждается экспериментом. Все АО гибрида имеют одинаковую долю s и p характера при sp^2 -гибридизации. Молекулы BF_3 , BCl_3 , AlF_3 , $AlCl_3$ – примеры соединений, имеющих sp^2 -гибридные орбитали (рис. 23.3).

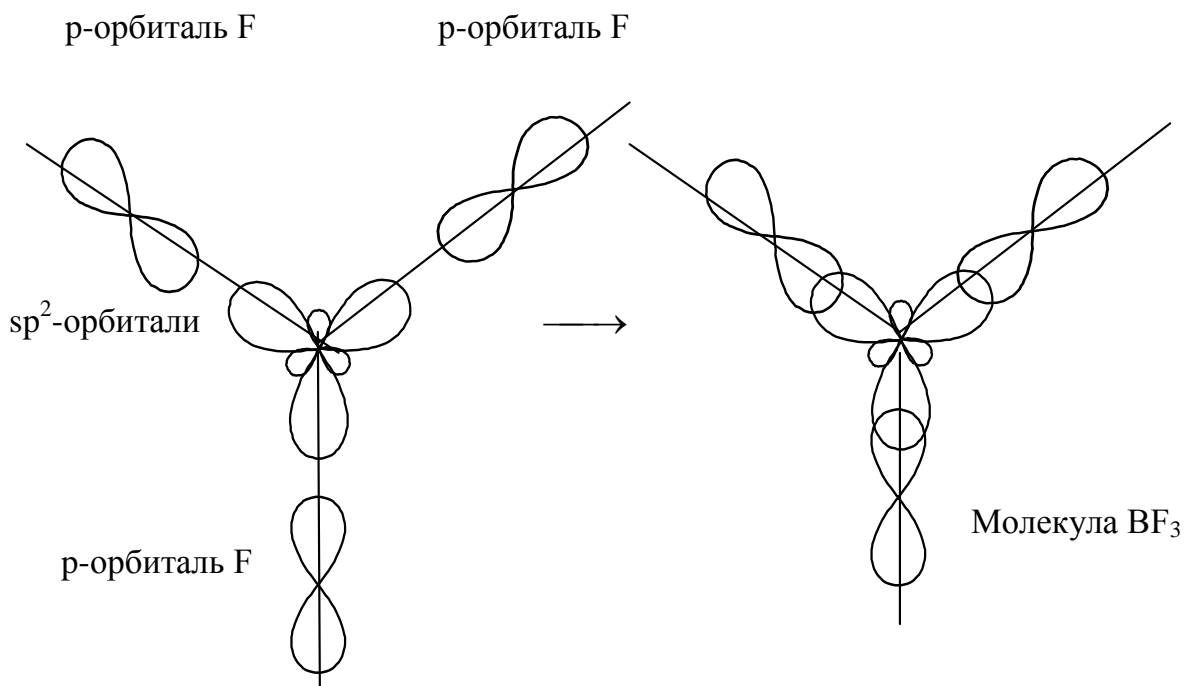


Рис. 23.3. Схема образования молекулы BF_3 с участием гибридной sp^2 -орбитали

sp^3 -гибридизация. В образовании четырех гибридных орбиталей участвуют $3p$ -орбитали и одна s -орбиталь (рис. 23.4).

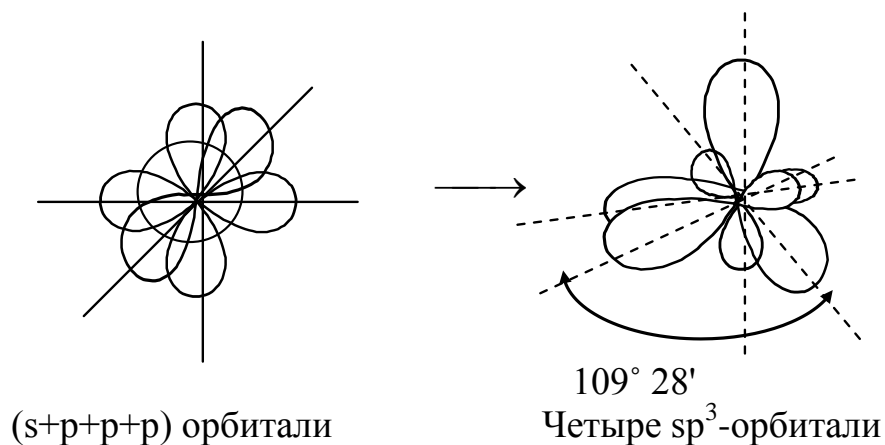


Рис. 23.4. Схема sp^3 -гибридизации

Сиджвик и Пауэлл в 1940 г. впервые предложили, что геометрия образующей молекулы обусловлена расположением электронных пар на валентной оболочке (орбиталях) атомов. Позже возникли правила, получившие общее название «Теория отталкивания валентных электронных пар». Теория может предсказать многие характерные особенности строения молекул. Она включает следующие правила.

1 правило. Электронные пары принимают такое расположение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга, т.е. электронные пары ведут себя так, как если бы они взаимно «отталкивались».

2 правило. Все электронные пары, входящие в электронную оболочку, считаются расположенными на одинаковом расстоянии от центрального атома.

Каждая конфигурация данного числа электронных пар может привести к нескольким молекулярным формам в зависимости от числа связывающих и неподеленных пар. В молекуле $A X_n E_m$ (A – центральный атом, X – лиганд, E – неподеленная пара электронов), не имеющей кратных связей, будет $(m+n)$ электронных пар на валентной оболочке: из них n – связывающие пары, а m – несвязывающие или неподеленные пары.

Геометрия молекулы определяется числом σ -связей центрального атома. Форма молекулы будет определяться вероятным расположением $(m+n)$ электронных пар. Число неподеленных пар электронов в случае совпадения группы с числом σ -связей элемента определяется по формуле $n = N - k$, а в случае несовпадения $m = 8 - N$ (если число связей меньше номера группы), где n – число связей между атомами; N – номер группы, в которой расположен элемент.

Пример 7. Определить строение следующих молекул – BeF_2 , BF_3 , CF_4 , PF_5 , SF_6 , NH_3 , H_2O .

Решение. 1. В образовании молекулы BeF_2 участвуют электроны:

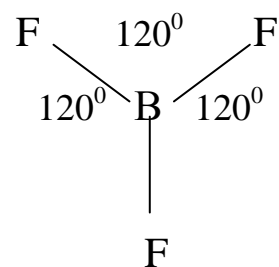
$$\left. \begin{array}{l} \text{от двух атомов Be} - 2e \\ \text{от двух атомов F} - 2e \end{array} \right\} = 4e = 2 \text{ э.п. } (n=2)$$

Число неподеленных пар $m = N - 2 = 2 - 2 = 0$. Молекула AX_2E_0 имеет только линейное строение F—Be—F , между связями угол равен 180° .

2. В молекуле BF_3 три связи, в образовании которых участвуют:

$$\left. \begin{array}{l} \text{от атома В} - 3e \\ \text{от трех атомов F} - 3e \end{array} \right\} = 6e = 3 \text{ э.п. (n = 3)}$$

$m = N - 3 = 3 - 3 = 0$. Молекула AX_3E_0 имеет форму плоского треугольника с углом между связями 120° .

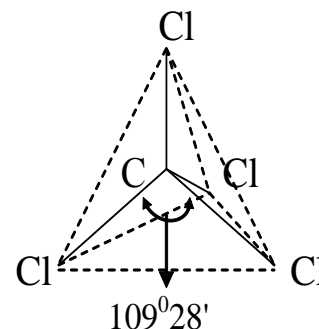


3. В молекуле CCl_4 при образовании четырех связей участвуют:

$$\left. \begin{array}{l} \text{от атома C} - 4e \\ \text{от четырех атомов Cl} - 4e \end{array} \right\} = 8e = 4 \text{ э.п. (n=4)}$$

$m = N - 4 = 4 - 4 = 0$.

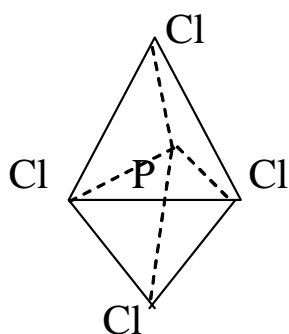
Молекула AX_4E_0 имеет единственно энергетически выгодную конфигурацию молекулы – тетраэдр с углом между связями $109^\circ 28'$. В центре тетраэдра атом углерода, а в вершинах расположены атомы хлора. Если связей атома в молекуле (k) четыре и более, то структура молекулы (иона) имеет объемное пространственное строение.



4. Молекула PCl_5 . Пять связей образуется с помощью электронов:

$$\left. \begin{array}{l} \text{от атома P} - 5e \\ \text{от пяти атомов Cl} - 5e \end{array} \right\} = 10e = 5 \text{ э. п. (n = 5)}$$

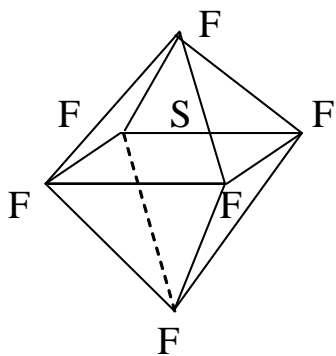
$m = N - k = 5 - 5 = 0$. Молекула A_5E_0 по принципу максимальной удаленности образует в пространстве тригональную бипирамиду.



5. В молекуле SF_6 атом серы использовал все валентные возможности для образования шести связей:

$$\left. \begin{array}{l} \text{от атома серы} - 6e \\ \text{от шести атомов фтора} - 6e \end{array} \right\} = 12e = 6 \text{ э.п. (n=6)}.$$

$m = N - k = 6 - 6 = 0$. Молекула AX_6E_0 имеет октаэдрическое строение.

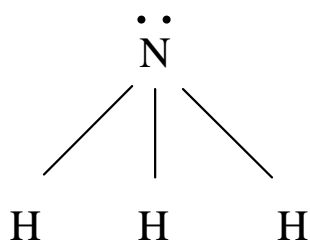


Если число связей меньше номера группы данного атома, то в молекулах типа NH_3 , H_2O и т.д. при анализе геометрической структуры молекул необходимо учесть влияние неподеленной электронной пары центрального атома на величину углов между связями в рассматриваемой молекуле.

6. В молекуле аммиака NH_3 четыре электронные пары:

$$\left. \begin{array}{l} \text{от атома азота} - 5e \\ \text{от трех атомов водорода} - 3e \end{array} \right\} = 8e = 4 \text{ э.п.}$$

Число связей k равно 3, т.е. $n = 3$.

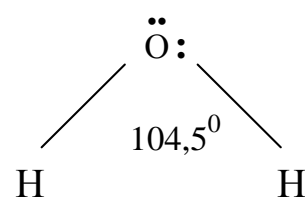


$m = N - k = 5 - 3 = 2 e = 1 \text{ э. п.}$ Молекула AX_3E_1 имеет тетраэдрическую конфигурацию, но так как число связей в молекуле NH_3 только три, то одну из вершин тетраэдра занимает неподеленная электронная пара атома азота: sp^3 -гибридизация. Неподеленная электронная пара находится ближе к атому азота, достаточно сильно расталкивая электроны, образующие связи $N-H$, поэтому тетраэдрический угол связи $109^\circ 28'$ искажается для $H-N-H$ до $107,2^\circ$.

7. В молекуле H_2O восемь электронов (4 э.п.):

$$\left. \begin{array}{l} \text{от кислорода} - 6e \\ \text{от двух атомов водорода} - 2e \end{array} \right\} = 8e = 4 \text{ э. п.}$$

Число связей $k = 2$, следовательно, $n = 2$.



$m = 6 - 2 = 4 = 2 \text{ э. п.}$ Общая формула AX_2E_2 . По сравнению с молекулой аммиака в воде наблюдается еще большее отклонение валентных углов от тетраэдрического, он равен $104,5^\circ$. Две вершины тетраэдра заняты неподеленными электронными парами, которые расталкивают две пары связывающих электронов, образуя угловую молекулу.

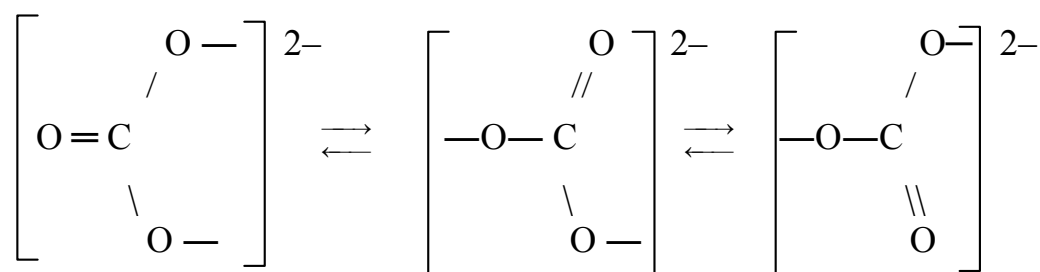
Если в молекуле (ионе) имеются кратные связи, то необходимо иметь в виду, что структура молекул (ионов) определяется числом σ – связей.

Пример 8. Определить строение анионов CO_3^{2-} .

Решение. Эти ионы являются изоэлектронными (имеют одинаковую электронную конфигурацию). Подсчитываем число электронов, образующих σ -связи в карбонат-ионе. CO_3^{2-} – 3 σ -связи:

$$\left. \begin{array}{l} \text{от атома углерода } \text{C } 2s^2p^2 - 4e - 1e = 3e \\ \text{от трех атомов кислорода} - \quad \quad \quad 3e \end{array} \right\} = 6e = 3 \text{ э. п. } (n = 3)$$

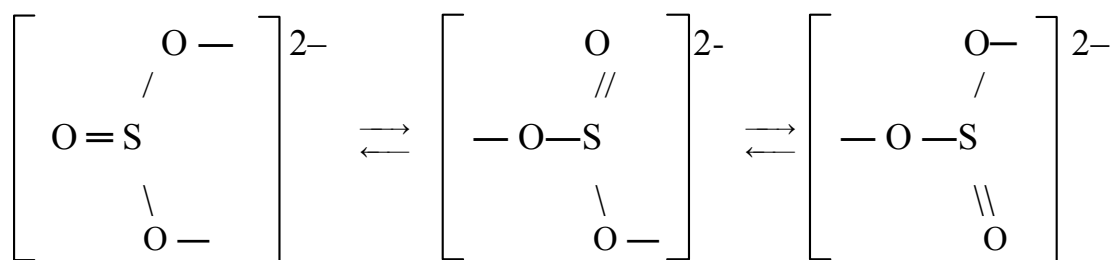
Ион имеет с учетом валентности следующие резонансные формы:



Из рассмотрения необходимо исключить электроны, образующие π -связи между атомами $\text{O} = \text{C}$, поэтому из четырех валентных электронов углерода один электрон исключен, а у кислорода учитываются только три электрона, образующие σ -связи. Число оставшихся электронов равно $m = 3 - 3 = 0$. Отсюда следует, что формула иона AX_3E_0 и он имеет треугольное строение.

Пример 9. Определить строение изоэлектронных ионов: SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , MnO_4^- .

Решение. В сульфит-ионе SO_3^{2-} :

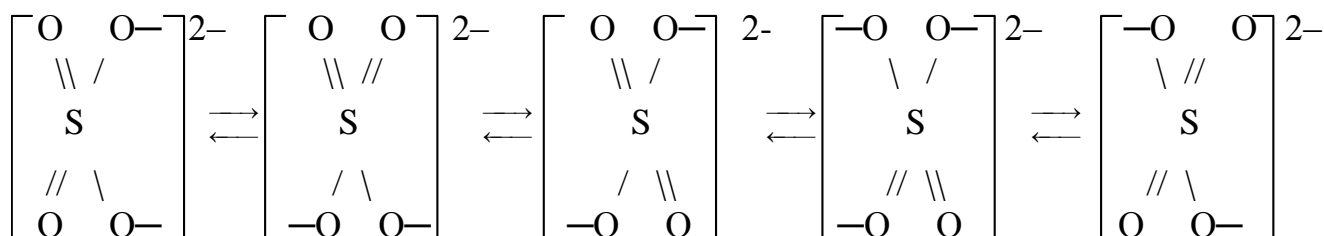


$$\left. \begin{array}{l} \text{от серы } (3s^2p^4) \text{ образует связь } 6e - 1e = 5e \\ \text{от трех атомов кислорода} \quad 3e \end{array} \right\} = 8e = 4 \text{ э. п.}$$

Число σ -связей – три ($n = 3$), 1 электрон атома серы идет на образование π -связи. $m = N - k = 6 - 3 - 1 = 2e = 1 \text{ э.п.}$ Формула иона AX_3E_1 – тетраэдр.

В сульфат-ионе SO_4^{2-} образуется 4 σ -связи за счет электронов:

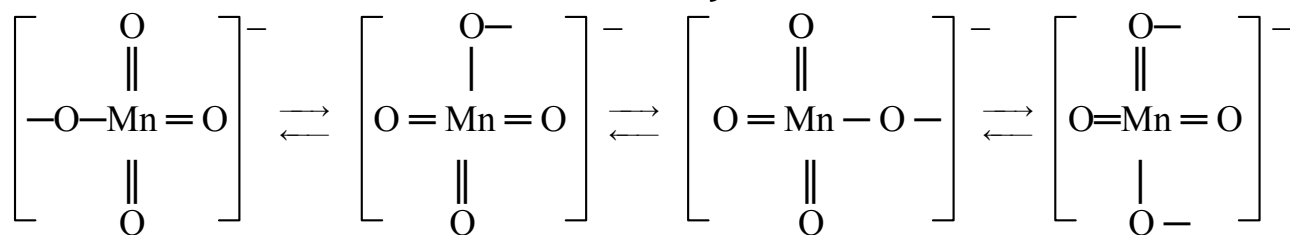
$$\left. \begin{array}{l} \text{от S } \dots 3s^2p^4 \quad 6e - 2e = 4e \\ \text{от 4-х атомов O} \quad 4e \end{array} \right\} = 8e = 4 \text{ э. п. } (n = 4)$$



На образование двух π -связей от атома серы идет 2e, т.е. неподеленных электронных пар нет ($m = 0$). Таким образом, формула иона AX_4E_0 – тетраэдр.

Ион MnO_4^- характеризуется образованием четырех σ -связей:

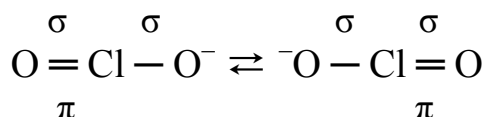
$$\left. \begin{array}{l} \text{от Mn } \dots 3d^54s^2 \quad 7e - 3e = 4e \\ \text{от четырех атомов кислорода} \quad 4e \end{array} \right\} = 8e = 4 \text{ э. п. } (n = 4)$$



Три электрона марганца идут на образование трех π -связей, четыре \bar{e} – на образование четырех σ -связей, поэтому $m = 7 - 3 - 4 = 0$, т.е. свободных электронных пар нет. Структура MnO_4^- – тетраэдр.

Пример 10. Определить структуру иона ClO_2^- .

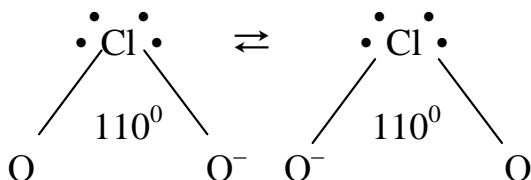
Решение. Запишем общую формулу AX_mE_n и изобразим ион ClO_2^- :



σ – связь образуют :

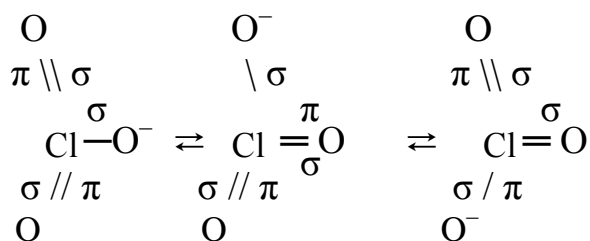
$$\left. \begin{array}{l} \text{от двух атомов кислорода} - 2e \\ \text{от атома хлора} - 2e \end{array} \right\} = 4e = 2 \text{ э. п. } (n = 2)$$

На образование π -связи с атомом кислорода у хлора идет 1 электрон. Поэтому у атома хлора остается $(7 - 3) = 4e$, т.е. 2 неподеленные электронные пары (э.п), которые отталкивают электроны атомов кислорода ($n = 2$). Молекула AX_2E_2 ($n = 2$; $m = 2$) имеет угловое строение.



Пример 11. Какова структура иона ClO_3^- ?

Решение. В ионе ClO_3^- образуются 3 σ -связи. Запишем строение иона:



Определим n и m в формуле AX_nE_m :

$$\left. \begin{array}{l} \text{от Cl } \dots 3s^2p^5 \dots 7e - 4e = 3e \\ \text{от 3-х атомов O } \dots 3e \end{array} \right\} = 6e = 3 \text{ э. п. } (n = 3)$$

Для двух π -связей хлор отдает из 4 оставшихся 2 электрона, т.е.

$m = 1$ э.п. $(\frac{4-2}{2})$. Следовательно, формула иона запишется в виде

AX_3E . Структура иона – тригональная пирамида, в которой четвертую вершину занимает неподеленная пара атома хлора.

Пример 12. Построить энергетическую диаграмму трехатомной молекулы BeH_2 .

Решение. Энергетическая диаграмма уровней молекулы BeH_2 приведена на рис. 23.5. В соответствии с большей электроотрицательностью водорода его орбитали в схеме расположены ниже орбиталей бериллия. Четыре валентных электрона невозбужденной молекулы BeH_2 (два электрона от атома бериллия и два от двух атомов водорода) располагаются на σ_s - и σ_z -орбиталях, что описывается электронной конфигурацией $(\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2$.

Таким образом, химическая связь в молекуле BeH_2 осуществляется за счет двух электронных пар в трехцентровых σ_s - и σ_z -орбиталях. Каждая из двух электронных пар в равной степени принадлежит обоим атомам водорода. Поэтому можно считать порядок связи $\text{Be}-\text{H}$ равным 1 и строение этой молекулы выразить структурной формулой $\text{H}-\text{Be}-\text{H}$, которая показывает, что связи $\text{Be}-\text{H}$ равноценны.

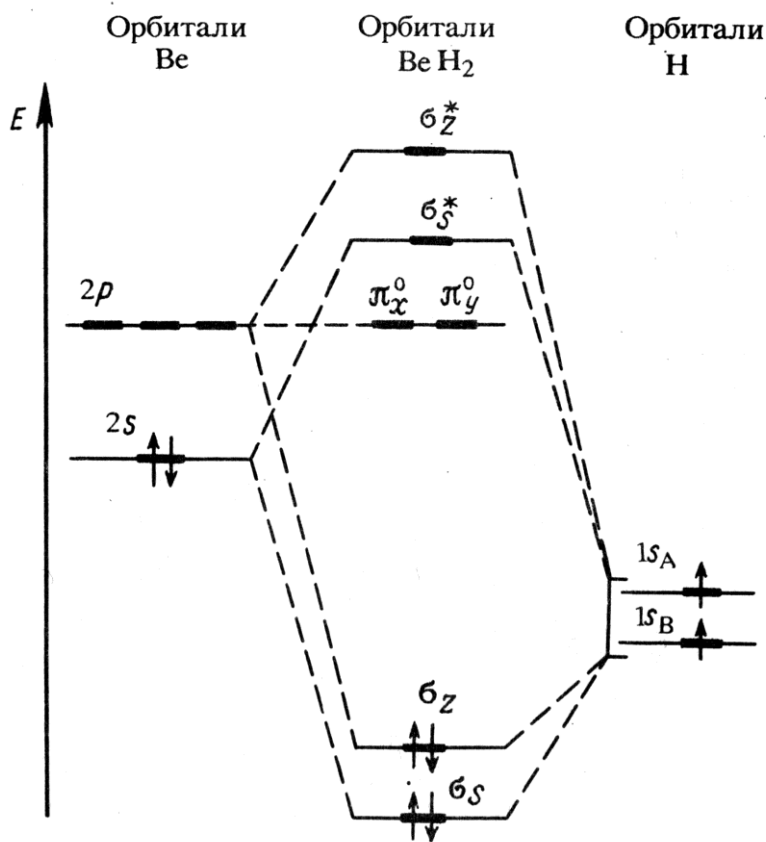
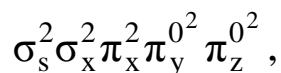


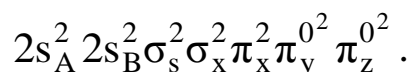
Рис. 23.5. Энергетическая диаграмма орбиталей трехатомной молекулы без π -связывания на примере BeH_2

Пример 13. Построить энергетическую диаграмму трехатомной молекулы CO_2 .

Решение. Приближенная энергетическая диаграмма молекулы CO_2 приведена на рис. 23.6. Распределение валентных электронов (четыре – атома углерода и восемь – двух атомов кислорода) по орбиталям молекулы CO_2 соответствует электронной конфигурации:



а с учетом $2s$ -электронов двух атомов кислорода:



Четыре пары электронов приходятся на четыре трехцентровые связывающие орбитали, то есть на каждый из атомов кислорода приходится по две пары связывающих электронов. Таким образом, можно считать, что порядок связи между атомами кислорода и углерода в молекуле CO_2 равен 2. Это можно отразить структурной формулой $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

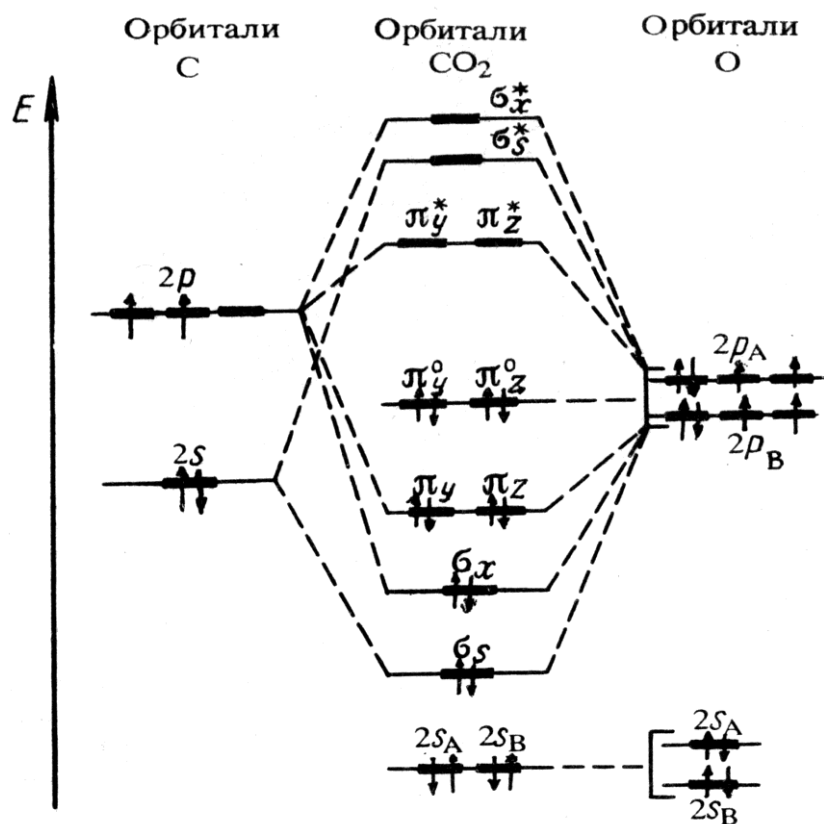


Рис. 23.6. Энергетическая диаграмма линейной трехатомной молекулы с π -связыванием на примере CO_2

Пример 14. Построить энергетическую диаграмму молекулы CH_4 .

Решение. В образовании орбиталей молекулы CH_4 принимают участие $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали атома углерода и $1s$ -орбитали четырех атомов водорода. Образуются σ_s и σ_s^* -МО, σ_p (σ_x , σ_y , σ_z) и σ_p^* (σ_x^* , σ_y^* , σ_z^*)-МО.

Энергетическая диаграмма орбиталей молекулы метана приведена на рис. 23.7. Невозбужденная молекула CH_4 имеет два связывающих и два разрыхляющих энергетических уровня. Распределение восьми валентных электронов молекулы метана (четыре атома С и четыре от атомов Н) соответствует электронной конфигурации $\sigma_s^2 \sigma_x^2 \sigma_y^2 \sigma_z^2$.

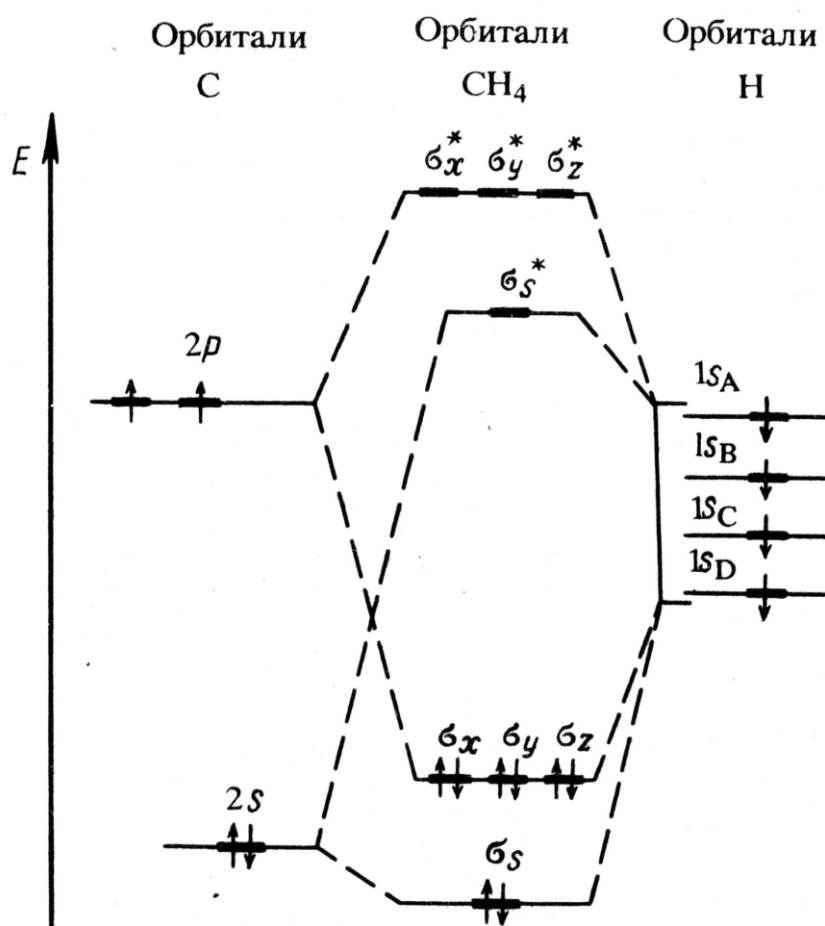
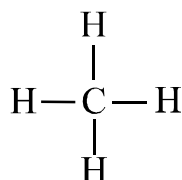


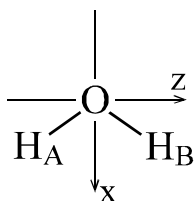
Рис. 23.7. Энергетическая диаграмма орбиталей тетраэдрической молекулы без π -связывания на примере CH_4

Каждая из молекулярных орбиталей охватывает все атомы молекулы, и поэтому по характеру распределения электронной плотности все четыре атома водорода равноценны. Это отвечает наличию четырех равноценных связей С-Н, что можно выразить структурной формулой:



Пример 15. Построить энергетическую диаграмму угловой молекулы H_2O .

Решение. Молекула воды имеет угловую структуру. Взаимное расположение атомов водорода и кислорода в молекуле воды можно представить схемой:



Молекулярные орбитали H_2O образуются за счет $2s$ - и $2p$ -орбиталей атомов кислорода и $1s$ -орбиталей двух атомов водорода.

Комбинация исходных четырех атомных орбиталей кислорода и двух орбиталей атомов водорода приводит к образованию двух связывающих (σ_s и σ_z), двух несвязывающих (σ_x^0 и π_y^0) и двух разрыхляющих (σ_s^* и σ_z^*) молекулярных орбиталей (рис. 23.8).

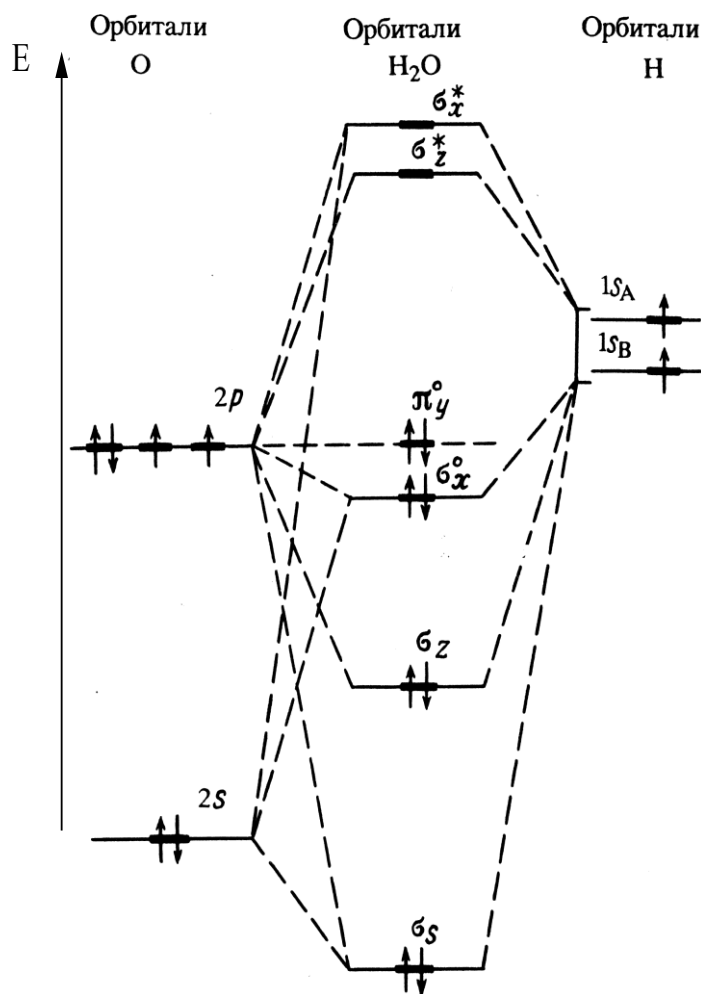
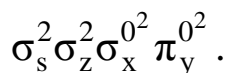


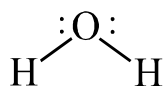
Рис. 23.8. Энергетическая диаграмма орбиталей угловой молекулы без π -связывания на примере H_2O

Восемь валентных электронов (шесть атома O и два атома H) распределяются по двум связывающим и двум несвязывающим орбиталям:



Две разрыхляющие орбитали свободны.

В молекуле воды две σ -связывающие электронные пары, что можно отразить структурной формулой, в которой атом кислорода связан двумя σ -связями с атомами водорода:



24. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения (КС) – соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные частицы (комплексные ионы), состоящие из центрального атома и окружающих его молекул или ионов. Комплексные ионы сохраняются при переходе в расплавленное состояние или в раствор.

Теория Вернера позволяет объяснить образование КС из валентно насыщенных простых молекул. Атомы способны проявлять дополнительную (*координационную*) валентность.

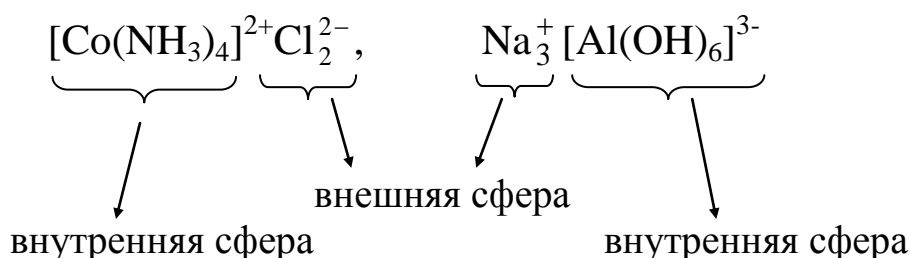
В каждом *комплексном ионе* имеется *центральный атом*, или комплексообразователь (КО), вокруг которого располагаются координированные им молекулы и ионы. КО – ионы металлов d- и f-элементов, неметаллов p-элементов.

Координационное число определяется числом вакантных атомных орбиталей у иона комплексообразователя.

Лиганды – это ионы и молекулы, координирующиеся вокруг центрального атома (например, галогенид-ионы, OH^- , H_2O , NH_3 , SO_4^{2-} и др.).

Внутренняя сфера (комплексный ион) – центральный атом и лиганды. Выделяется квадратными скобками $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

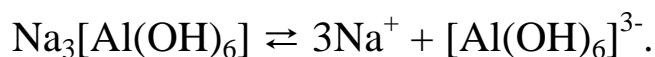
Электролиты имеют *внешнюю сферу*, заряд которой противоположен по знаку и равен по модулю заряду комплексного иона (внутренней сферы):



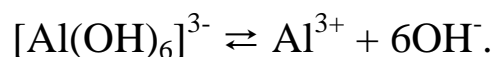
Химическая связь между лигандами и ионом-комплексообразователем частично или полностью ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму; между комплексным ионом и внешней сферой – ионная.

Диссоциируют комплексы анионного и катионного типа, являющиеся электролитами. К неэлектролитам относятся нейтральные комплексы, не имеющие внешней сферы, например, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Первичная диссоциация – распад на внешнюю сферу и комплексный ион:



Вторичная диссоциация – распад комплексного иона на центральный атом и лиганды:



Константа нестойкости характеризует устойчивость комплексных ионов. Для $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$:

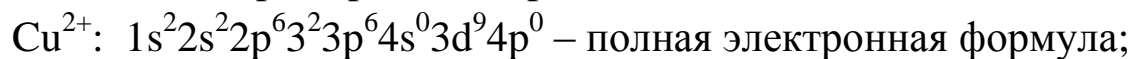
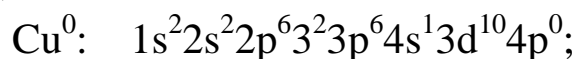
$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^6}{[[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}]}.$$

Константа нестойкости противоположна константе устойчивости K_{y} :

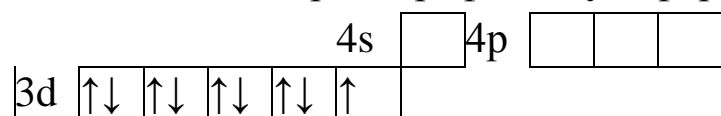
$$K_{\text{H}} = \frac{1}{K_{\text{y}}}. \quad (24.1)$$

Пример 1. На основе электронной формулы иона Cu^{2+} определить координационное число (лиганды – NH_3) и строение комплексного иона. Парамагнитными или диамагнитными свойствами обладает ион?

Решение. Запишем электронную формулу нейтрального атома меди Cu^0 и иона Cu^{2+} :



Составим электронографическую формулу иона Cu^{2+} :



Координационное число определяется числом свободных (4s+4p)-орбиталей (КЧ = 4), т.е. комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Гибридизацией одной 4s- и трех 4p-орбиталей получается четыре гибридных орбитали, т.е. sp^3 -гибридизации соответствует тетраэдрическая структура комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Наличие неспаренного электрона на 3d-орбитали Cu^{2+} свидетельствует о парамагнитных свойствах иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Пример 2. Определить заряды комплексного иона и комплексообразователя, координационное число, назвать следующие комплексные соединения:

1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; 3) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Решение. 1. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightleftharpoons 3\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Заряд комплексного иона (-3):

а) заряд комплексообразователя можно определить исходя как из комплексного соединения, так и из комплексного иона:

– сумма зарядов частиц в молекуле равна нулю, следовательно,
 $3(+1) + x + 6(-1) = 0$; $x = +3$; заряд железа составляет (+3);

– сумма зарядов частиц в комплексном ионе равна заряду иона, следовательно,

$x + 6(-1) = 0$; $x = +3$; заряд железа составляет (+3);

б) координационное число равно числу лигандов, КЧ = 6;

в) название анионного комплексного иона соединения – гексацианоферрат (III) калия.

2. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{Cl}^-$:

а) заряд комплексообразователя равен

$x + 4 \cdot 0 + 2(-1) = 0$; $x = +2$;

б) координационное число Cu^{2+} равно 4 (четыре лиганда NH_3);

в) название катионного комплекса – хлорид тетраамминмеди (II).

3. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ – нейтральный комплекс:

а) $x + 2(2(-1)) = 0$; $x = +2$;

б) координационное число КЧ = 4;

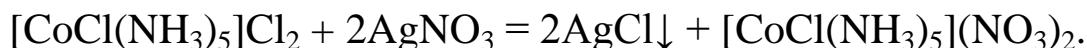
в) название нейтрального комплекса – дихлородиаминоплатина (II).

Пример 3. При действии нитрата серебра на раствор комплексного соединения общей формы $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ осаждается $2/3$ содержащегося в нем хлора. Приведите координационную формулу этого соединения.

Решение. Нитратом серебра осаждается $2/3$ атомов хлора, т.е. во внешней сфере комплексного соединения содержится два атома хлора из трех. Следовательно, формула соединения имеет вид:

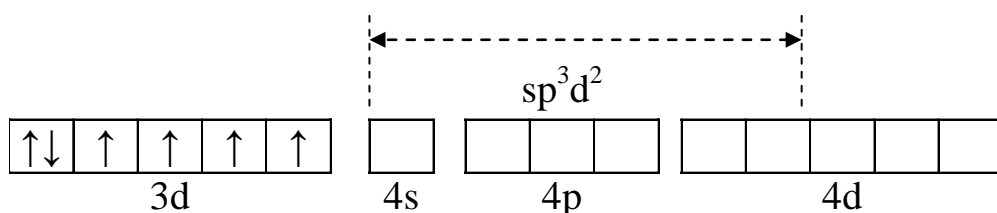


Реакция с AgNO_3 следующая:



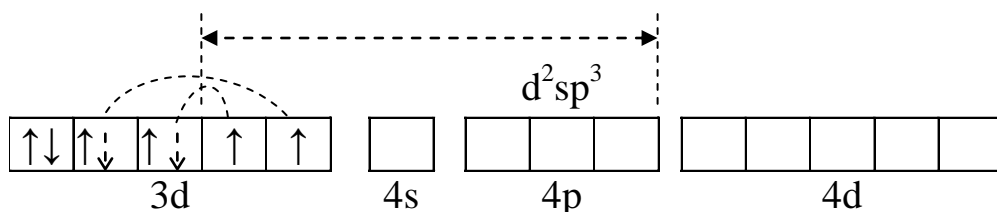
Пример 4. С помощью метода валентных связей определите тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома в комплексных ионах $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

Решение. В комплексном ионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ электронная конфигурация Co^{3+} : $[\text{Ar}]3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$. Для образования шести донорно-акцепторных σ -связей используется шесть вакантных атомных орбиталей Co^{3+} . Если комплексный ион – парамагнитный, то вакантными орбиталями будут 4s, 4p и две 4d-орбитали:



Таким образом, реализуется sp^3d^2 -гибридизация атомных орбиталей Co^{3+} . Так как участвуют в гибридизации d-орбитали внешнего энергетического уровня, комплекс называется «внешнеорбитальным». Комплексный ион имеет октаэдрическое строение.

В диамагнитном комплексном ионе $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ осуществляется иная схема образования вакантных гибридных орбиталей, участвующих в образовании шести донорно-акцепторных σ -связей Co^{3+} с ионами CN^- :



В этом случае в гибридизации участвуют не «внешние» 4d-орбитали, а «внутренние» 3d-орбитали. Комплекс $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ называется «внутреннеорбитальным». Комплексный ион имеет октаэдрическое строение.

25. ЭКВИВАЛЕНТ. МОЛЯРНАЯ МАССА ЭКВИВАЛЕНТА ВЕЩЕСТВА

Эквивалентом вещества $\text{Э}(\text{X})$ называется такая его реальная или условная частица, которая в кислотно-основных реакциях эквивалентна одному иону водорода, а в окислительно-восстановительных реакциях – одному электрону. Реальные частицы – это атомы, молекулы, ионы, электроны, радикалы и др. Условные частицы – это доля атомов, ионов молекул и др.

Фактор эквивалентности $f_{\text{Э}}(\text{X})$ – число, показывающее, какова доля реальной или условной частицы вещества (X), которая эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в ОВР. Фактор эквивалентности – величина безразмерная.

Эквивалент вещества (X) обозначают также формулой $\frac{1}{Z}\text{X}$. Например, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\frac{1}{5}\text{KClO}_3$.

$\frac{1}{Z}(\text{X}) = f_{\text{Э}}(\text{X})$ – фактор эквивалентности; $Z(\text{X})$ – число эквивалентности.

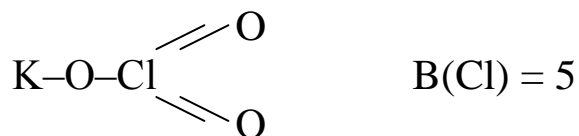
$$f_{\text{Э}}(\text{X}) \leq 1; \quad Z(\text{X}) \geq 1.$$

Молярная масса эквивалента элементов в соединении сложных веществ определяется произведением атомной, молярной массы на фактор эквивалентности:

$$M_{\text{Э}}\left(\frac{1}{Z}\text{X}\right) = M(\text{X}) \cdot f_{\text{Э}}(\text{X}).$$

Пример 1. Определите фактор эквивалентности, эквивалент и молярную массу эквивалента хлора в хлорате калия.

Решение. Изобразим структурную формулу хлората калия KClO_3 и определим валентность хлора:



Общая формула для определения фактора эквивалентности элемента в соединении:

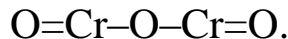
$$f_{\text{Э}}(\text{ЭЭ}) = \frac{1}{\text{B}(\text{Э})}; \quad f_{\text{Э}}(\text{Cl}) = \frac{1}{5}.$$

Эквивалент хлора $\text{Э}(\text{Cl}) = \frac{1}{5}$ атома Cl; молярная масса эквивалента

хлора $M\left(\frac{1}{5}\text{Cl}\right) = A(\text{Cl}) \cdot f_{\text{Э}}(\text{Cl}) = \frac{35,5}{5} = 7,1$ г/моль.

Пример 2. Определите фактор эквивалентности, эквивалент и молярную массу эквивалента оксида хрома (III) по его формуле.

Решение. Изобразим структурно-графическую формулу оксида хрома (III) (Cr_2O_3):



Фактор эквивалентности любого бинарного соединения $M_n\text{Э}_p$ равен:

$$f_{\text{Э}}(M_n\text{Э}_p) = \frac{1}{\text{B}(\text{M}) \cdot n(\text{M})} = \frac{1}{\text{B}(\text{Э}) \cdot p(\text{Э})},$$

где $\text{B}(\text{M})$, $\text{B}(\text{Э})$ – валентности первого и второго элементов в соединении $M_n\text{Э}_p$; $n(\text{M})$, $p(\text{Э})$ – число атомов элементов в соединении.

Таким образом, для оксида хрома (III):

$$f_{\text{Э}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{1}{\text{B}(\text{Cr}) \cdot 2} = \frac{1}{\text{B}(\text{O}) \cdot 3} = \frac{1}{6}.$$

Эквивалент Cr_2O_3 равен $\text{Э}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{1}{6}$ молекулы Cr_2O_3 .

Молярная масса эквивалента Cr_2O_3 составляет:

$$M_{\text{Э}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = f_{\text{Э}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{1}{6} \cdot 152 = 25,33 \text{ г/моль}.$$

Пример 3. Определите фактор эквивалентности, эквивалент и молярную массу эквивалента гидроксида кальция по его формуле.

Решение. Общая формула для определения фактора эквивалентности гидроксида $M(OH)_n$:

$$f_{\text{Э}}(M(OH)_n) = \frac{1}{n(OH^-)} = \frac{1}{V(M)},$$

где $n(OH^-)$ – число гидроксогрупп, т.е. кислотность гидроксида.

Фактор эквивалентности гидроксида кальция составляет $f_{\text{Э}}(Ca(OH)_2) = \frac{1}{2}$; эквивалент $\text{Э}(Ca(OH)_2) = \frac{1}{2}$ молекулы $Ca(OH)_2$; молярная масса эквивалента

$$M_{\text{Э}}(Ca(OH)_2) = f_{\text{Э}}(Ca(OH)_2) \cdot M(Ca(OH)_2) = \frac{1}{2} \cdot 74 = 37 \text{ г/моль.}$$

Пример 4. Определите фактор эквивалентности, эквивалент и молярную массу эквивалента серной кислоты по ее формуле.

Решение. Общая формула для определения фактора эквивалентности кислоты:

$$f_{\text{Э}}(\text{кисл}) = \frac{1}{n(H^+)},$$

где $n(H^+)$ – число атомов водорода, т.е. основность кислоты.

$$f_{\text{Э}}(H_2SO_4) = \frac{1}{2}; \quad \text{Э}(H_2SO_4) = \frac{1}{2} \text{ молекулы } H_2SO_4;$$

$$M_{\text{Э}}(H_2SO_4) = f_{\text{Э}}(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ г/моль.}$$

Пример 5. Определите фактор эквивалентности, эквивалент и молярную массу эквивалента соли Na_3PO_4 по ее формуле.

Решение. Фактор эквивалентности соли $K_t a A_n b$ определяется по формуле:

$$f_{\text{Э}}(\text{соли}) = \frac{1}{\sum(Z_{Kt})} = \frac{1}{\sum(Z_{An})},$$

где Z_{Kt} – суммарный заряд катионов; Z_{An} – суммарный заряд анионов.

$$Z_{Kt} = aKt^{b+}; \quad Z_{An} = bAn^{a-}.$$

Z_{Kt} в Na_3PO_4 равен: $(+1) \cdot 3 = +3$; $|Z_{\text{Kt}}| = 3$.

Z_{An} в Na_3PO_4 равен: $(-3) \cdot 1 = -3$; $|Z_{\text{An}}| = 3$.

$f_{\text{Э}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$; $\text{Э}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$ молекулы Na_3PO_4 .

$M_{\text{Э}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = f_{\text{Э}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3} \cdot 164 = 54,6$ г/моль.

Пример 6. Определите молярный объем эквивалента газов O_2 , O_3 , CO_2 .

Решение. Общая формула для определения фактора эквивалентности газа:

$$f_{\text{Э}}(\text{газа}) = \frac{1}{n_{\text{Э}} \cdot V_{\text{Э}}},$$

где $n_{\text{Э}}$ – число атомов элемента в газе; $V_{\text{Э}}$ – валентность элемента.

Следовательно, $f_{\text{Э}}(\text{O}_2) = \frac{1}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4}$;

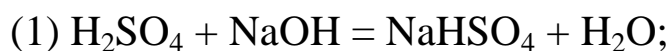
$V_{\text{Э}}(\text{O}_2) = f_{\text{Э}} \cdot V_{\text{м}} = \frac{1}{4} \cdot 22,4$ л/моль = 5,6 л/моль.

$f_{\text{Э}}(\text{O}_3) = \frac{1}{3 \cdot 2} = \frac{1}{6}$; $V_{\text{Э}}(\text{O}_3) = f_{\text{Э}} \cdot V_{\text{м}} = \frac{1}{6} \cdot 22,4$ л/моль = 3,7 л/моль.

$f_{\text{Э}}(\text{CO}_2) = \frac{1}{1 \cdot 4} = \frac{1}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4}$;

$V_{\text{Э}}(\text{CO}_2) = f_{\text{Э}} \cdot V_{\text{м}} = \frac{1}{4} \cdot 22,4$ л/моль = 5,6 л/моль.

Пример 7. Определите фактор эквивалентности, эквивалент и молярные массы эквивалента кислоты и гидроксида в реакциях:



Решение. В реакции (1), сравнивая формулы кислоты, гидроксида и соли, определяем число замещенных ионов водорода в кислоте $n(\text{H}^+)$ на ион натрия и число гидроксогрупп $n(\text{OH}^-)$, замещенных на кислотный остаток:

$$n(\text{H}^+) = 1; f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1} = 1; \text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ молекула } \text{H}_2\text{SO}_4;$$

$$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль.}$$

$$n(\text{OH}^-) = 1; f_{\text{Э}}(\text{NaOH}) = \frac{1}{1} = 1; \text{Э}(\text{NaOH}) = 1 \text{ молекула NaOH;}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{NaOH}) = 1 \cdot M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль.}$$

Во второй реакции:

$$n(\text{H}^+) = 2; f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}; \text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{ молекулы H}_2\text{SO}_4;$$

$$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль.}$$

$$n(\text{OH}^-) = 1; f_{\text{Э}}(\text{NaOH}) = \frac{1}{1} = 1; \text{Э}(\text{NaOH}) = 1 \text{ молекула NaOH;}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{NaOH}) = 1 \cdot M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль.}$$

25.1. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Закон эквивалентов (эквивалентности) для уравнений химических реакций:

$$n\left(\frac{1}{Z_1} X_1\right) = n\left(\frac{1}{Z_2} X_2\right) = \dots = n\left(\frac{1}{Z_i} X_i\right).$$

Все вещества реагируют в равных количествах вещества эквивалентов.

Следствие 1. Массы реагирующих веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ:

$$\frac{m(X_1)}{m(X_2)} = \frac{M\left(\frac{1}{Z_1} X_1\right)}{M\left(\frac{1}{Z_2} X_2\right)},$$

где $m(X_1)$, $m(X_2)$ – массы реагирующих веществ; $M\left(\frac{1}{Z_1} X_1\right)$,

$M\left(\frac{1}{Z_2} X_2\right)$ – молярные массы эквивалентов веществ X_1 и X_2 , г/моль.

Пример 1. При сгорании металла массой 5 г образуется 9,44 г оксида металла. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла.

Решение. Число эквивалентов металла равно числу эквивалентов кислорода:

$$n\left(\frac{1}{Z}\text{Me}\right) = n\left(\frac{1}{Z}\text{O}\right). \text{ Следовательно, } \frac{m(\text{Me})}{M\left(\frac{1}{Z}\text{Me}\right)} = \frac{m(\text{O})}{M\left(\frac{1}{Z}\text{O}\right)}.$$

$$M\left(\frac{1}{Z}\text{O}\right) = \frac{M(\text{O})}{V(\text{O})} = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{O}) = m(\text{MeO}) - m(\text{Me}) = 9,44 - 5 = 4,44 \text{ г};$$

$$M\left(\frac{1}{Z}\text{Me}\right) = \frac{m(\text{Me})M\left(\frac{1}{Z}\text{O}\right)}{m(\text{O})} = \frac{5 \cdot 8}{4,44} = 9 \text{ г/моль}.$$

Если одно из веществ – газ, то следствие 1 закона эквивалентов запишется в виде:

$$\frac{m(X_1)}{M\left(\frac{1}{Z_1}X_1\right)} = \frac{V(X_2)}{V_{\text{Э}}(X_2)},$$

где $m(X_1)$, $M\left(\frac{1}{Z_1}X_1\right)$ – масса и молярная масса эквивалента вещества X_1 ; $V(X_2)$, $V_{\text{Э}}(X_2)$ – объем и молярный объем эквивалента газообразного вещества X_2 .

Пример 2. Определите массу металла, вступившего в реакцию с кислотой, если при этом выделяется водород объемом 260 мл (нормальные условия), а $M\left(\frac{1}{Z}\text{Me}\right) = 9$ г/моль.

$$\text{Решение. } \frac{m(\text{Me})}{M\left(\frac{1}{Z}\text{Me}\right)} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{Э}}(\text{H}_2)}; V_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 22,4 \cdot \frac{1}{2} = 11,2 \text{ л/моль};$$

$$m(\text{Me}) = \frac{M\left(\frac{1}{Z}\text{Me}\right) \cdot V(\text{H}_2)}{V_{\text{Э}}(\text{H}_2)} = \frac{9 \cdot 0,26}{11,2} = 0,21 \text{ г}.$$

Следствие 2. Молярные концентрации эквивалентов реагирующих веществ обратно пропорциональны объемам их растворов:

$$\frac{C\left(\frac{1}{Z_1} X_1\right)}{C\left(\frac{1}{Z_2} X_2\right)} = \frac{V(X_2)}{V(X_1)},$$

где $C\left(\frac{1}{Z_1} X_1\right)$, $C\left(\frac{1}{Z_2} X_2\right)$ – молярные концентрации эквивалентов веществ X_1 и X_2 ; $V(X_1)$, $V(X_2)$ – объемы растворов веществ X_1 и X_2 .

Пример 3. Определите молярную концентрацию эквивалента раствора H_2SO_4 , если на нейтрализацию 24,50 мл потребовалось 23,00 мл раствора KOH с $C(KOH) = 0,15$ моль/л.

Решение. $C\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) \cdot V(H_2SO_4) = C(KOH) \cdot V(KOH)$.

Следовательно,

$$C\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) = \frac{C(KOH) \cdot V(KOH)}{V(H_2SO_4)} = \frac{0,15 \cdot 23,00}{24,50} = 0,1408 \text{ г/моль.}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица III

Взаимосвязь между физико-химическими величинами

Величина	Уравнение взаимосвязи
Значения некоторых констант	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹ ; $V_M = 22,4$ л/моль (н.у.); $m_u = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г; $R = 8,314$ Дж/К·моль; $\rho(\text{H}_2\text{O})_{\text{жидк}} = 1$ г/мл.
Масса (m)	$m = m_0 \cdot N$; $m = V \cdot \rho$; $m = v \cdot M$; $m = M \cdot \frac{V}{V_M}$; $m = M \cdot \frac{N}{N_A}$.
Количество вещества (v)	$v = \frac{m}{M}$; $v = \frac{V}{V_M}$; $v = \frac{N}{N_A}$; $v = \frac{pV}{RT}$.
Объем (V)	$V = \frac{m}{\rho}$; $V = v \cdot V_M$; $V = V_M \cdot \frac{m}{M}$; $V = V_M \cdot \frac{N}{N_A}$; $V = v \cdot \frac{RT}{p}$.
Плотность (ρ)	$\rho = \frac{M}{V_m}$ (для газа); $\rho = \frac{m_p}{V_p}$ (для жидких растворов); $\rho = M \cdot \frac{p}{RT}$.
Число структурных единиц (N)	$N = \frac{m}{m_0}$; $N = v \cdot N_A$; $N = N_A \cdot \frac{m}{M}$; $N = N_A \cdot \frac{V}{V_M}$.
Масса атома или молекулы (m ₀)	$m_0 = \frac{m}{N}$; $m_0 = \frac{M}{N_A}$; $m_M = M_r \cdot m_u$; $m_a = A_r \cdot m_u$.
Молярная масса (M)	$M = \frac{m}{v}$; $M = V_M \cdot \rho$; $M = m_0 \cdot N_A$; $M = m_0 \cdot \frac{V_M}{V}$; $M = m_0 \cdot \frac{N_A}{N_0}$; $M = \frac{mRT}{pV}$.
Относительная молекулярная масса (M _r)	$M_r = \frac{m_0}{m_u}$; $M_r = 2 \cdot D_{\text{H}_2}$; $M_r = 29 \cdot D_{\text{возд}}$.
Относительная плотность (D)	$D = \frac{\rho_1}{\rho_2}$; $D = \frac{M_r(1)}{M_r(2)} = \frac{M(1)}{M(2)}$; $D_{\text{H}_2} = \frac{M}{2}$; $D_{\text{возд}} = \frac{M}{29}$.
Массовая доля вещества в растворе (ω)	$\omega = \frac{m_B}{m_P}$, $m_P = m_B + m(\text{H}_2\text{O})$; $\omega = \frac{m_B}{m_B + m(\text{H}_2\text{O})}$; $\omega = \frac{m_B}{V \cdot \rho}$.
Массовая доля элемента в веществе (ω)	$\omega = \frac{m_{\text{эл}}}{m_B}$, $m_{\text{эл}} = v \cdot M_{\text{эл}}$; $\omega = \frac{v \cdot M_{\text{эл}}}{M_B}$, $v = \frac{\omega \cdot M_B}{M_{\text{эл}}}$.
Объемная доля для газов (φ)	$\varphi = \frac{V_r}{V_{\text{см}}}$; $\varphi = \frac{v_r}{v_{\text{см}}}$; $M_{\text{см}} = M_1 \cdot \varphi_1 + M_2 \cdot \varphi_2$; $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$; $\varphi_1 = \frac{\omega_1 \cdot M_2 \cdot \varphi_2}{M_1 \cdot \omega_2}$; $\omega_1 = \frac{M_1 \cdot \varphi_1}{M_1 \cdot \varphi_1 + M_2 \cdot \varphi_2}$.

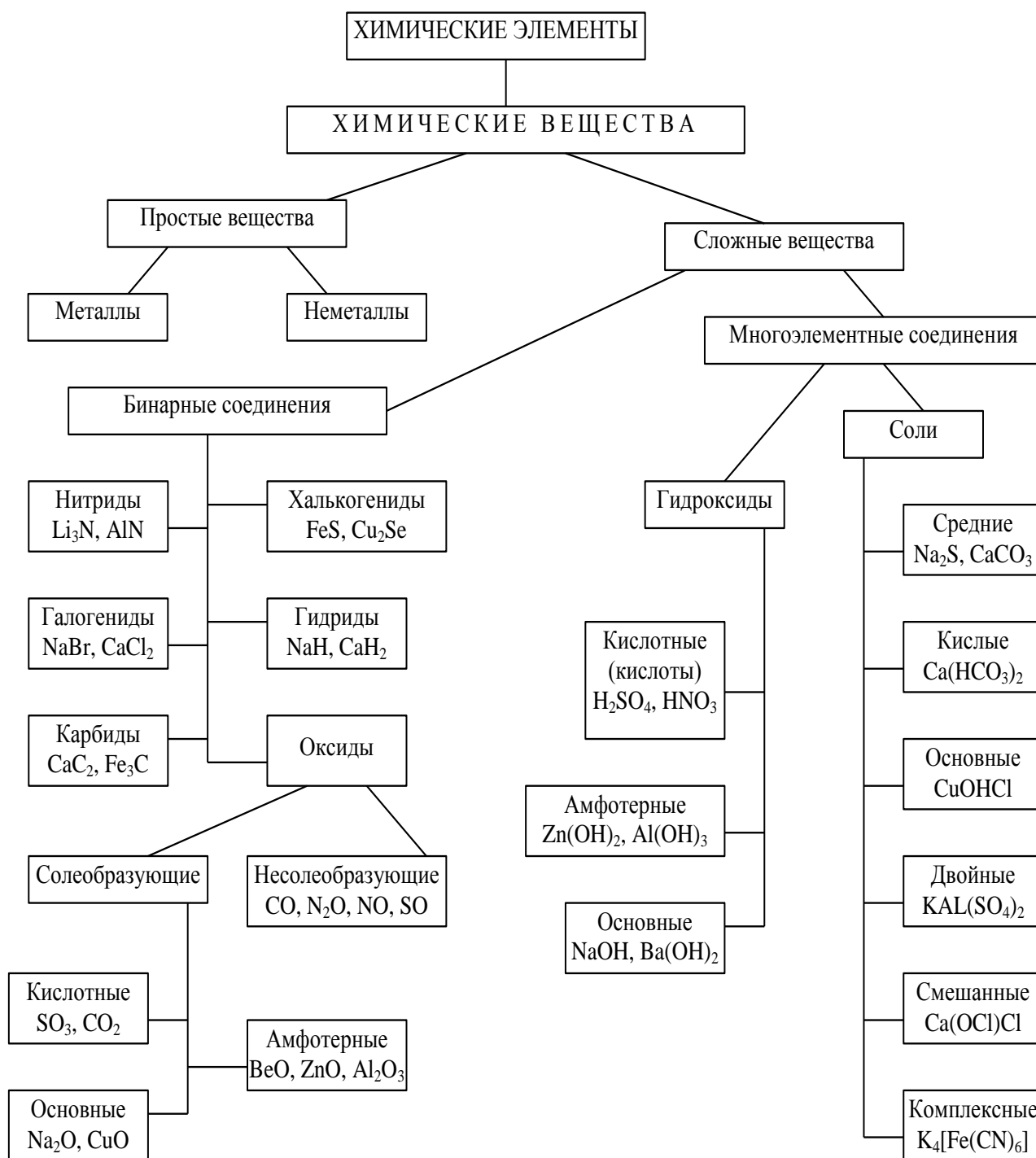
Величина	Уравнение взаимосвязи
Объединенный газовый закон	$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V}{T}; V = \frac{p_0 \cdot V_0 \cdot T}{p \cdot T_0}$ (индекс "0" – нормальные условия).
Степень электролитической диссоциации (α)	$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}}; \alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{дис}} + N_{\text{недис}}}; \alpha = \frac{v_{\text{дис}}}{v_{\text{общ}}}; \alpha = \frac{v_{\text{дис}}}{v_{\text{дис}} + v_{\text{недис}}}$.
Выход реакции (η)	$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}}; m_{\text{пр}} = m_{\text{теор}} \cdot \eta; m_{\text{теор}} = \frac{m_{\text{пр}}}{\eta}$.
Коэффициент растворимости (k), массовая доля насыщенного раствора (ω)	$k = \frac{m_{\text{в}}}{m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100; \omega = \frac{k}{k + 100}; \omega = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} + m(\text{H}_2\text{O})}; k = \frac{100 \cdot \omega}{1 - \omega}$.
Массовая доля примесей (ω)	$\omega_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{техн}}}; m_{\text{техн}} = m_{\text{чист}} + m_{\text{пр}}; m_{\text{техн}} = \frac{m_{\text{чист}}}{1 - \omega_{\text{пр}}}; m_{\text{техн}} = \frac{m_{\text{чист}}}{\omega_{\text{чист}}}$.

Таблица П2

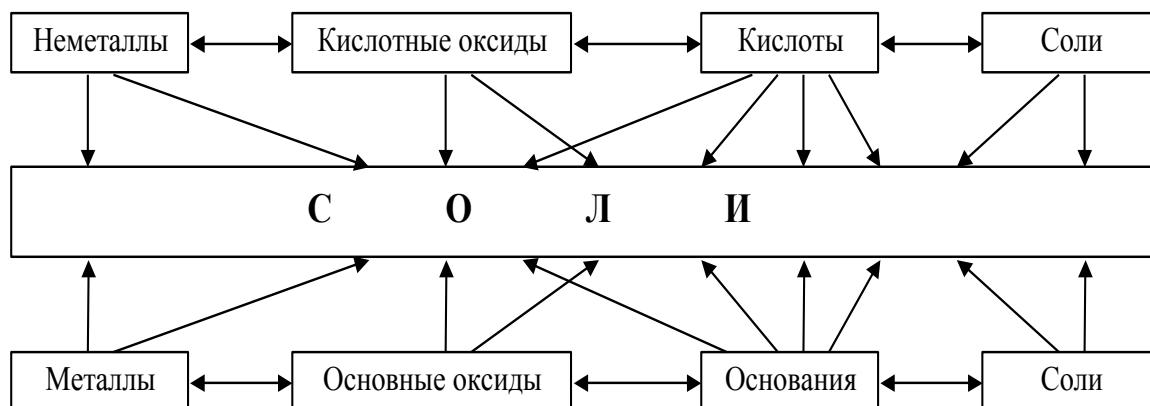
Относительные электроотрицательности элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 2,10									
2	Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10			Ne –
3	Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,10	S 2,60	Cl 2,83			He –
4	K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75
	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74			Kr –
5	Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35
	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21			Xe –
6	Cs 0,86	Ba 0,97	La*	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44
	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,67	At 1,90			Rn –
7	Fr 0,86	Ra 0,97	Ac**		* Лантаноиды: 1,08 – 1,14 ** Actиноиды: 1,00 – 1,20					

Классификация неорганических веществ



Генетическая связь между основными классами неорганических веществ



Растворимость кислот, оснований и солей в воде

Анионы	Катионы																	
	K ⁺	Na ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	H ⁺	
Г ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Н	Р	Р	Р	—	Н	Р	Р	—	Р	Сильные кислоты
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Слабые кислоты
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Н	Н	Р	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	—	Р	
F ⁻	Р	Р	М	Н	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р	—	М	Р	М	Р	
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	—	—	—	—	—	—	—	—	Р	
HCOO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р	
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Р	Слабые основания
S ²⁻	Р	Р	Р	М	Р	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Р	
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	Н	Н	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	—	Р	
OH ⁻	Р	Р	Р	М	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	H ₂ O	
	Сильные основания				Слабые основания													

Р
Растворимые

М
Мало-
растворимые

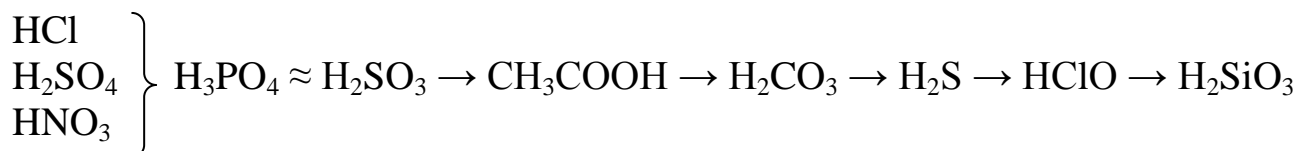
Н
Нераствори-
мые

—
Не существуют в водном
растворе

Отношение некоторых веществ к нагреванию (прокаливанию)

Вещество	Характер термического разложения
Карбонаты	<p>1. Не разлагаются при умеренном нагревании карбонаты щелочных металлов (кроме Li_2CO_3).</p> <p>2. Карбонаты остальных металлов \xrightarrow{t} оксид металла + $\text{CO}_2\uparrow$.</p> <p>3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} \text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$.</p>
Гидрокарбонаты	<p>1. Гидрокарбонаты металлов \xrightarrow{t} карбонат металла + $\text{CO}_2\uparrow$ + $\text{H}_2\text{O}\uparrow$: $\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$.</p> <p>2. $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \xrightarrow{t} \text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$.</p>
Нитраты	<p>1. Металл в электрохимическом ряду расположен до Mg \xrightarrow{t} нитрит металла + $\text{O}_2\uparrow$: $2\text{KNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$</p> <p>2. Mg – Cu \xrightarrow{t} оксид металла + $\text{NO}_2\uparrow$ + $\text{O}_2\uparrow$: $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ $4\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{t} 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2\uparrow + 3\text{O}_2\uparrow$.</p> <p>3. За медью \xrightarrow{t} металл + $\text{NO}_2\uparrow$ + $\text{O}_2\uparrow$: $2\text{AgNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$.</p> <p>4. $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t} \text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.</p>
Основания	<p>1. Термохимически устойчивы гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.</p> <p>2. Гидроксиды остальных металлов \xrightarrow{t} оксид металла + H_2O: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$.</p>

Химические свойства некоторых кислот



Кислота	Химические свойства
Соляная (HCl)	<p>1. Сильная кислота: окислитель за счет ионов H^+, реагирует с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений металлов до водорода:</p> $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow;$ $\text{Ag} + \text{HCl} \rightarrow$ <p>2. Взаимодействует со всеми основными (в том числе амфотерными) оксидами, со всеми основаниями, солями более слабых кислот, аммиаком и его водными растворами:</p> $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O};$ $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O};$ $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl};$ $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow;$ $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow.$
Соляная (HCl)	<p>Специфическая реакция: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$.</p> <p>3. За счет хлорид-иона Cl^- является восстановителем:</p> $4\text{HCl} + \text{MnO}_2 \xrightarrow{t} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O};$ $16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{MnCl}_2 + 6\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}.$
Разбавленная серная кислота (H_2SO_4), $\omega \leq 20\%$	<p>1. По свойствам подобна соляной: сильная, окислитель за счет ионов H^+, реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода:</p> $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow.$ <p>2. Взаимодействует со всеми основными и амфотерными оксидами, со всеми основаниями, солями более слабых кислот, аммиаком и его водным раствором:</p> $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O};$ $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O};$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4;$ $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4;$ $2\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 \uparrow.$ <p>Специфические реакции:</p> $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl};$ $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl}.$

Кислота	Химические свойства
Концентрированная серная кислота (H ₂ SO ₄), ω ≥ 93%	<p>1. Сильный окислитель за счет ионов SO₄²⁻. Специфически реагирует с металлами:</p> <p>а) при обычных условиях не реагирует с Fe, Al, Cr и некоторыми другими металлами; при нагревании:</p> $2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O};$ <p>б) с остальными металлами при обычных условиях реагирует с выделением SO₂:</p>
Концентрированная серная кислота (H ₂ SO ₄), ω ≥ 93%	<p>в) с цинком, магнием по мере разбавления глубина восстановления кислоты возрастает:</p> $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}, \quad \omega \geq 93\%;$ $3\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{ZnSO}_4 + \text{S} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}, \quad \omega \approx 50\%;$ $4\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}, \quad \omega \approx 30\%.$ <p>2. Как нелетучая и термически устойчивая вытесняет из твердых (кристаллических, сухих) нитратов и хлоридов HNO₃ и HCl:</p> $\text{KCl}(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t_1} \text{KHSO}_4 + \text{HCl} \uparrow;$ $2\text{KCl}(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t_2 > t_1} \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} \uparrow;$ $\text{NaNO}_3(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3 \uparrow.$
Разбавленная азотная кислота (HNO ₃), ω < 60%	<p>1. Сильная кислота, окислитель преимущественно за счет ионов NO₃⁻, обладает всеми типичными свойствами кислот (подобна соляной и разбавленной серной).</p> <p>2. Специфически реагирует с металлами:</p> <p>а) выделяется NO (Pb, Cu, Ag, Hg) или N₂O (N₂) (Zn, Mg, Ca):</p> $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O};$ <p>б) очень разбавленная HNO₃ может восстанавливаться до NH₃ или NH₄⁺ (Zn, Mg, Ca, Fe):</p> $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$
Концентрированная азотная кислота (HNO ₃), ω ≥ 60%	<p>1. Сильнейший окислитель. При обычных условиях не реагирует с Fe, Al, Cr и некоторыми другими металлами; при нагревании:</p> $\text{Fe} + 6\text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}.$ <p>2. Малоактивными металлами восстанавливается до NO₂ (бурый газ):</p> $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}.$ <p>3. Термически неустойчива: $4\text{HNO}_3 \xrightarrow{t} 4\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow.$</p>

Кислота	Химические свойства
Некоторые свойства других кислот	<p>1. H_3PO_4 вытесняет из нитратов серебра азотную кислоту, так как Ag_3PO_4 нерастворим в HNO_3(разб.):</p> $3\text{AgNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{HNO}_3.$ <p>2. По другим свойствам H_3PO_4 подобна соляной.</p> <p>3. Сероводородная кислота вытесняет из водного раствора CuSO_4 серную кислоту, так как CuS нерастворим в H_2SO_4(разб.):</p> $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4.$ <p>4. Кремниевая кислота легко разлагается при нагревании:</p> $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{t} \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2.$

Таблица П8

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований (25 °С)

Электролит	K
Азотистая кислота	$4 \cdot 10^{-4}$
Бензойная кислота	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Борная кислота	$5,8 \cdot 10^{-10}$ (K_1)
Бромноватистая кислота	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Кремниевая кислота	$2,2 \cdot 10^{-10}$ (K_1)
	$1,6 \cdot 10^{-12}$ (K_2)
Муравьиная кислота	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	$1,6 \cdot 10^{-2}$ (K_1)
	$6,3 \cdot 10^{-8}$ (K_2)
Сероводородная кислота	$6,0 \cdot 10^{-8}$ (K_1)
	$1,0 \cdot 10^{-14}$ (K_2)
Угольная кислота	$4,5 \cdot 10^{-7}$ (K_1)
	$4,7 \cdot 10^{-11}$ (K_2)
Уксусная кислота	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Хлорноватистая кислота	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Фосфорная кислота	$7,5 \cdot 10^{-3}$ (K_1)
	$6,3 \cdot 10^{-8}$ (K_2)
	$1,3 \cdot 10^{-12}$ (K_3)
Фтороводородная кислота	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Циановодородная кислота	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая кислота	$5,4 \cdot 10^{-2}$ (K_1)
	$5,4 \cdot 10^{-5}$ (K_2)
Аммония гидроксид	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Кальция гидроксид	$3,1 \cdot 10^{-2}$ (K_2)
Метиламин	$4,2 \cdot 10^{-4}$

**Произведения растворимости некоторых труднорастворимых
электролитов (25 °С)**

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$7,0 \cdot 10^{-13}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ CO ₃	$6,2 \cdot 10^{-12}$	CuCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-10}$
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	$2,0 \cdot 10^{-12}$	CuS	$8,5 \cdot 10^{-45}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Fe(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-14}$
AgI	$1,0 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-38}$
AgOH	$2,0 \cdot 10^{-8}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$
Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$	Hg ₂ Cl ₂	$2,0 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-49}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
AgCNS	$1,0 \cdot 10^{-12}$	MgCO ₃	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₄	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-11}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	MnS	$1,4 \cdot 10^{-15}$
As ₂ S ₃	$4,0 \cdot 10^{-29}$	PbBr ₂	$7,4 \cdot 10^{-6}$
BaCO ₃	$7,0 \cdot 10^{-9}$	PbCl ₂	$2,0 \cdot 10^{-5}$
BaCrO ₄	$2,0 \cdot 10^{-10}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ba(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-2}$	PbI ₂	$1,3 \cdot 10^{-8}$
BaSO ₄	$1,0 \cdot 10^{-10}$	PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$
CaCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-8}$	PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
CaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-2}$	SrCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	SrSO ₄	$3,8 \cdot 10^{-7}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CdS	$7,0 \cdot 10^{-27}$	Zn(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-17}$
CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$7,0 \cdot 10^{-26}$

**Значения стандартных энтальпий, энтропий, энергий Гиббса
образования веществ**

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹
Ag (к)	0	42,6	0
Ag ⁺ (р)	105,56	72,8	77,12
AgJ (к)	- 61,9	115,5	- 66,4
AgNO ₃ (к)	- 124,6	141,0	- 33,6
Ag ₂ O (к)	- 31,2	121,0	- 11,3
Al ₂ O ₃ (к)	- 1676,8	50,95	- 1583,3
B ₂ O ₃ (к)	- 1272,0	54,0	- 1193,0
HBO ₂ (к)	- 804,0	49,0	- 736,0
BaCO ₃ (к)	- 1217,1	113,0	1137,2
BaO (к)	- 553,9	70,5	- 525,4
BaSO ₄ (к)	- 1474,2	132,3	- 1363,2
BeO(к)	- 598	14,1	- 582,0
Br ₂ (ж)	0	152,2	0
Br ₂ (г)	- 30,9	245,5	3,1
HBr (г)	- 36,1	198,7	- 53,4
HBrO (р)	- 112,97	142,3	- 82,4
C (графит)	0	5,74	0
C (алмаз)	1,828	2,37	2,834
CH ₄ (г)	- 74,86	186,44	- 50,85
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,11
C ₂ H ₂ (г)	226,7	200,8	209,2
C ₂ H ₆ (г)	- 84,68	229,5	- 32,89
C ₆ H ₆ (ж)	49,0	172,8	124,5 –
C ₁₀ H ₈ (к)	66,70	167,40	201,25
C ₂ H ₅ OH (г)	- 234,4	282,1	- 167,9
C ₂ H ₅ OH (ж)	- 277,7	160,7	- 174,76
C ₂ H ₅ NO ₂ (ж)	148,08	–	–
CH ₃ COOH (ж)	- 487,0	159,8	- 392,4
CO (г)	- 110,6	197,7	- 137,2
CO(NH ₂) ₂ (к)	- 332,88	104,5	- 196,82
CO ₂ (г)	- 395,3	213,8	- 394,6
CS ₂ (ж)	89,12	151,33	–
CaCO ₃ (к)	- 1207,7	91,6	- 1129,6
CaO (к)	- 635	39,7	- 603,6
Ca(OH) ₂ (к)	- 986,8	83,4	- 899,2
CaSO ₄ ·2H ₂ O (к)	- 2023,98	194,3	- 1798,7
Ca ₃ N ₂ (к)	- 431,8	105	- 368,6
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Cl ⁻ (р)	- 167,2	56,6	- 131,4
HCl (г)	- 92,4	186,9	- 94,5

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж · моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж · моль ⁻¹
HCl (р)	- 166,9	56,5	- 131,2
HClO (р)	- 124,3	129	- 79,6
HClO ₄ (ж)	- 34,5	188,4	84,0
Cl ₂ O (г)	75,7	266,2	93
Cl ₂ O ₇ (ж)	251	-	-
CoCl ₂ (к)	- 310,2	109,7	- 267,5
CuO (к)	- 162,1	42,73	- 129,5
CuSO ₄ (к)	- 771,4	109,3	- 662,2
CuSO ₄ · 5H ₂ O (к)	- 2280,8	200,6	- 1881
Cr ₂ O ₃ (к)	- 1141,3	81,2	- 1059,7
F ₂ (г)	0	202,9	0
F ⁻ (р)	- 331,7	- 13,8	- 277,9
HF(г)	- 270,9	113,8	- 272,99
H ₂ F ₂ (г)	- 565,9	-	-
Fe (к)	0	27,2	0
Fe ₂ O ₃ (к)	- 822,7	87,5	- 740,8
Fe ₃ O ₄ (к)	- 1117,9	146,3	- 1014,8
FeO (к)	- 265,0	60,8	- 244,5
FeS (к)	- 101,0	60,0	- 101,0
FeS ₂ (к)	- 163,3	52,96	- 151,9
H ₂ (г)	0	130,7	0
H ⁺ (р)	0	0	- 0
H ₂ O (г)	- 241,98	188,9	- 228,8
H ₂ O (ж)	- 286,0'	70,0	- 237,4
H ₂ O ₂ (ж)	- 187,0	110,0	- 120,0
HgO (к)	- 90,0	70,0	- 58,0
I ₂ (к)	0	116,5	0
I ₂ (г)	62,3	260,7	19,2
I ⁻ (р)	- 55,23	-	-
HI (г)	26,57	206,48	1,78
KCl (к)	- 439,5	82,56	- 408,0
KClO ₃ (к)	- 391,2	142,97	- 289,9
KClO ₄ (к)	- 430,0	151,0	- 300,0
KOH (к)	- 425,8	79,32	- 380,2
KOH (р)	- 482,0	91,63	- 442,2
K ₂ CO ₃ (к)	- 1146,1	156,32	- 1059,8
KNO ₂ (к)	- 354,0	117,0	- 280,0
KNO ₃ (к)	- 495,0	133,0	- 395,0
LiOH (к)	- 487,2	42,8	- 442,2
LiOH (р)	- 508,7	-	-
Mg (к)	0	32,51	0
MgCO ₃ (к)	- 1113,0	65,7	- 1029,2
MgO (к)	- 601,8	26,9	- 569,6

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹
Mg(OH) ₂ (к)	- 924,7	63,14	- 833,7
MgSO ₄ (к)	- 1301,4	91,6	- 1158,7
MgSO ₄ ·7H ₂ O (к)	- 3384	-	- 2868
MnO (к)	- 385,0	60,0	- 363,0
MnO ₂ (к)	- 521,5	53,1	- 466,7
Mn ₂ O ₃ (к)	- 958,0	110,0	- 880,0
MoO ₃ (к)	- 745,2	77,74	- 668,1
NH ₃ (г)	- 46,19	192,6	- 16,7
NH ₄ ⁺ (р)	- 132,4	114,4	- 79,5
N ₂ H ₄ (ж)	50,53	121,4	149,3
NH ₂ OH (к)	- 114,2	-	-
NO (г)	90,37	210,62	86,71
NO ₂ (г)	33,84 ;	240,45	51,84,
N ₂ O ₄ (г)	9,66	304,3	98,28
N ₂ O ₄ (ж)	19,50	209,3	98,0
HNO ₂ (р)	- 119,2	152,7	- 55,6
HNO ₃ (ж)	- 174,3	155,7	- 80,9
Na (к)	0	51,45	0
NaH (к)	- 56,4	188,0	- 38
NaOH (к)	- 425,6	64,4	- 380,7
Na ₂ CO ₃ (к)	- 1137,5	136,4	- 1047,5
Na ₂ SO ₃ (к)	- 1090,0	146,0	- 1023,0
Na ₂ SO ₄ (к)	- 1012,0	345,0	- 953,0
Nb ₂ O ₅ (к)	- 1897,0	137,0	- 1764,0
NiO	- 239,7	37,9	- 211,6
O ₂ (г)	0	205,0	0
O ₃ (г)	- 142,3	238,8	- 162,7
P(бел.) (к)	0	41,1	0
P(кр.) (к)	- 17,6	22,8	- 12,3
P ₄ O ₆ (к)	- 1569,0	-	-
P ₄ O ₁₀ (к)	- 2984,0	228,8	- 2697,8
H ₃ PO ₄ (к)	- 1288,3	158,1	- 1142,6
Pb (к)	0	64,8	0
PbO (к)	- 219,4	66,2	- 186,2
S(ромб.)	0	31,9	0
S(монокл.)	0,38	32,6	0,188
H ₂ S (г)	- 20,17	193,2	33,0
H ₂ S (р)	-	108,8	- 27,9
SO ₂ (г)	- 297,2	248,2	- 300,41
SO ₃ (г)	- 376,2	256,4	- 370,0
SO ₃ (ж)	- 439,2	95,5	- 362,0
H ₂ SO ₄ (ж)	- 814,0	157,0	690,7
SiO ₂ (кварц)	- 911,6	41,9	- 857,2

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж · моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж · моль ⁻¹
SnO ₂ (к)	- 581,2	52	- 520,0
V ₂ O ₅ (к)	- 1573	130,96	- 1428,0
WO ₃ (к)	- 843	75,9	- 764,1
TiO ₂ (к)	- 943,5	50,2	- 888,2
ZnO (к)	- 351,0	44,0	- 321,0

Таблица П11

Электрохимический ряд напряжений металлов

Электродный процесс	ϕ° , В
$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,045
$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925
$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,924
$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,905
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714
$\text{La}^{3+} + 3\bar{e} = \text{La}$	-2,52
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Y}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Y}$	-2,37
$\text{Sc}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Sc}$	-2,08
$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be}$	-1,847
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,663
$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,630
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,179
$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cr}$	-0,913
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Ga}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Ga}$	-0,56
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,403
$\text{In}^{3+} + 3\bar{e} = \text{In}$	-0,33
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,037
$\text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\pm 0,000$

Электродный процесс	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	+0,520
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$	+0,788
$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{K}$	+0,850
$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,498
$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,188

Таблица III2

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
некоторых систем в водных растворах**

Окислительно-восстановительный процесс	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,06
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,60
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{CH}_3\text{CHO}$	-0,12
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,63
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,39
$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,40
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\bar{e} = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,30
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{CrO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,20
$\text{Cr}_2\text{O}_3^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	+2,87

Окислительно-восстановительный процесс	E°, В
$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF$	+3,06
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,77
$Fe(OH)_3 + e^- = Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,56
$FeS + 2e^- = Fe + S^{2-}$	-0,98
$2H^+(10^{-7} \text{ моль/л}) + 2e^- = H_2$	-0,41
$H_2 + 2e^- = 2H^-$	-2,25
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,83
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,54
$2HIO + 2H^+ + 2e^- = I_2 + 2H_2O$	+1,45
$HIO + H^+ + 2e^- = I^- + H_2O$	+0,99
$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- = HIO + 2H_2O$	+1,14
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2 + 6H_2O$	+1,19
$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- = I^- + 3H_2O$	+1,08
$2IO_3^- + 6H_2O + 10e^- = I_2 + 12OH^-$	+0,21
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	+0,26
$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	+1,51
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+2,26
$MnO_2 + 2H_2O + 2e^- = Mn(OH)_2 + 2OH^-$	-0,50
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,56
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+1,69
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	+0,6
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	+0,90
$NO_2^- + H_2O + e^- = NO + 2OH^-$	-0,46
$2HNO_2 + 6H^+ + 6e^- = N_2 + 4H_2O$	+1,44
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0,94
$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	+0,10
$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$	+0,80
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	+2,07
$O_3 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2OH^-$	+1,24
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,23
$O_2 + 4H^+(10^{-7} \text{ моль/л}) + 4e^- = 2H_2O$	+0,87
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0,40
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+0,68
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1,77
$P + 3H_2O + 3e^- = PH_3 + 3OH^-$	-0,89
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	-0,29

Окислительно-восстановительный процесс	E°, В
$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+}$	+1,8
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
$\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,50
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0,75
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,3
$\text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	-0,15

Активность металлов и их свойства

Восстановительная активность металлов уменьшается $\xrightarrow{\hspace{10em}}$																						
Me^0 Me^{n+}	Li Li ⁺	K K ⁺	Ca Ca ²⁺	Na Na ⁺	Mg Mg ²⁺	Al Al ³⁺	Ti Ti ²⁺	Mn Mn ²⁺	Cr Cr ²⁺	Zn Zn ²⁺	Fe Fe ²⁺	Co Co ²⁺	Ni Ni ²⁺	Sn Sn ²⁺	Pb Pb ²⁺	H H ⁺	Bi Bi ³⁺	Cu Cu ²⁺	Hg Hg ²⁺	Ag Ag ⁺	Pt Pt ²⁺	Au Au ³⁺
Окислительная активность металлов увеличивается $\xrightarrow{\hspace{10em}}$																						
Отношение к воде	Щелочные и щелочноземельные металлы и их оксиды взаимодействуют: $Me + H_2O \rightarrow$ щелочь + $H_2 \uparrow$; $MeO + H_2O \rightarrow$ щелочь					Металлы Оксиды металлов Гидроксиды металлов					При обычных условиях не растворяются в воде и с ней химически не реагируют. Алюминий реагирует с водой, будучи очищенным от оксидной пленки: $2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2 \uparrow$.											
Отношение к кислотам	Металлы, расположенные левее водорода: 1. Взаимодействуют почти со всеми кислотами, при этом выделяется водород: $Me^0 + H^+ \rightarrow Me^{n+} + H_2 \uparrow$; 2. При взаимодействии с HNO_3 и H_2SO_4 (конц.) водород не выделяется; 3. Al, Fe, Cr не взаимодействуют с H_2SO_4 (конц.) и HNO_3 (конц.) (пассивирование) при обычных условиях: $2Fe + 6H_2SO_4 \xrightarrow{t} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$.															Растворяются только в кислотах-окислителях (HNO_3 , H_2SO_4 (конц.)); водород при этом не выделяется.			Растворяются только в «царской водке» (смесь HCl и HNO_3).			
Взаимодействие с водными растворами солей	Не вытесняют другие металлы из водных растворов солей		Каждый левее стоящий металл вытесняет из водных растворов солей металл, стоящий правее: $Cu + FeSO_4 \nrightarrow$; $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$.																			
Процессы на катоде при электролизе водных растворов солей металлов	На катоде восстанавливаются молекулы воды: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ (выделяется водород, в катодном пространстве образуется щелочь). Ионы металлов Me^{n+} не восстанавливаются.					Одновременно происходят процессы восстановления ионов металла и молекул воды: $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$; $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$					На катоде восстанавливаются только ионы металлов: $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$. Катод покрывается слоем соответствующего металла.											
Способ получения	Металлы получают электролизом расплавов солей (обычно хлоридов). Al – электролизом Al_2O_3 в криолите.					Металлы получают: а) восстановлением из оксидов с помощью C, CO, H_2 , Al; б) обжигом сульфидов и последующим восстановлением оксидов; в) электролизом водных растворов или расплавов солей.																

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Врублевский А.И.* Задачи по химии с примерами решений. – Мн.: Юнипресс, 2002. – 400 с.
2. *Иванютина З.М., Колевич Т.А.* Экзамен по химии: решение задач. – Мн.: Тетрасистемс, 2002. – 143 с.
3. Химия. Пособие-репетитор / Под ред. А.С. Егорова. – Ростов-нД: Феникс, 2003. – 768 с.
4. *Резяпкин В.И.* 700 задач по химии с примерами решений. – Мн.: Юнипресс, 2002. – 272 с.
5. *Хомченко Г.П., Хомченко И.Г.* Сборник задач по химии для поступающих в вузы. – М.: Новая волна, 2003. – 278 с.
6. *Врублевский А.И.* 1000 задач по химии с цепочками превращений и контрольными тестами. – Мн.: Юнипресс, 2003. – 394 с.
7. *Егоров А.С.* Самоучитель по решению химических задач. – Ростов-нД: Феникс, 2001. – 350 с.
8. *Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А.* Сборник задач и упражнений по общей химии. – М.: Высш. школа, 1991. – 288 с.
9. *Гаркушин И.К., Афанасьев Ю.В., Лаврентьева О.В., Афанасьева О.Ю.* Химические элементы, простые вещества, неорганические соединения: классификация, номенклатура, свойства: Учеб. пособ. – Самара: СамГТУ, 1999. – 174 с.
10. *Гаркушин И.К., Лисов Н.И., Немков А.В.* Общая химия для технических вузов: Учеб. пособ. 2-е изд., перераб. и доп. – Самара: СамГТУ, 2003. – 404 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Условные обозначения, принятые в тексте	4
1. Элементы математики в химии. Международная система единиц (СИ)	5
1.1. Проценты	5
1.2. Отношения, пропорция, пропорциональность	6
1.3. Использование разности масс (объемов) в химической пропорции	9
1.4. Использование системы двух уравнений первой степени при решении расчетных химических задач	11
2. Единицы физических величин, применяемых в химических расчетах	12
3. Связь между физико-химическими величинами	14
3.1. Основные определения	14
3.2. Относительная плотность газов	27
3.3. Объединенный газовый закон	29
3.4. Закон сохранения массы веществ	30
4. Количественные расчеты состава смесей	30
4.1. Массовая доля	30
4.2. Объемная доля	32
5. Расчеты по химическим формулам. массовые и количественные отношения элементов в веществе	35
6. Определение химического элемента и формулы вещества	41
7. Расчеты по химическим уравнениям	53
8. Расчеты по уравнению химической реакции с избыточной массой (объемной) реагирующего вещества	64
9. Расчеты по уравнениям реакции с учетом примесей	69
10. Выход продукта реакции. Расчет потерь	73
11. Стехиометрические цепочки превращений	80
12. Растворы	84
12.1. Реакции в растворах	97
12.2. Образование солей различного состава и их смесей	102
12.3. Кристаллогидраты	113
12.4. Выпадение солей в осадок при охлаждении растворов	118
13. Электролитическая диссоциация	122
14. Коллигативные свойства растворов	125
14.1. Применение законов разбавленных растворов к электролитам	129
15. Гидролиз солей	138
16. Смесы	143
16.1. Кристаллические вещества и растворы	143
16.2. Реакции с участием газов	155
17. Термохимия	161
18. Скорость химической реакции. Химическое равновесие	166
18.1. Расчет скорости химической реакции	166
18.2. Температурный коэффициент скорости химической реакции	167

18.3. Закон действия масс	168
18.4. Химическое равновесие	173
19. Ряд стандартных электродных потенциалов	179
20. Электролиз	187
21. Окислительно-восстановительные реакции	195
22. Строение атома. Расчет некоторых свойств атомов.....	198
22.1. Энергия ионизации, ионные радиусы.....	212
23. Химическая связь	214
24. Комплексные соединения.....	231
25. Эквивалент. Молярная масса эквивалента вещества	235
25.1. Закон эквивалентов.....	239
Приложение	242
Библиографический список.....	259

Учебное издание

ЛАВРЕНТЬЕВА Ольга Владимировна
ГАРКУШИН Иван Кириллович
КОСТЫЛЕВА Ирина Борисовна
ШЕВЦОВА Людмила Александровна

**Самоучитель решения задач
по общей химии**

Редактор *Г.В. Загребина*
Компьютерная верстка *И.О. Миняева*
Выпускающий редактор *Н.В. Беганова*

Подписано в печать 10.02.11.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Усл. п. л. 15,11. Уч.-изд. л. 15,08.
Тираж 150 экз. Рег.№ 235/10.

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8