

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(СИБСТРИН)

Кафедра химии

ХИМИЯ

Контрольное задание и методические указания
по его выполнению
для студентов направления 270800.62 «Строительство»
заочной формы обучения

НОВОСИБИРСК 2014

Контрольное задание и методические указания по его выполнению разработаны канд. хим. наук, доцентом С.В. Сыроевым и канд. хим. наук, доцентом В.А. Шестаковым

Утверждено методической комиссией
факультета вечернего и заочного обучения
24 марта 2014 года

Рецензенты:

- Л.В. Яковкина, канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН);
- Т.М. Крутская, канд. хим. наук, доцент (НГАСУ (Сибстрин))

© Новосибирский государственный
архитектурно-строительный
университет (Сибстрин), 2014

СОДЕРЖАНИЕ

1. ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ	2
2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	5
Задачи	11
3. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	
3.1. Термохимические расчеты	13
Задачи	18
3.2. Направленность химических реакций.....	20
Задачи	22
4. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И РАВНОВЕСИЯ	
4.1. Скорость химических реакций.....	25
4.2. Химическое равновесие.....	26
Задачи	29
5. РАСТВОРЫ	
5.1. Способы выражения концентрации растворов.....	33
Задачи	36
5.2. Водные растворы электролитов.....	38
Задачи	42
5.3. Гидролиз солей.....	45
Задачи	47

1. ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

В процессе изучения курса общей химии студент должен выполнить контрольное задание. Варианты заданий приведены в табл. 1.

Ответы на контрольные вопросы должны быть четкими, не односложными, кратко мотивированными. Исключение составляют случаи, для которых по самому существу вопроса не нужна мотивировка, например, когда требуется написать формулу, составить уравнение реакции и т.п. При решении задач необходимо приводить весь ход решения, математические преобразования и единицы измерения полученных величин.

Контрольное задание должно быть аккуратно оформлено. Для замечаний надо оставить поля. Условия задач следует писать в том порядке, в каком они указаны в задании. Работа должна быть датирована и подписана студентом.

Контрольное задание отсылается в университет на рецензию.

Если контрольное задание не зачтено, нужно выполнить его второй раз с учетом замечаний рецензента и выслать на повторное рецензирование вместе с незачтенной работой.

Студент выполняет вариант контрольного задания, обозначенный двумя последними цифрами студенческого билета (шифра). Например, номер студенческого билета 403015, две последние цифры 15, им соответствует вариант контрольного задания 15.

Таблица 1

Варианты контрольных заданий

Вариант	Задачи							
	00	17	35	56	74	93	112	131
01	16	34	55	73	92	111	130	149
02	15	33	54	72	91	110	129	148
03	14	32	53	71	90	109	128	147
04	13	31	52	70	89	108	127	146
05	12	30	51	69	88	107	126	145
06	11	29	50	68	87	106	125	144
07	10	28	49	67	86	105	124	143

Продолжение табл. 1

Вариант	Задачи							
08	9	27	47	66	85	104	123	142
09	8	26	48	65	84	103	122	141
10	20	40	60	80	100	120	140	160
11	1	21	41	61	81	101	121	151
12	2	22	42	62	82	102	132	152
13	3	23	43	63	83	113	133	153
14	4	24	44	64	94	114	124	144
15	5	25	45	65	85	105	125	145
16	6	26	46	66	86	106	126	146
17	7	27	47	67	87	107	127	147
18	8	28	48	68	88	108	128	148
19	9	29	49	69	89	109	129	149
20	10	30	50	70	90	110	130	150
21	11	31	51	71	91	111	131	151
22	7	25	46	64	83	112	121	160
23	6	24	45	63	82	101	140	159
24	5	23	44	62	81	120	139	158
25	4	22	43	61	100	119	133	157
26	3	21	42	80	99	118	137	156
27	2	40	41	79	98	117	136	154
28	1	39	60	78	97	116	135	153
29	20	38	59	71	96	115	131	152
30	19	37	58	76	95	114	1333	151
31	8	36	57	75	94	113	134	150
32	10	35	43	67	88	111	125	146
33	11	37	44	68	89	112	126	147
34	12	38	45	69	90	113	127	148
35	13	39	46	70	91	114	128	149
36	14	40	47	71	92	115	129	150
37	15	27	48	72	93	116	130	145
38	16	28	49	73	94	117	131	152
39	17	29	50	74	95	118	132	152
40	18	30	51	75	96	119	134	157

Продолжение табл. 1

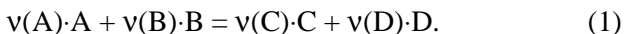
Вариант	Задачи							
	41	8	26	52	65	84	103	122
42	7	25	49	64	83	102	121	160
43	6	24	56	63	82	101	140	159
44	5	29	51	62	81	120	139	158
45	4	22	53	61	100	119	138	157
46	3	21	52	80	99	118	137	156
47	2	40	54	79	98	117	136	155
48	1	39	55	78	97	116	135	154
49	20	38	56	77	96	115	134	153
50	8	34	41	65	86	109	123	144
51	9	35	42	66	87	110	124	145
52	12	32	52	72	92	112	132	152
53	13	33	53	73	93	113	133	153
54	14	34	54	74	94	114	134	154
55	15	35	55	75	95	115	135	155
56	16	36	56	76	96	116	136	156
57	17	37	57	77	97	117	137	157
58	18	38	58	78	98	118	138	158
59	19	39	59	79	99	119	139	159
60	1	38	56	74	93	116	133	160
61	19	37	58	66	95	114	133	152
62	18	36	57	74	94	115	132	151
63	17	34	58	75	89	106	127	158
64	18	25	59	76	87	108	129	160
65	19	26	60	77	88	109	131	142
66	20	27	41	78	86	110	133	143
67	9	29	42	80	85	111	130	144
68	8	30	43	61	84	112	131	142
69	7	31	44	62	100	113	135	146
70	6	32	45	63	99	114	137	145
71	5	33	46	64	98	115	136	149
72	4	35	47	65	97	116	135	150
73	17	21	56	76	93	112	131	149

Окончание табл. 1

Вариант	Задачи							
74	16	34	55	73	92	111	130	148
75	15	33	54	72	97	110	129	147
76	14	32	53	71	90	109	128	155
77	13	31	52	70	89	108	127	145
78	12	30	51	69	88	107	126	144
79	11	29	60	68	87	106	125	148
80	10	28	50	67	86	105	124	142
81	9	27	49	66	85	104	123	141
82	9	26	48	65	84	103	122	160
83	17	35	56	74	93	112	131	149
84	16	34	55	73	92	111	130	148
85	15	33	54	72	91	110	129	147
86	14	32	53	71	90	109	128	146
87	13	31	52	70	89	108	125	145
88	12	30	51	69	88	107	126	144
89	11	29	60	68	87	106	125	143
90	10	28	50	67	86	105	124	142
91	9	27	49	66	85	104	123	141
92	8	26	48	69	84	103	122	160
93	3	36	48	65	94	117	133	151
94	2	37	49	64	93	118	132	153
95	1	38	50	63	92	119	121	157
96	15	39	43	62	90	107	122	148
97	16	40	52	61	91	106	123	149
98	17	30	53	62	89	105	124	151
99	11	33	57	69	84	103	126	158

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Химия – наука о **веществах (В)** и законах их превращений в ходе химических реакций. Запишем условную химическую реакцию в виде:



Основная качественная характеристика вещества – **формульная единица ФЕ(В)**. Это реально существующие частицы (атомы, молекулы, ионы), из которых состоит вещество. Количественными характеристиками вещества являются: количество вещества (n), масса (m), объем (V).

Количество вещества $n(\text{В})$, единица измерения – моль, это физическая величина прямо пропорциональная числу формульных единиц $N_{\text{ФЕ}}(\text{В})$, входящих во взятую порцию вещества:

$$n(\text{В}) = \frac{N_{\text{ФЕ}}(\text{В})}{N_{\text{А}}}, \quad (2)$$

где $N_{\text{А}} = 6,02 \cdot 10^{23}$, моль⁻¹ – число (постоянная) Авогадро. Столько формульных единиц содержит 1 моль любого вещества.

Молярная масса вещества $M(\text{В})$ – масса 1 моль ФЕ вещества; измеряется в г/моль:

$$M(\text{В}) = \frac{m(\text{В})}{n(\text{В})}. \quad (3)$$

Молярная масса вещества равна сумме молярных масс атомов, входящих в состав молекулы.

Молярный объем газа $V_{\text{м}}(\text{В})$, л/моль, – объем, который занимает 1 моль газа. При нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$) молярный объем любого газообразного вещества $V_{\text{м}}^0(\text{В}) = 22,4 \text{ л/моль}$.

Таким образом, количество вещества рассчитывается по формулам:

$$n(\text{В}) = \frac{m(\text{В})}{M(\text{В})},$$

$$n(\text{В}) = \frac{V^0(\text{В})}{22,4}.$$

Другой важной качественной характеристикой вещества является понятие *эквивалента*. **Эквивалент вещества $\text{Э}(\text{В})$** – условная частица, в Z раз меньшая, чем соответствующая формульная единица:

$$\text{Э}(\text{В}) = \frac{\text{ФЕ}(\text{В})}{Z(\text{В})},$$

где величина $Z(\text{В})$ – *эквивалентное число*.

Молярная масса вещества эквивалентов:

$$M_{\text{эк}}(\text{B}) = \frac{M(\text{B})}{Z(\text{B})}.$$

Количество вещества эквивалентов:

$$n_{\text{эк}} = \frac{m(\text{B})}{M_{\text{эк}}(\text{B})}. \quad (4)$$

Для газов при нормальных условиях (н.у.) **молярный объем вещества эквивалентов:**

$$V_{\text{эк}}^0(\text{B}) = \frac{22,4}{Z(\text{B})}. \quad (5)$$

Количество газообразного вещества эквивалентов:

$$n_{\text{эк}} = \frac{V^0(\text{B})}{V_{\text{эк}}^0(\text{B})}. \quad (6)$$

При протекании химической реакции (1) соблюдается **закон сохранения массы веществ:**

$$m(\text{A}) + m(\text{B}) = m(\text{C}) + m(\text{D}), \quad (7)$$

и закон эквивалентов:

$$\frac{V^0(\text{A})}{V_{\text{эк}}^0(\text{A})} = \frac{m(\text{B})}{M_{\text{эк}}(\text{B})} = \frac{m(\text{C})}{M_{\text{эк}}(\text{C})} = \frac{V^0(\text{D})}{V_{\text{эк}}^0(\text{D})}, \quad (8)$$

где $m(\text{B})$, $m(\text{C})$ – массы веществ, принимающих участие в реакции, г;

$M_{\text{эк}}(\text{B})$, $M_{\text{эк}}(\text{C})$ – молярные массы эквивалентов этих веществ, г/моль-эк;

$V^0(\text{A})$, $V^0(\text{D})$ – объемы газообразных веществ, принимающих участие в реакции, приведенные к н.у., л;

$V_{\text{эк}}^0(\text{A})$, $V_{\text{эк}}^0(\text{D})$ – молярные объемы эквивалентов газообразных веществ при н.у., л/моль-эк.

Значение $Z(\text{B}) \geq 1$ и определяется из уравнения химической реакции.

В окислительно-восстановительных процессах $Z(\text{B})$ равно числу электронов, которое принимает 1 формульная единица (молекула, атом, ион) окислителя или отдает 1 ФЕ восстановителя.

Пример 1. Определите $Z(\text{Na})$ и $Z(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в реакции взаимодействия натрия с серной кислотой: $2\text{Na} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2^{\uparrow}$

Решение. Составим электронные уравнения:

$\text{Na}^0 - e = \text{Na}^+$ $Z(\text{Na}) = 1$, т.к. 1 ФЭ(Na) отдает 1 электрон,

$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ $Z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$, т.к. 1 ФЭ(H_2SO_4) через 2H^+

принимает 2 электрона.

В реакциях обмена $Z(\text{B})$ кислот и оснований равно числу замещенных функциональных групп (H^+ -ионов у кислоты и OH^- -ионов у основания) в 1 ФЭ вещества.

Пример 2. Рассчитайте $Z(\text{H}_2\text{SO}_4)$ при взаимодействии серной кислоты с гидроксидом калия при образовании: а) сульфата калия; б) гидросульфата калия.

Решение. а) в реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $Z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$, т.к. при образовании сульфата калия в 1 ФЭ(H_2SO_4) замещены 2 иона водорода;

б) в реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $Z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, т.к. при образовании гидросульфата калия в 1 ФЭ(H_2SO_4) замещен 1 ион H^+ .

Для любой химической реакции соблюдается условие:

$$v(\text{A}) \cdot Z(\text{A}) = v(\text{B}) \cdot Z(\text{B}) = v(\text{C}) \cdot Z(\text{C}) = v(\text{D}) \cdot Z(\text{D}), \quad (9)$$

где v – стехиометрический коэффициент перед соответствующим веществом в уравнении реакции.

Это условие упрощает определение числа эквивалентности веществ в более сложных реакциях.

Пример 3. Определите число эквивалентности и рассчитайте молярную массу эквивалентов сульфата алюминия в реакции:



Решение. Запишем для реакции условие (9):

$$v(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot Z(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = v(\text{NaOH}) \cdot Z(\text{NaOH}).$$

Из уравнения реакции: $v(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1$, $v(\text{NaOH}) = 4$.

Поскольку $Z(\text{NaOH}) = 1$, то

$$Z(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{v(\text{NaOH}) \cdot Z(\text{NaOH})}{v(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)} = \frac{4 \cdot 1}{1} = 4.$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{Z(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)} = \frac{342}{4} = 85,5 \text{ г/моль}.$$

В отсутствии реакций эквивалентные числа принимают равными максимально возможным значениям и определяют следующим образом:

$$Z(\text{кислоты}) = N(\text{H}^+), Z(\text{основания}) = N(\text{OH}^-),$$

$$Z(\text{соли}) = N(\text{Me}) \cdot |\text{CO}(\text{Me})|, Z(\text{оксида}) = N(\text{O}) \cdot 2,$$

где $N(\text{H}^+)$ – число ионов H^+ в 1 ФЭ кислоты;

$N(\text{OH}^-)$ – число ионов OH^- в 1 ФЭ основания;

$N(\text{Me})$ – число ионов металла в 1 ФЭ соли;

$|\text{CO}(\text{Me})|$ – абсолютное значение степени окисления металла в соли;

$N(\text{O})$ – число атомов кислорода в оксиде.

Например:

$$Z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3, Z(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 3,$$

$$Z(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = N(\text{Al}) \cdot |\text{CO}(\text{Al})| = 2 \cdot 3 = 6,$$

$$Z(\text{P}_2\text{O}_5) = N(\text{O}) \cdot 2 = 5 \cdot 2 = 10.$$

Следует отметить, что у одноосновных кислот (HCl , HNO_3 и т.п.) и у однокислотных оснований (NaOH , KOH и т.п.) всегда $Z(\text{кислоты}) = 1$ и $Z(\text{основания}) = 1$.

Вычисления с помощью закона эквивалентов позволяют пользоваться лишь схемой химического процесса, т.е. указывать только начальные и конечные вещества.

Пример 4. При окислении 8,43 г металла образовалось 9,63 г оксида металла. Вычислите $M_{\text{эк}}(\text{Me})$ и $M_{\text{эк}}(\text{Me}_x\text{O}_y)$.

Решение. Запишем схему процесса: $x\text{Me} + \frac{y}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y$

и закон сохранения массы (7): $m(\text{Me}) + m(\text{O}_2) = m(\text{Me}_x\text{O}_y)$,

откуда $m(\text{O}_2) = 9,63 - 8,43 = 1,20$ г.

Из закона эквивалентов (8):

$$\frac{m(\text{Me})}{M_{\text{эк}}(\text{Me})} = \frac{m(\text{O}_2)}{M_{\text{эк}}(\text{O}_2)} \quad \text{и} \quad \frac{m(\text{Me}_x\text{O}_y)}{M_{\text{эк}}(\text{Me}_x\text{O}_y)} = \frac{m(\text{O}_2)}{M_{\text{эк}}(\text{O}_2)},$$

учитывая, что $M_{\text{эк}}(\text{O}_2) = 8$ г/моль-эк, находим:

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{O}_2)}{m(\text{O}_2)} = \frac{8,43 \cdot 8}{1,20} = 56,20 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}_x\text{O}_y) = \frac{M_{\text{эк}}(\text{O}_2) \cdot m(\text{Me}_x\text{O}_y)}{m(\text{O}_2)} = \frac{8 \cdot 9,63}{1,20} = 64,20 \text{ г/моль.}$$

Молярные массы эквивалентов элемента ($M_{\text{эк}}(\text{Э})$), кислорода ($M_{\text{эк}}(\text{O}_2)$) и оксида элемента ($M_{\text{эк}}(\text{Э}_x\text{O}_y)$) связаны соотношением:

$$M_{\text{эк}}(\text{Э}) + M_{\text{эк}}(\text{O}_2) = M_{\text{эк}}(\text{Э}_x\text{O}_y). \quad (10)$$

Молярная масса эквивалентов элемента связана с абсолютной величиной степени окисления элемента $|\text{CO}(\text{Э})|$ в соединении соотношением:

$$M_{\text{эк}}(\text{Э}) = \frac{M(\text{Э})}{|\text{CO}(\text{Э})|}, \quad (11)$$

где $M(\text{Э})$ – молярная масса элемента, численно равная относительной массе элемента, указанной в периодической таблице элементов Д.И. Менделеева, г/моль;

$\text{CO}(\text{Э})$ рассчитывается из условия электронейтральности соединения, которое для вещества типа $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ запишется следующим образом:

$$x \cdot \text{CO}(\text{A}) + y \cdot \text{CO}(\text{B}) + z \cdot \text{CO}(\text{C}) = 0. \quad (12)$$

В большинстве соединений $\text{CO}(\text{O}_2) = -2$, $\text{CO}(\text{H}) = +1$.

Следует запомнить:

$M_{\text{эк}}(\text{O}_2) = 8$ г/моль; $V_{\text{эк}}^0(\text{O}_2) = 5,6$ л/моль;

$M_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 1$ г/моль; $V_{\text{эк}}^0(\text{H}_2) = 11,2$ л/моль.

Молярную массу эквивалентов элемента можно определить по массовой доле элемента ($\omega(\text{Э})$) в химическом соединении исходя из того, что для химического соединения A_xB_y законы эквивалентов и сохранения массы соответственно запишутся следующим образом:

$$\frac{\omega(\text{A})}{M_{\text{эк}}(\text{A})} = \frac{\omega(\text{B})}{M_{\text{эк}}(\text{B})} \quad (13) \quad \text{и} \quad \omega(\text{A}) + \omega(\text{B}) = 100\%.$$

Пример 5. Вычислите $M(\text{Э})$ и $M_{\text{эк}}(\text{Э})$, зная, что массовая доля данного элемента в оксиде составляет $\omega(\text{Э}) = 46,74\%$ и на один его атом приходится два атома кислорода.

Решение. По условию задачи: $\omega(\text{O}) + \omega(\text{Э}) = 100\%$,
откуда $\omega(\text{O}) = 100 - 46,74 = 53,26\%$.

Из закона эквивалентов (8), (13):

$$\frac{\omega(\text{O})}{M_{\text{эк}}(\text{O})} = \frac{\omega(\text{Э})}{M_{\text{эк}}(\text{Э})} \quad \text{находим: } M_{\text{эк}}(\text{Э}) = \frac{8 \cdot 46,74}{53,26} = 7,02 \text{ г/моль.}$$

Из условия электронейтральности оксида (12):

$$x \cdot \text{CO}(\text{Э}) + y \cdot \text{CO}(\text{O}) = 0 \text{ и условия задачи } x = 1, y = 2.$$

Определяем

$$\text{CO}(\text{Э}) = -y \cdot \text{CO}(\text{O}) = -2 \cdot (-2) = 4.$$

$$\text{Отсюда } M(\text{Э}) = M_{\text{эк}}(\text{Э}) \cdot |\text{CO}(\text{Э})| = 7,02 \cdot 4 = 28,08 \text{ г/моль.}$$

ЗАДАЧИ

1. Неизвестный металл растворили в избытке соляной кислоты, в результате чего образовалась соль массой 2,72 г и выделился газ, объем которого составил 4,48 л (н.у.). Вычислить $M_{\text{эк}}(\text{Me})$ и определить металл.

2. При сгорании металла массой 10,0 г образовался оксид этого металла массой 18,88 г. Определить степень окисления металла в полученном оксиде.

3. Для осаждения всего хлора, содержавшегося в хлориде металла массой 0,666 г, израсходован нитрат серебра массой 1,088 г. Вычислить значение $M_{\text{эк}}(\text{Me})$ и определить металл.

4. Неизвестный металл массой 12,0 г соединяется с кислородом массой 4,8 г. Тот же металл массой 5 г соединяется с одним из галогенов массой 20 г. Определить химические формулы образующихся при этом оксида и галогенида.

5. В какой массе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержится такое же количество вещества эквивалентов, как в $\text{Al}(\text{OH})_3$ массой 312 г?

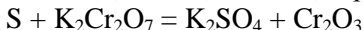
6. В результате взаимодействия оксида металла с серной кислотой образовались соль массой 3,92 г и вода массой 0,54 г. Определить массу нитрата металла, который можно получить из исходного оксида массой 5,00 г. $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{O}) = 9 \text{ г/моль}$.

7. Вычислите молярную массу эквивалентов гидроксида железа (III) в реакциях с соляной кислотой, при которых образуются: а) хлорид дигидроксожелеза; б) дихлорид гидроксожелеза; в) трихлорид железа.

8. Из хлорида неизвестного металла массой 18,34 г получен нитрат этого же металла массой 23,64 г. Определите металл.

9. Определите молярные массы эквивалентов олова в его оксидах, массовая доля кислорода в которых составляет 21,2% и 11,9%.

10. Определите $M_{\text{эк}}(\text{S})$ и $M_{\text{эк}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ в реакции



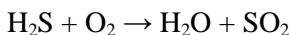
11. При реакции металла с водой образовалось 41 г гидроксида металла и выделилось 4,48 л водорода (н.у.). Вычислите $M_{\text{эк}}(\text{Me})$. Какой это металл?

12. Из оксида металла массой 1,68 г получается гидроксид этого металла массой 2,22 г. Вычислите $M_{\text{эк}}(\text{Me})$.

13. Неизвестный металл массой 11,20 г образует хлорид массой 24,75 г. Вычислить массу данного металла, необходимого для получения водорода объемом 22,4 л (н.у.).

14. Для нейтрализации 11,1 г гидроксида металла требуется 10,95 г соляной кислоты или 18,9 г неизвестной кислоты. Рассчитайте молярные массы эквивалентов гидроксида металла и неизвестной кислоты.

15. Схема процесса:



Определите $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S})$ и $V_{\text{эк}}^0(\text{H}_2\text{S})$.

16. Из иодида металла массой 1,50 г получается нитрат этого металла массой 0,85 г. Вычислите $M_{\text{эк}}(\text{Me})$.

17. При восстановлении водородом 6,78 г оксида металла образовалось 1,50 г воды. Рассчитайте молярные массы эквивалентов металла и его оксида. $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{O}) = 9$ г/моль.

18. В бромиде металла на атом металла приходится 3 атома брома, $M_{\text{эк}}(\text{Me}) = 18,62$ г/моль. Вычислите молярную массу эквивалентов бромида металла и молярную массу металла.

19. На восстановление оксида металла массой 7,09 г требуется водород объемом 2,24 л (н.у.). Вычислите молярные массы эквивалентов металла и оксида металла.

20. Металл, молярная масса эквивалента которого равна 27,9 г/моль-эк, вытеснил из раствора соляной кислоты водород объемом 700 мл (н.у.). Вычислить массу металла, вступившего в реакцию, и массу образовавшейся соли.

3. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика – раздел химии, который изучает энергетические эффекты химических реакций и позволяет предсказывать устойчивость веществ и их способность вступать в реакции.

3.1. Термохимические расчеты

Тепловым эффектом химической реакции или изменением энтальпии называется количество выделившейся или поглощенной теплоты в ходе химической реакции, проведенной при постоянном давлении. Величина энтальпии реакции ΔH_r^0 , кДж, относится к стандартным условиям ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$).

Если теплота выделяется в ходе реакции, то реакция называется **экзотермической** ($\Delta H_r^0 < 0$). Если теплота поглощается в ходе реакции, то реакция называется **эндотермической** ($\Delta H_r^0 > 0$).

Тепловой эффект реакции (ΔH_r^0) относится к тем количествам веществ ($\nu(B)$, моль), которые указаны в уравнении реакции. Если изменяется количество хотя бы одного из реагирующих веществ, то в соответствии с законом эквивалентов меняются количества остальных веществ и, следовательно, изменится количество теплоты. Оно рассчитывается по пропорции

$$\Delta H_x^0 = \frac{\nu(B)}{\nu(B)} \cdot \Delta H_r^0, \quad (14)$$

где ΔH_x^0 – тепловой эффект процесса, кДж, при участии в процессе $\nu(B)$ моль вещества В, отличных от указанных в реакции $\nu(B)$ моль.

Если известна масса ($m(B)$, г) или объем газообразного вещества ($V^0(B)$, л), то количество вещества рассчитывается следующим образом:

$$\nu(B) = \frac{m(B)}{M(B)}, \text{ моль}; \quad \nu(B) = \frac{V^0(B)}{V_x^0(B)} = \frac{V^0(B)}{22,4}, \text{ моль}. \quad (15)$$

В основе термохимических расчетов лежит **следствие закона Гесса**: тепловой эффект (энтальпия) реакции (ΔH_r^0) равен сумме энтальпий образования (ΔH_f^0) продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ.

Для **термохимического уравнения реакции (1)**, в котором указаны фазовые состояния участвующих в реакции веществ (г – газообразное, ж – жидкое, тв – твердое):

$$\begin{aligned} v(A) \cdot A_{(г)} + v(B) \cdot B_{(тв)} &= v(C) \cdot C_{(г)} + v(D) \cdot D_{(ж)}, \\ \Delta H_r^0 &= [v(C) \cdot \Delta H_f^0(C) + v(D) \cdot \Delta H_f^0(D)] - \\ &\quad - [v(A) \cdot \Delta H_f^0(A) + v(B) \cdot \Delta H_f^0(B)], \end{aligned} \quad (16)$$

где $\Delta H_f^0(A)$, $\Delta H_f^0(B)$, $\Delta H_f^0(C)$, $\Delta H_f^0(D)$ – стандартные энтальпии образования соответствующих веществ, кДж/моль; приводятся в справочниках термодинамических величин.

Стандартная энтальпия образования химического соединения – $\Delta H_f^0(B)$ – это стандартная энтальпия такой реакции, в которой 1 моль вещества (B) образуется из простых веществ, каждое из которых находится в термодинамически устойчивом состоянии. Стандартные энтальпии образования простых веществ в их устойчивом состоянии при стандартных условиях ($O_{2(г)}$, $H_{2(ж)}$, $Ca_{(тв)}$ и т.п.) приняты равными нулю.

Пример 6. Для реакции: $SO_{2(г)} + 2H_{2S(г)} = 3S_{(тв)} + 2H_2O_{(ж)}$
 $\Delta H_r = -234,5$ кДж. Рассчитайте $\Delta H_f^0(H_2S)$.

Решение. Учитывая, что $\Delta H_f^0(S) = 0$, запишем в соответствии с уравнением (16):

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= 2\Delta H_f^0(H_2O) - [\Delta H_f^0(SO_2) + 2\Delta H_f^0(H_2S)], \\ \text{откуда } \Delta H_f^0(H_2S) &= \frac{2\Delta H_f^0(H_2O) - \Delta H_f^0(SO_2) - \Delta H_r}{2} = \\ &= \frac{2(-285,8) - (-296,9) - (-234,5)}{2} = -20,1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 7. Вычислите тепловой эффект реакции разложения известняка: $CaCO_{3(тв)} = CO_{2(г)} + CaO_{(тв)}$, если известно, что при образовании 132,4 л CO_2 , измеренного при н.у., поглощается 1064,4 кДж теплоты.

Решение. Из уравнения реакции $v(\text{CO}_2) = 1$ моль.

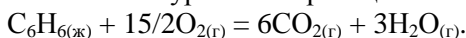
Используя (15), определяем $n(\text{CO}_2) = \frac{V^0(\text{CO}_2)}{22,4} = \frac{134,4}{22,4} = 6$ моль.

ΔH_r^0 определяем, используя уравнение (14):

$$\Delta H_r^0 = \frac{v(\text{CO}_2) \cdot \Delta H_x^0}{n(\text{CO}_2)} = \frac{1 \cdot 1064,4}{6} = 177,4 \text{ кДж.}$$

Пример 8. Какое количество теплоты выделится при сгорании 19,5 г бензола ($\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}$), если известны ΔH_f^0 (кДж/моль): $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}) = 49,0$; $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) = -241,88$; $\Delta H_f^0(\text{CO}_{2(\text{r})}) = -393,62$?

Решение. Составляем уравнение реакции:



Вычисляем: $\Delta H_r^0 = 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + 6\Delta H_f^0(\text{CO}_2) - \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_6) = 3(-241,88) + 6(-393,62) - 49 = -3136,3$ кДж.

Определяем количество сгоревшего бензола:

$$n(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_6)} = \frac{19,5}{78} = 0,25 \text{ моль.}$$

Определяем количество теплоты ΔH_x^0 по уравнению (14):

$$\Delta H_x^0 = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_6)}{v(\text{C}_6\text{H}_6)} \cdot \Delta H_r^0 = \frac{0,25 \cdot (-3136,36)}{1} = -784,09 \text{ кДж.}$$

При сгорании 19,5 г бензола выделилось 784,09 кДж теплоты.

Пример 9. При сгорании 112 л (н.у.) метана выделилось 4012,55 кДж теплоты. Вычислите $\Delta H_f^0(\text{CH}_4)$, если (кДж/моль): $\Delta H_f^0(\text{CO}_{2(\text{r})}) = -393,5$; $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) = -241,83$.

Решение. Уравнение реакции: $\text{CH}_{4(\text{r})} + 2\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$.

По условию задачи $\Delta H_x^0 = -4012,55$ кДж. Рассчитаем $n(\text{CH}_4)$:

$$n(\text{CH}_4) = \frac{V^0(\text{CH}_4)}{22,4} = \frac{112}{22,4} = 5 \text{ моль.}$$

Используя уравнение (14), с учетом $v(\text{CH}_4) = 1$ моль, получаем:

$$\Delta H_r^0 = \frac{v(\text{CH}_4)}{n(\text{CH}_4)} \cdot \Delta H_x^0 = \frac{1 \cdot (-4012,55)}{5} = -802,5 \text{ кДж.}$$

Из (16) $\Delta H_r^0 = [\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_f^0(\text{CH}_4)$ находим:
 $\Delta H_f^0(\text{CH}_4) = [\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_r^0 =$
 $= -393,5 + 2 \cdot (-241,8) - (-802,5) = -74,6 \text{ кДж/моль.}$

Необходимые при решении задач значения термодинамических величин приведены в табл. 2.

Таблица 2

Стандартные значения термодинамических величин

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль
$\text{Al}_{(\text{ТВ})}$	0	28,3	0
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$	-1675,0	50,9	-1576,0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{ТВ})}$	-3434,0	239,2	-
$\text{BaO}_{(\text{ТВ})}$	-556,6	70,3	-528,4
$\text{BaCO}_{3(\text{ТВ})}$	-1202,0	112,1	-1138,0
$\text{C}_{(\text{алмаз})}$	1,9	2,4	2,9
$\text{C}_{(\text{графит})}$	0	5,7	0
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-110,5	197,4	-137,3
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,5	213,6	-394,4
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$	226,3	200,8	209,2
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$	52,3	219,4	68,1
$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$	-103,1	269,3	23,5
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	-74,8	186,2	-50,8
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$	-84,7	229,5	-32,9
$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})}$	83,2	296,2	129,7
$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}$	49,0	173,2	124,5
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$	-238,7	126,7	-166,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	-227,6	160,7	-174,8
$\text{Ca}_{(\text{ТВ})}$	0	41,6	0
$\text{CaO}_{(\text{ТВ})}$	-635,1	39,7	-604,2
$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})}$	-986,2	83,4	-896,8
$\text{CaC}_{2(\text{ТВ})}$	-62,7	70,3	-67,8
$\text{CaCO}_{3(\text{ТВ})}$	-1206,0	92,9	-1128,0
$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	0	223,0	0
$\text{Cr}_{(\text{ТВ})}$	0	23,8	0

Продолжение табл. 2

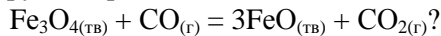
Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль
$Cr_2O_3_{(TB)}$	-1141,0	81,1	-1046,0
$Cu_{(TB)}$	0	33,3	0
$CuO_{(TB)}$	-165,3	42,6	-127,2
$Fe_{(TB)}$	0	27,2	0
$Fe_2O_3_{(TB)}$	-821,3	90,0	-741,0
$FeO_{(TB)}$	-263,7	58,8	-244,4
$Fe_3O_4_{(TB)}$	-1117,1	151,4	-1014,0
$FeS_{2(TB)}$	-177,4	53,1	-
$H_{2(r)}$	0	130,6	0
$HCl_{(r)}$	-92,3	186,7	-95,3
$H_2O_{(r)}$	-241,8	188,7	-228,0
$H_2O_{(ж)}$	-285,8	70,0	-237,5
$H_2S_{(r)}$	-20,2	205,6	-33,0
$K_{(TB)}$	0	64,4	0
$KOH_{(TB)}$	-426,0	59,4	-374,5
$Mg_{(TB)}$	0	32,6	0
$MgO_{(TB)}$	-601,2	26,9	-569,6
$MnO_{2(TB)}$	-521,5	53,1	-466,7
$N_{2(r)}$	0	191,5	0
$N_2O_{(r)}$	81,5	220,0	103,6
$NO_{(r)}$	90,4	210,6	86,7
$NO_{2(r)}$	33,9	240,5	51,8
$NH_{3(r)}$	-46,2	192,5	-16,6
$NH_4Cl_{(TB)}$	-315,4	94,6	-343,0
$Na_2O_{(TB)}$	-430,6	71,1	-376,0
$NaOH_{(TB)}$	-426,6	64,2	-377,0
$O_{2(r)}$	0	205,0	0
$PCl_{3(r)}$	-277,0	311,7	-286,3
$PCl_{5(r)}$	-369,3	362,9	-324,6
$Pb_{(TB)}$	0	64,9	0
$PbO_{2(TB)}$	-276,6	76,4	-219,0
$S_{(TB)}$	0	31,9	0

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль
$SO_{2(g)}$	-296,9	248,1	-300,4
$SiO_{2(тв)}$	-910,9	41,8	-856,7
$Ti_{(тв)}$	0	30,7	0
$TiO_{2(тв)}$	-943,9	50,3	-888,6
$Zn_{(тв)}$	0	41,6	0
$ZnO_{(тв)}$	-349,0	43,5	-318,2

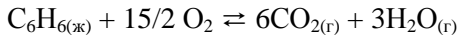
ЗАДАЧИ

21. Какой объем газообразного HCl в расчете на нормальные условия получится при его синтезе из элементов, если при этом выделилось 5400 кДж тепла?

22. Какое количество теплоты будет затрачено, если 300 г Fe_3O_4 прореагирует по реакции

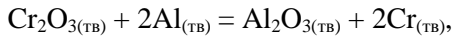


23. При сгорании бензола по реакции



выделилось 4600 кДж тепла. Какая масса бензола была сожжена? Какой объем кислорода (н.у.) при этом был затрачен?

24. Какая масса хрома была получена по реакции

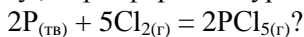


если при этом выделилось 7400 кДж теплоты?

25. Определите стандартную энтальпию образования оксида серы (VI), если при сгорании 2 моль серы выделяется 790,4 кДж теплоты.

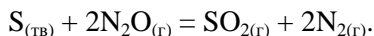
26. При восстановлении 0,5 моль диоксида кремния магнием выделяется 145,5 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования оксида магния, если известна $\Delta H_{f,298}^0(SiO_{2(тв)})$.

27. Какое количество теплоты выделится при взаимодействии 11,2 л хлора (н.у.) с фосфором по уравнению



28. При сгорании газообразного аммиака NH_3 образуются пары воды и оксид азота (II). Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при сгорании 22 литров аммиака.

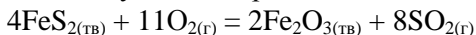
29. Рассчитайте количество теплоты, которое выделяется (или поглощается) в процессе окисления 44 моль серы по уравнению



Какой объем оксида азота (н.у.) при этом израсходуется?

30. При взаимодействии 21,0 г железа с серой выделилось 37,7 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную энтальпию образования сульфида железа (II).

31. Рассчитайте массу образовавшегося оксида железа (III), если в процессе его получения по реакции

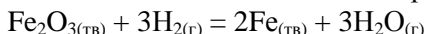


выделилось 560 кДж теплоты. Рассчитайте объем образовавшегося SO_2 (н.у.).

32. Сколько литров CO_2 (н.у.) образовалось при сжигании CO , если при этом выделилось 13 кДж теплоты?

33. Какое количество энергии в форме теплоты надо затратить для разложения 100 г жидкой воды на водород и кислород? Какой объем (н.у.) водорода при этом будет получен?

34. На восстановление оксида железа водородом:

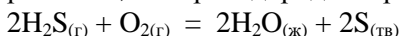


затрачено 3400 кДж теплоты. Какова масса полученного железа?

35. Вычислите количество теплоты, выделяющейся при сгорании 4 м³ этана C_2H_6 . Какая масса H_2O при этом образуется?

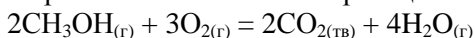
36. При сгорании 5 л (н.у.) газообразного ацетилена (C_2H_2) с образованием газообразных воды и оксида углерода (IV) выделяется 281 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную энтальпию образования ацетилена.

37. При сгорании 27,2 г сероводорода по реакции



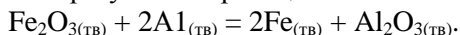
выделяется 212 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования сероводорода, считая $\Delta\text{H}_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})})$ известной.

38. При сгорании 40 г метанола по реакции



выделяется 840 кДж теплоты. Вычислите $\Delta H^0_f(\text{CH}_3\text{OH}_{(г)})$, если известны $\Delta H^0_f(\text{CO}_{2(г)})$ и $\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(г)})$.

39. Железо образуется по реакции



Рассчитайте тепловой эффект реакции при образовании 66 кг Fe.

40. При полном сгорании этилена $\text{C}_2\text{H}_{4(г)}$ до $\text{CO}_{2(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ выделилось 669 кДж теплоты. Рассчитайте объем вступившего в реакцию кислорода (н.у.).

3.2. Направленность химических реакций

При изучении химических процессов важно оценить возможность или невозможность их самопроизвольного протекания. Энтальпия реакции не определяет направление процесса: самопроизвольно могут протекать как экзотермические, так и эндотермические процессы.

В химическом процессе одновременно действуют две тенденции – стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией с образованием новых связей и стремление частиц к наиболее беспорядочному расположению, наиболее вероятному состоянию. Количественной мерой первой тенденции является изменение энтальпии процесса ΔH^0 , второй – энтропия S и произведение термодинамической температуры на изменение энтропии процесса ($T \cdot \Delta S^0$).

Суммарный эффект двух противоположных тенденций в химических процессах (при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$) отражает изменение энергии Гиббса реакции (ΔG^0 , кДж):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0, \quad (17)$$

где ΔS^0 – изменение энтропии химической реакции, Дж/К.

ΔS^0 , как и изменение энтальпии ΔH^0 , не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния системы и для реакции (1) запишется:

$$\Delta S_r^0 = [v(C) \cdot S^0(C) + v(D) \cdot S^0(D)] - [v(A) \cdot S^0(A) + v(B) \cdot S^0(B)], \quad (18)$$

где $S^0(A)$, $S^0(B)$, $S^0(C)$, $S^0(D)$ – стандартные энтропии соответствующих веществ, Дж/моль·К, приводятся в справочниках.

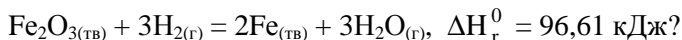
По изменению энергии Гиббса реакции судят о возможности и направлении самопроизвольно протекающего химического процесса:

1. Если $\Delta G_r^0 < 0$, то процесс самопроизвольно может протекать в прямом направлении; чем меньше значение ΔG_r^0 , тем более вероятно протекание процесса.

2. Если $\Delta G_r^0 > 0$, то прямой процесс в данных условиях протекать не может, а вероятно протекание обратного процесса, т.к. ΔG_r^0 (прямой реакции) = $-\Delta G_r^0$ (обратной реакции).

3. Если $\Delta G_r^0 = 0$, то система находится в состоянии термодинамического равновесия и $\Delta H_r^0 = T \cdot \Delta S_r^0$.

Пример 10. а) Возможно ли восстановление Fe_2O_3 при стандартных условиях (с.у.) по реакции



б) При какой температуре начнется восстановление?

Решение. а) Рассчитаем ΔG_r^0 при $T = 298 \text{ К}$ (с.у.):

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0,$$

$$\begin{aligned} \Delta S_r^0 &= [v(Fe_{(тв)}) \cdot S^0(Fe_{(тв)}) + v(H_2O_{(г)}) \cdot S^0(H_2O_{(г)})] - \\ &- [v(Fe_2O_{3(тв)}) \cdot S^0(Fe_2O_{3(тв)}) + v(H_{2(г)}) \cdot S^0(H_{2(г)})] = \\ &= [2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 188,7] - [1 \cdot 90 + 3 \cdot 130,6] = \\ &= 138,7 \text{ Дж/К} = 0,1387 \text{ кДж/К}. \end{aligned}$$

$$\Delta G_r^0 = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = 55,28 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G_r^0 > 0$, то прямая реакция невозможна, при этих условиях может идти обратная реакция – окисление железа.

б) Чтобы реакция протекала, необходимо соблюдение условия:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 < 0. \text{ Откуда } T > \frac{\Delta H_r^0}{\Delta S_r^0} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К.}$$

Следовательно, восстановление оксида железа водородом возможно при температуре выше 696,5 К.

Изменение энергии Гиббса реакции не зависит от пути реакции, а только от начального и конечного состояний системы и для реакции (1) при с.у. запишется:

$$\Delta G_r^0 = [v(C) \cdot \Delta G_f^0(C) + v(D) \cdot \Delta G_f^0(D)] - [v(A) \cdot \Delta G_f^0(A) + v(B) \cdot \Delta G_f^0(B)], \quad (19)$$

где $\Delta G_f^0(A)$, $\Delta G_f^0(B)$, $\Delta G_f^0(C)$, $\Delta G_f^0(D)$ – стандартные энергии Гиббса образования соответствующих веществ, кДж/моль, приводятся в справочниках.

$$\Delta G_f^0(\text{простых веществ}) = 0.$$

Пример 11. Прямая или обратная реакция будет протекать самопроизвольно при с.у.: $\text{CH}_{4(r)} + \text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$?

Решение. $\Delta G_r^0 = 2 \cdot \Delta G_f^0(\text{CO}) - [\Delta G_f^0(\text{CH}_4) + \Delta G_f^0(\text{CO}_2)] = 2 \cdot (-137,27) - [-50,79 - 394,38] = 170,63 \text{ кДж.}$

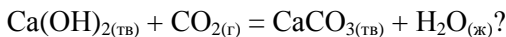
Так как $\Delta G_r^0 > 0$, то прямая реакция при с.у. не протекает, при этих условиях возможно протекание обратной реакции.

ЗАДАЧИ

41. На основании термодинамических расчетов определите, при каких температурах возможно получение негашеной извести обжигом известняка:

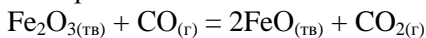


42. Можно ли длительное время хранить при 25 °С гашеную известь на воздухе, в котором всегда присутствует диоксид углерода:

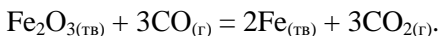


Ответ подтвердите термодинамическими расчетами.

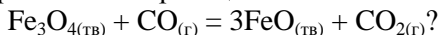
43. Сравнением величин ΔG_r^0 определите, какая из реакций более вероятна при 1000 °С:



или



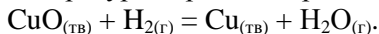
44. Возможно ли восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода при температуре 600 °С по реакции



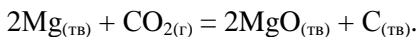
45. Рассчитайте температуру, выше которой хлорид аммония разлагается по уравнению



46. Рассчитайте при 298 и 1000 К ΔG_r^0 и определите, может ли при этих температурах протекать реакция

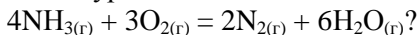


47. Определите направление самопроизвольного процесса при 25 °С:



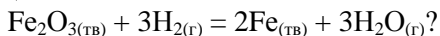
Изменится ли направление процесса при повышении температуры до 900 °С?

48. При какой температуре становится возможным процесс окисления аммиака по уравнению



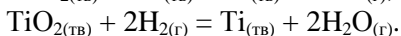
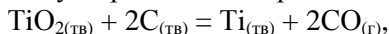
49. Будет ли образовываться CaCO_3 по реакции взаимодействия оксида кальция с CO_2 при 30 °С? Напишите уравнение реакции и рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции.

50. При какой из температур – 400 К или 1000 К – будет протекать реакция



Ответ подтвердите термодинамическими расчетами.

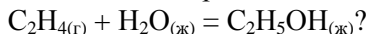
51. Используя табличные значения $\Delta H_f^0(\text{В})$, $S^0(\text{В})$, определите, при каких температурах возможны реакции восстановления диоксида титана углеродом и водородом:



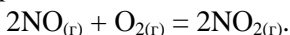
52. Рассчитав величину ΔG_r^0 , определите, устойчив ли PCl_5 при 25 °С и 500 °С к разложению по реакции



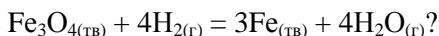
53. Возможна ли реакция гидратации этилена при 25 °С с целью получения этилового спирта:



54. Рассчитайте ΔG_r^0 и определите, возможна ли при комнатной температуре реакция

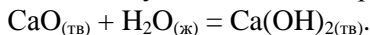


55. При какой из температур – 300 К или 1300 К – будет протекать реакция



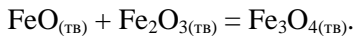
56. Можно ли получить карбонат бария взаимодействием оксида с CO_2 при 25 °С? Напишите уравнение реакции и рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции.

57. Гашение извести осуществляется по реакции

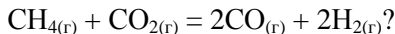


Рассчитайте величину изменения энергии Гиббса системы и определите возможность протекания процесса при стандартных условиях.

58. Используя табличные значения $\Delta G_{f,298}^0$, определите направление самопроизвольного процесса и величину изменения энергии Гиббса реакции

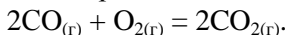


59. Возможна ли при температуре 25 °С реакция



При какой температуре наступит равновесие в системе?

60. Определите направление самопроизвольного процесса при температуре 1000 К для реакции



При какой температуре наступит равновесие в системе?

4. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И РАВНОВЕСИЯ

4.1. Скорость химических реакций

Скорость химической реакции (ϑ) определяется числом молей вещества В, вступившего в реакцию (или получившегося в результате реакции) за единицу времени в единице объема.

$$\vartheta = \pm \frac{\Delta C(B)}{V \cdot \Delta \tau}, \text{ моль/л}\cdot\text{с.} \quad (20)$$

При расчете скоростей химических реакций необходимо учитывать, что реакции бывают гомогенными – протекающими в одной фазе: $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$, или гетерогенными – протекающими в системах, состоящих из нескольких фаз: $\text{C}_{(тв)} + \text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)}$.

Скорость химических реакций зависит: 1) от природы реагирующих веществ; 2) концентраций реагирующих веществ; 3) давления (газы); 4) температуры; 5) от наличия катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс

а) для гомогенных реакций:

$$v(A) \cdot A_{(г)} + v(B) \cdot B_{(г)} = v(C) \cdot C_{(г)} + v(D) \cdot D_{(г)}; \quad (21)$$

$$\bar{\vartheta} = \bar{k} \cdot C_{(A)}^{v_A} \cdot C_{(B)}^{v_B}, \quad \bar{\vartheta} = \bar{k} \cdot C_{(C)}^{v_C} \cdot C_{(D)}^{v_D}, \quad (22)$$

где $\bar{\vartheta}$, $\bar{\vartheta}$ – скорости прямой и обратной реакций, моль/л·с;

$C(A)$, $C(B)$ – концентрации реагентов, моль/л;

$C(C)$, $C(D)$ – концентрации продуктов реакций, моль/л;

$v(A)$, $v(B)$, $v(C)$, $v(D)$ – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

б) для гетерогенных реакций:

$$v_A \cdot A_{(г)} + v_B \cdot B_{(тв)} = v_C \cdot C_{(г)} + v_D \cdot D_{(тв)}; \quad (23)$$

$$\bar{\vartheta} = \bar{k} \cdot C_A^{v_A}, \quad \bar{\vartheta} = \bar{k} \cdot C_C^{v_C}. \quad (24)$$

Концентрации веществ, находящихся в конденсированных состояниях, в выражения скоростей не включают ввиду их постоянства.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (25)$$

где v_{T_1} и v_{T_2} – скорости реакции при температурах T_1 и T_2 ;

γ – температурный коэффициент реакции (обычно $\gamma = 2 \div 4$).

В начальный момент реакции концентрации реагентов имеют некоторые (любые заданные) значения $C_0(A)$ и $C_0(B)$, а концентрации продуктов, как правило, равны нулю $C_0(C) = C_0(D) = 0$. В ходе реакции происходит уменьшение концентрации реагентов и увеличение концентрации продуктов. К моменту времени τ концентрации рассчитываются по уравнениям:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для реагентов: } C\tau(A) = C_0(A) - \Delta C(A); \\ \text{для продуктов: } C\tau(C) = C_0(C) + \Delta C(C). \end{array} \right\} \quad (26)$$

$$\text{При этом } \frac{\Delta C(A)}{v(A)} = \frac{\Delta C(B)}{v(B)} = \frac{\Delta C(A)}{v(A)} = \frac{\Delta C(D)}{v(D)}. \quad (27)$$

4.2. Химическое равновесие

Состояние системы, когда $\bar{v} = \bar{v}$, называется химическим равновесием и характеризуется константой равновесия K .

Для гомогенных реакций типа (21):

$$K = \frac{[C]^{v_C} \cdot [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} \cdot [B]^{v_B}}; \quad (28)$$

для гетерогенных реакций типа (23):

$$K = \frac{[C]^{v_C}}{[A]^{v_A}}, \quad (29)$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации соответствующих веществ, моль/л, расчет которых аналогичен расчету $C\tau$.

Константа равновесия зависит от температуры, но не зависит от концентраций веществ, образующих систему.

Пример 12. В реакции $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{r})}$ исходные концентрации реагентов равны (моль/л): $C_0(\text{H}_2) = 0,8$; $C_0(\text{I}_2) = 0,7$. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции к моменту времени, когда концентрация H_2 станет равной 0,3 моль/л?

Решение. Изменение скорости реакции:

$$\frac{\bar{v}_0}{\bar{v}_\tau} = \frac{\bar{k} \cdot C_0(\text{H}_2) \cdot C_0(\text{I}_2)}{\bar{k} \cdot C_\tau(\text{H}_2) \cdot C_\tau(\text{I}_2)},$$

где \bar{v}_0 – скорость реакции в начальный момент;

\bar{v}_τ – скорость реакции в момент времени τ .

По условию $C_\tau(\text{H}_2) = 0,3$ моль/л. Следовательно, задача сводится к определению $C_\tau(\text{I}_2) = C_0(\text{I}_2) - \Delta C_\tau(\text{I}_2)$ по (26).

Учитывая, что $v(\text{H}_2) = v(\text{I}_2) = 1$, и используя (27):

$$\frac{\Delta C(\text{H}_2)}{v(\text{H}_2)} = \frac{\Delta C(\text{I}_2)}{v(\text{I}_2)}, \text{ получаем: } \Delta C(\text{H}_2) = \Delta C(\text{I}_2).$$

Из (26): $\Delta C(\text{H}_2) = C_0(\text{H}_2) - C_\tau(\text{H}_2) = 0,8 - 0,3 = 0,5$ моль/л.

Отсюда $\Delta C(\text{I}_2) = 0,5$ моль/л и $C_\tau(\text{I}_2) = 0,7 - 0,5 = 0,2$ моль/л.

Изменение скорости: $\frac{\bar{v}_0}{\bar{v}_\tau} = \frac{0,8 \cdot 0,7}{0,3 \cdot 0,2} = 9,33$.

Таким образом, скорость прямой реакции уменьшилась в 9,33 раза.

Направление смещения химического равновесия определяется принципом Ле Шателье: **если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие, то в ней произойдет смещение равновесия в таком направлении, которое ослабит это воздействие.**

Пример 13. а) Напишите выражение константы равновесия реакции $10\text{NO}_{(\text{r})} + \text{P}_{4(\text{r})} \rightleftharpoons 5\text{N}_{2(\text{r})} + \text{P}_4\text{O}_{10(\text{тв})}$, $\Delta H_\Gamma^0 < 0$.

Решение. Данная реакция гетерогенная, и по (29):

$$K = \frac{[\text{N}_2]_g^5}{[\text{NO}]_g^{10} \cdot [\text{P}_4]_g}.$$

б) В каком направлении смещается равновесие данной реакции при повышении температуры?

Решение. При повышении температуры, согласно принципу Ле Шателье, равновесие смещается в сторону эндотермической реакции ($\Delta H_r^0 > 0$). Так как прямая реакция – экзотермическая ($\Delta H_r^0 < 0$), то при повышении температуры равновесие сместится в сторону обратной реакции, т.е. влево;

в) В каком направлении смещается равновесие данной реакции при повышении давления?

Решение. Увеличение общего давления в реакциях с участием газообразных веществ смещает равновесие по принципу Ле Шателье в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, т.е. уменьшения давления.

В данной реакции при увеличении давления равновесие сместится вправо, т.к. $\nu(\text{NO}) + \nu(\text{P}_4) = 11 \text{ моль} > \nu(\text{N}_2) = 5 \text{ моль}$.

Пример 14. В системе $2\text{NO}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$, $K = 12,8$, равновесная концентрация O_2 составила 0,2 моль/л. Определите начальную концентрацию реагента.

Решение. $C_0(\text{NO}_2) = [\text{NO}_2] + \Delta C(\text{NO}_2)$

$[\text{NO}_2]$ находим, используя константу равновесия (28):

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}, \text{ откуда } [\text{NO}_2] = \sqrt{\frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{K}}.$$

В соответствии с (26) запишем:

$$[\text{NO}] = C_0(\text{NO}) + \Delta C(\text{NO}); \quad [\text{O}_2] = C_0(\text{O}_2) + \Delta C(\text{O}_2).$$

Поскольку для продуктов $C_0(\text{O}_2) = 0$; $C_0(\text{NO}) = 0$, то

$$[\text{O}_2] = \Delta C(\text{O}_2) = 0,2 \text{ моль/л}; \quad [\text{NO}] = \Delta C(\text{NO}).$$

$\Delta C(\text{NO}_2)$, $\Delta C(\text{NO})$ рассчитываем, используя соотношения (27) и коэффициенты из уравнения реакции (моль):

$$\nu(\text{NO}_2) = \nu(\text{NO}) = 2, \quad \nu(\text{O}_2) = 1;$$

$$\frac{\Delta C(\text{NO}_2)}{\nu(\text{NO}_2)} = \frac{\Delta C(\text{O}_2)}{\nu(\text{O}_2)};$$

$$\Delta C(\text{NO}_2) = \frac{\Delta C(\text{O}_2) \cdot \nu(\text{NO}_2)}{\nu(\text{O}_2)} = \frac{0,2 \cdot 2}{1} = 0,4 \text{ моль/л}.$$

Так как $\nu(\text{NO}_2) = \nu(\text{NO})$, то и $\Delta C(\text{NO}) = \Delta C(\text{NO}_2) = 0,4 \text{ моль/л}$.

Итак, $[\text{NO}] = 0,4$ моль/л, $\Delta C(\text{NO}_2) = 0,4$ моль/л, соответственно

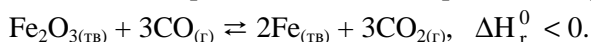
$$[\text{NO}_2] = \sqrt{\frac{0,4^2 \cdot 0,2}{12,8}} = 0,05 \text{ моль/л,}$$

$$C_0(\text{NO}_2) = 0,05 + 0,4 = 0,45 \text{ моль/л.}$$

ЗАДАЧИ

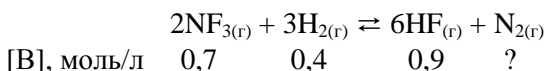
61. В процессе реакции $2\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{r})}$ концентрация N_2 уменьшилась на 0,7 моль/л. Как при этом изменилась концентрация O_2 ? Во сколько раз изменится скорость прямой реакции при увеличении концентрации N_2 в 2 раза и уменьшении концентрации O_2 в 4 раза? Напишите выражение константы равновесия. Прямая реакция эндотермическая. Как надо изменить температуру, чтобы увеличить выход N_2O ?

62. Напишите выражение константы равновесия реакции



Во сколько раз изменится скорость прямой реакции при увеличении концентрации CO в 3 раза? В каком направлении сместится равновесие данной реакции: а) при уменьшении давления; б) повышении температуры?

63. Рассчитайте константу равновесия реакции



В каком направлении сместится равновесие указанной реакции при увеличении давления в системе в 2 раза?

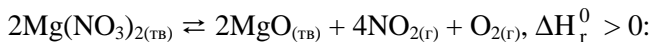
64. Реакция идет по уравнению $2\text{S}_{(\text{тв})} + 2\text{NO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})}$.

Во сколько раз изменится скорость обратной реакции при увеличении давления в системе в 2 раза? В каком направлении сместится равновесие при этом? Напишите выражение константы равновесия этого процесса.

65. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$, если объем газовой смеси уменьшить

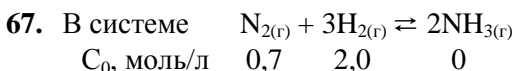
в 3 раза? Напишите выражение константы равновесия. В каком направлении сместится равновесие при нагревании на 80° , если $\bar{\gamma} = 2,2$, а $\bar{\gamma} = 2,8$?

66. В каком направлении смещается равновесие в системе



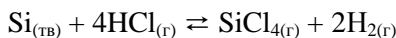
а) при повышении давления; б) понижении температуры?

Напишите выражение константы равновесия. Во сколько раз изменится скорость обратной реакции, если концентрацию NO_2 уменьшить в 3 раза?



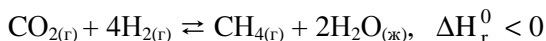
Во сколько раз изменится скорость прямой реакции к моменту, когда концентрация N_2 станет равной 0,2 моль/л? Напишите выражение константы равновесия этого процесса. Как надо изменить давление, чтобы увеличить выход NH_3 ?

68. Рассчитайте скорость прямой реакции



в начальный момент, когда $C_0(\text{HCl}) = 2,5$ моль/л, и в тот момент, когда прореагирует 40% HCl ; $\bar{k} = 0,8 \text{ л}^3/(\text{моль}^3 \cdot \text{с})$. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции при понижении температуры на 40° , если $\bar{\gamma} = 2,4$? Напишите выражение константы равновесия данной реакции.

69. Реакция протекает по уравнению



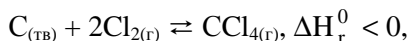
Вычислите концентрации H_2 и CH_4 в момент времени, когда концентрация CO_2 уменьшится на 0,2 моль/л. Во сколько раз при этом уменьшится скорость прямой реакции? Запишите выражение константы равновесия этого процесса. Как надо изменить температуру (повысить или понизить), чтобы сместить равновесие в направлении протекания обратной реакции?

70. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции $3\text{CuO}_{(\text{тв})} + 2\text{NH}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons 3\text{Cu}_{(\text{тв})} + \text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$? В каком направлении сместится равновесие при увеличении давления в 3 раза? Напишите выражение константы равновесия данной реакции.

71. Рассчитайте константу равновесия реакции

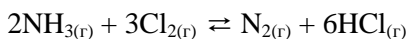
$\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$, если известно (моль/л): $[\text{CH}_4] = 0,6$; $[\text{CO}_2] = 0,9$; $[\text{CO}] = 0,8$. В каком направлении сместится равновесие при увеличении объема системы?

72. Как надо изменить давление и температуру в системе



чтобы увеличить выход продукта? Напишите выражение константы равновесия данной реакции. Чему равна скорость прямой реакции, если концентрация Cl_2 равна 1,7 моль/л, а константа скорости реакции 0,8 л/(моль·с)?

73. Реакция протекает по уравнению



C_0 , моль/л 1,0 1,4 0 0

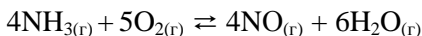
Каковы равновесные концентрации всех веществ, если к моменту равновесия прореагировало 60% NH_3 ? Рассчитайте константу равновесия. В каком направлении сместится равновесие при уменьшении концентрации аммиака?

74. Почему при изменении давления не смещается равновесие системы $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{г})}$, но смещается равновесие системы $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{тв})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$? Ответ подтвердите расчетом скоростей прямой и обратной реакций в указанных системах до и после увеличения давления в 3 раза.

75. В каком направлении сместится равновесие и во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции $\text{CS}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{CH}_{4(\text{г})}$ при уменьшении объема системы в 2 раза? Напишите выражение константы равновесия.

76. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ в системе $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, $K = 1$, если $C_0(\text{H}_2) = 2,0$ моль/л; $C_0(\text{CO}_2) = 3,0$ моль/л. В каком направлении сместится равновесие: а) при увеличении давления; б) увеличении концентрации H_2 ?

77. Рассчитайте константу равновесия для реакции



[В], моль/л 0,5 1,3 0,8 ?

Как надо изменить давление (понизить или повысить), чтобы увеличить выход продуктов реакции?

78. Константа скорости прямой реакции

$2\text{As}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{AsH}_{3(\text{r})}$ равна $0,3 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$; $C_0(\text{H}_2) = 0,8$ моль/л.

Вычислите скорость реакции в начальный момент времени и в тот момент, когда прореагировало $0,51$ моль/л H_2 . Какой в этот момент будет концентрация AsH_3 ? Напишите выражение константы равновесия. Как надо изменить давление (повысить или понизить), чтобы увеличить выход продукта реакции?

79. Напишите выражение константы равновесия реакции



C_0 , моль/л 1,8 2,5 –

Во сколько раз изменится скорость прямой реакции к моменту времени, когда концентрация CO уменьшится на $0,7$ моль/л? В каком направлении сместится равновесие реакции: а) при увеличении давления; б) повышении температуры?

80. Рассчитайте, во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции $2\text{S}_{(\text{тв})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$, $\Delta H_{\text{r}}^0 < 0$, если исходная концентрация O_2 равна $2,5$ моль/л, а к моменту наступления равновесия прореагировало 60% O_2 . Напишите выражение константы равновесия данной реакции. Как надо изменить давление и температуру, чтобы увеличить выход продукта реакции?

5. РАСТВОРЫ

5.1. Способы выражения концентрации растворов

Растворы – это гомогенные (однофазные) системы переменного состава, образованные растворителем и растворенным веществом. Концентрация – это величина, выражающая содержание растворенного вещества (**B**) в растворе. Существует несколько способов выражения концентрации растворов:

массовая доля вещества $\omega(B) = \frac{m(B)}{m_{(p-pa)}} \cdot 100\%$; (30)

молярная концентрация $C(B) = \frac{n(B)}{V_{(p-pa)}}$, моль/л (или М); (31)

молярная концентрация эквивалентов вещества

$$C_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V_{(p-pa)}}, \text{ моль-эк/л (или Н)}; \quad (32)$$

моляльная концентрация $C_m(B) = \frac{n(B)}{m(H_2O)}$, моль/кг; (33)

молярная доля компонента раствора

$$X(B) = \frac{n(B)}{n(B) + n(H_2O)}; \quad (34)$$

титр раствора $T(B) = \frac{m(B)}{V_{(p-pa)}}$, г/см³. (35)

Масса раствора равна сумме масс растворенных веществ и растворителя:

$$m_{(p-pa)} = m(H_2O) + m(B). \quad (36)$$

Масса (*m*) и объем раствора (*V*) связаны между собой через плотность раствора ($\rho_{(p-pa)}$, обычно измеряется в г/см³):

$$m_{(p-pa)} = \rho_{(p-pa)} \cdot V_{(p-pa)}. \quad (37)$$

Все разобранные примеры, а также задачи для самостоятельного решения даны для водных растворов.

Пример 15. В 190 г воды растворили 10 г CaSO_4 . Определите: а) массовую долю растворенного вещества $\omega(\text{CaSO}_4)$; б) молярную концентрацию раствора $C(\text{CaSO}_4)$; в) моляльную концентрацию раствора $C_m(\text{CaSO}_4)$. Плотность раствора 1,1 г/см³.

Решение. а) Расчет массовой доли растворенного вещества.

$$\text{Из определения (30): } \omega(\text{CaSO}_4) = \frac{m(\text{CaSO}_4)}{m_{(\text{p-ра})}} \cdot 100\%.$$

В соответствии с (36): $m_{(\text{p-ра})} = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CaSO}_4)$.

$$\omega(\text{CaSO}_4) = \frac{10}{(190 + 10)} \cdot 100 = 5\%.$$

б) Расчет молярной концентрации вещества в растворе по (31):

$$C(\text{CaSO}_4) = \frac{n(\text{CaSO}_4)}{V_{(\text{p-ра})}}.$$

$$n(\text{CaSO}_4) = \frac{m(\text{CaSO}_4)}{M(\text{CaSO}_4)} \text{ моль; } M(\text{CaSO}_4) = 136 \text{ г/моль.}$$

Рассчитаем объем раствора с использованием (37):

$$V_{(\text{p-ра})} = \frac{m_{(\text{p-ра})}}{\rho_{(\text{p-ра})}} = \frac{200}{1,1} = 181,8 \text{ см}^3;$$

$$C(\text{CaSO}_4) = \frac{m(\text{CaSO}_4)}{M(\text{CaSO}_4) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10}{136 \cdot 0,1818} = 0,40 \text{ моль/л.}$$

Объем раствора должен быть выражен в литрах.

в) Расчет моляльной концентрации вещества в растворе по (33):

$$C_m(\text{CaSO}_4) = \frac{m(\text{CaSO}_4)}{M(\text{CaSO}_4) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10}{136 \cdot 0,190} = 0,39 \text{ моль/кг.}$$

Масса растворителя (воды) должна быть выражена в кг.

Пример 16. Определите: а) молярную концентрацию; б) молярную концентрацию эквивалентов MnCl_2 ; в) титр раствора, если в 200 см^3 раствора содержится $2,52 \text{ г}$ MnCl_2 .

Решение. а) Расчет молярной концентрации раствора MnCl_2 из определения (31):

$$C(\text{MnCl}_2) = \frac{n(\text{MnCl}_2)}{V_{(\text{р-ра})}} = \frac{m(\text{MnCl}_2)}{M(\text{MnCl}_2) \cdot V_{(\text{р-ра})}} = \\ = \frac{2,52}{126 \cdot 0,2} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

б) Расчет молярной концентрации эквивалентов MnCl_2 по (32):

Способ I. $C_{\text{эк}}(\text{MnCl}_2) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{MnCl}_2)}{V_{(\text{р-ра})}}$, моль-эк/л.

$$n_{\text{эк}}(\text{MnCl}_2) = \frac{m(\text{MnCl}_2)}{M_{\text{эк}}(\text{MnCl}_2)}, \text{ моль-эк.}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{MnCl}_2) = \frac{M(\text{MnCl}_2)}{Z(\text{MnCl}_2)}, \text{ г/моль-эк.}$$

$Z(\text{MnCl}_2) = 2$, определение $Z(\text{B})$ см. в разделе 2. Тогда

$$C_{\text{эк}}(\text{MnCl}_2) = \frac{m(\text{MnCl}_2) \cdot Z(\text{MnCl}_2)}{M(\text{MnCl}_2) \cdot V_{(\text{р-ра})}} = \frac{2,52 \cdot 2}{126 \cdot 0,2} = 0,2 \text{ моль-эк/л.}$$

Способ II. Если известна $C(\text{MnCl}_2)$, то

$$C_{\text{эк}}(\text{MnCl}_2) = C(\text{MnCl}_2) \cdot Z(\text{MnCl}_2) = 0,1 \cdot 2 = 0,2 \text{ моль-эк/л.}$$

в) Расчет титра раствора в соответствии с (35):

$$T(\text{MnCl}_2) = \frac{m(\text{MnCl}_2)}{V_{(\text{р-ра})}} = \frac{2,52}{200} = 0,0126 \text{ г/см}^3.$$

Пример 17. Определите: а) молярную концентрацию; б) молярную долю раствора KNO_3 с массовой долей 6%, $\rho_{(\text{р-ра})} = 1,067 \text{ г/см}^3$.

Решение. а) $C(\text{KNO}_3) = \frac{m(\text{KNO}_3)}{M(\text{KNO}_3) \cdot V_{(\text{р-ра})}}$, моль/л.

Примем $V_{(p-ра)} = 1 \text{ л} = 1000 \text{ см}^3$.

Тогда его масса $m_{(p-ра)} = V_{(p-ра)} \cdot \rho = 1000 \cdot 1,067 = 1067 \text{ г}$.

Из (30): $\omega = \frac{m(\text{KNO}_3)}{m_{(p-ра)}} \cdot 100\%$, получаем:

$$m(\text{KNO}_3) = \frac{\omega(\text{KNO}_3) \cdot m_{(p-ра)}}{100} = \frac{6 \cdot 1067}{100} = 64,02 \text{ г.}$$

$$M(\text{KNO}_3) = 101 \text{ г/моль} \text{ и } C(\text{KNO}_3) = \frac{64,02}{101 \cdot 1} = 0,63 \text{ моль/л.}$$

б) Молярная доля вещества в растворе в соответствии с (34) и (3):

$$\begin{aligned} X(\text{KNO}_3) &= \frac{n(\text{KNO}_3)}{n(\text{KNO}_3) + n(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{m(\text{KNO}_3) / M(\text{KNO}_3)}{m(\text{KNO}_3) / M(\text{KNO}_3) + m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{64,02 / 101}{64,02 / 101 + 1002,98 / 18} = 0,011 = 1,1\%. \end{aligned}$$

При этом $m(\text{H}_2\text{O}) = m_{(p-ра)} - m(\text{KNO}_3) = 1067 - 64,02 = 1002,98 \text{ г}$.

ЗАДАЧИ

81. Рассчитать массу BaCl_2 , содержащегося в 200 мл раствора с $C_{\text{эк}}(\text{BaCl}_2) = 2,5 \text{ Н}$, плотность которого $1,18 \text{ г/см}^3$.

82. Молярная концентрация эквивалентов раствора MgSO_4 равна $0,2 \text{ моль-эк/л}$, его плотность $1,04 \text{ г/см}^3$. Рассчитать $C(\text{MgSO}_4)$, $C_{\text{м}}(\text{MgSO}_4)$, $\omega(\text{MgSO}_4)$, $X(\text{MgSO}_4)$.

83. Аммиак, объем которого при н.у. $2,8 \text{ л}$, растворили в воде, и объем раствора довели до 500 мл . Рассчитать молярную, моляльную концентрацию раствора, если его плотность 1 г/см^3 .

84. Сколько граммов AlCl_3 надо растворить в 2 л воды, чтобы получить раствор с $C_{\text{м}}(\text{AlCl}_3) = 0,1 \text{ моль/кг}$. Рассчитать $\omega(\text{AlCl}_3)$, $C(\text{AlCl}_3)$, $C_{\text{эк}}(\text{AlCl}_3)$, плотность раствора $1,12 \text{ г/см}^3$.

85. Определить массовую долю, молярную концентрацию эквивалентов, молярную долю в растворе CaCl_2 с молярной концентрацией 1 моль/л, плотность которого равна $1,12 \text{ г/см}^3$. Сколько граммов CaCl_2 содержится в 400 мл этого раствора?

86. Определить $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $X(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 60%-ного раствора H_2SO_4 , плотность которого $1,50 \text{ г/см}^3$.

87. Рассчитать массу нитрата натрия, содержащегося в растворе объемом 0,5 л с массовой долей NaNO_3 , равной 40%, плотность которого $1,32 \text{ г/см}^3$.

88. Какой объем раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$ (плотность $1,07 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 40 мл 0,35 М раствора серной кислоты?

89. К 200 мл воды прилили 40 мл 2 М раствора KCl (плотность $1,09 \text{ г/см}^3$) и получили раствор плотностью $1,015 \text{ г/см}^3$. Определить $C(\text{KCl})$, $C_{\text{эк}}(\text{KCl})$, $C_{\text{м}}(\text{KCl})$, $\omega(\text{KCl})$.

90. Титр раствора с FeSO_4 равен $0,000228 \text{ г/см}^3$. Определить $C(\text{FeSO}_4)$ и $C_{\text{эк}}(\text{FeSO}_4)$.

91. 10 г сульфата алюминия растворили в 500 г воды. Плотность полученного раствора 1 г/см^3 . Вычислить $C(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, $C_{\text{эк}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, $\omega(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, $X(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$.

92. Титр раствора CuSO_4 равен $0,000160 \text{ г/см}^3$. Определить $C(\text{CuSO}_4)$, $C_{\text{эк}}(\text{CuSO}_4)$, $\omega(\text{CuSO}_4)$, $X(\text{CuSO}_4)$. $\rho_{(\text{р-ра})} = 1 \text{ г/см}^3$.

93. В 600 мл раствора AgNO_3 плотностью $1,09 \text{ г/см}^3$ содержится 65,4 г AgNO_3 . Определить $C(\text{AgNO}_3)$, $C_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3)$, $C_{\text{м}}(\text{AgNO}_3)$, $\omega(\text{AgNO}_3)$, $X(\text{AgNO}_3)$.

94. В 250 мл раствора содержится 3,55 г Na_2SO_4 . Определить $C(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ и $C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$.

95. Определить $C(\text{FeSO}_4)$, $C_{\text{эк}}(\text{FeSO}_4)$, $C_{\text{м}}(\text{FeSO}_4)$ 10%-ного раствора FeSO_4 , если его плотность $1,10 \text{ г/см}^3$.

96. В 100 г воды растворили 25 г ZnSO_4 и получили раствор плотностью $1,23 \text{ г/см}^3$. Рассчитать $C(\text{ZnSO}_4)$, $C_{\text{эк}}(\text{ZnSO}_4)$, $C_{\text{м}}(\text{ZnSO}_4)$, $\omega(\text{ZnSO}_4)$, $X(\text{ZnSO}_4)$.

97. В 750 мл раствора содержится 275 г H_2SO_4 . Плотность раствора $1,22 \text{ г/см}^3$. Определить $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $C_{\text{м}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

98. Определить $C(K_2CO_3)$, $C_{эк}(K_2CO_3)$, $C_m(K_2CO_3)$ 10%-ного раствора этой соли ($\rho_{(р-ра)} = 1,11 \text{ г/см}^3$).

99. 70 г $CaCl_2$ растворили в 250 мл воды. Плотность полученного раствора $1,18 \text{ г/см}^3$. Определить $C(CaCl_2)$, $C_{эк}(CaCl_2)$, $C_m(CaCl_2)$, $\omega(CaCl_2)$, $X(CaCl_2)$.

100. К 200 мл воды добавили 36 г 27,3%-ного раствора H_2SO_4 , плотность которого $1,20 \text{ г/см}^3$. Определить $\omega(H_2SO_4)$, $C_m(H_2SO_4)$.

5.2. Водные растворы электролитов

Кислоты, основания и соли называют электролитами, т.к. при растворении они частично (слабые электролиты) или полностью (сильные электролиты) диссоциируют, вследствие чего растворы электролитов проводят электрический ток.

Схема диссоциации сильного электролита:



где K_xA_y – формула электролита;

K^{y+} – катион;

A^{x-} – анион.

Процесс диссоциации слабых электролитов характеризуется константой электролитической диссоциации. Например, для диссоциации слабой кислоты: $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$.

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}, \quad (39)$$

где $[H^+]$, $[CN^-]$ и $[HCN]$ – равновесные концентрации катионов, анионов и молекул электролита в растворе, моль/л.

Состояние электролита в растворе характеризует также **степень электролитической диссоциации:**

$$\alpha = \frac{C_{дисс}}{C_0}, \quad (40)$$

где $C_{дисс}$ – концентрация распавшегося (продиссоциировавшего) на ионы электролита;

C_0 – исходная концентрация растворенного электролита.

Между K_d и α для разбавленных растворов электролитов есть зависимость, названная законом разбавления Оствальда:

$$K_d = C \cdot \alpha^2, \quad (41)$$

где C – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

Вода является слабым электролитом. В чистой воде помимо молекул H_2O содержатся гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода H^+ вследствие протекающей реакции диссоциации, схему которой выражают уравнением



В воде, а также в водных растворах разбавленных электролитов **произведение концентраций ионов H^+ и OH^- есть величина постоянная, она называется ионным произведением воды K_w :**

при 25 °C
$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}, \quad (43)$$

где $[H^+]$, $[OH^-]$ – равновесные концентрации ионов H^+ и OH^- , моль/л.

Содержание H^+ и OH^- , т.е. кислотность среды, выражают также через водородный (pH) и гидроксильный (pOH) показатели:

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pOH = -\lg[OH^-]. \quad (44)$$

В зависимости от соотношения концентраций ионов H^+ и OH^- водные растворы электролитов могут быть:

- нейтральными, если $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, $pH = pOH = 7$;
- кислыми, если $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, $pH < 7$;
- щелочными, если $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, $pH > 7$.

В чистой воде $pH = pOH = 7$. Для водных растворов электролитов выполняется соотношение

$$pH + pOH = 14. \quad (45)$$

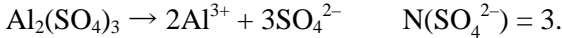
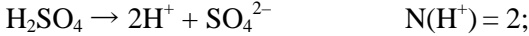
Так как концентрации ионов H^+ и OH^- связаны между собой уравнением (43), то, зная концентрацию одного иона, можно вычислить концентрацию другого, а также pH и pOH растворов.

Концентрацию любого иона C_i в растворе можно вычислить, если известна молярная концентрация раствора $C(B)$ и степень диссоциации электролита α :

$$C_i = C(B) \cdot \alpha \cdot N_i, \text{ моль/л,} \quad (46)$$

где N_i – число ионов данного сорта, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Так, для сильных электролитов:



В случае диссоциации кислоты:

$$[\text{H}^+] = C(\text{кислоты}) \cdot \alpha \cdot N(\text{H}^+), \text{ моль/л.} \quad (47)$$

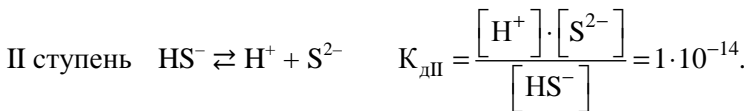
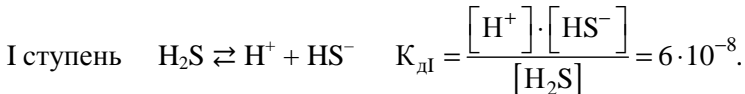
В случае диссоциации основания:

$$[\text{OH}^-] = C(\text{основания}) \cdot \alpha \cdot N(\text{OH}^-), \text{ моль/л.} \quad (48)$$

При решении задач следует иметь в виду, что слабые электролиты диссоциируют частично и обратимо:



Кроме того, слабые многоосновные кислоты (например, H_2S) и слабые основания (например, $\text{Al}(\text{OH})_3$) диссоциируют ступенчато:



Так как $K_{\text{дI}} > K_{\text{дII}}$, то при расчете $[\text{H}^+]$ и рН (или $[\text{OH}^-]$ и рОН для оснований) учитывают только первую ступень диссоциации.

Пример 18. Вычислите $[\text{H}^+]$, рН и рОН 0,2 М раствора HNO_2 , если константа диссоциации кислоты $K_{\text{д}}(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Диссоциация азотистой кислоты протекает по уравнению $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$. $N(\text{H}^+) = 1$.

В соответствии с (47) концентрация ионов водорода в растворе: $[\text{H}^+] = C \cdot \alpha \cdot N(\text{H}^+)$, моль/л, по условию $C = 0,2$ моль/л.

Зная $K_d(\text{HNO}_2)$, рассчитаем α по уравнению (41):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = 0,0447.$$

Отсюда $[\text{H}^+] = 0,2 \cdot 0,0447 \cdot 1 = 0,89 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

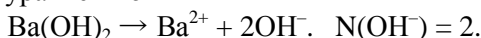
Рассчитаем рН и рОН раствора по (44):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,89 \cdot 10^{-2} = 2,05.$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2,05 = 11,95.$$

Пример 19. В 800 мл раствора содержится 0,3 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Определите рН этого раствора.

Решение. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ сильный электролит. Его диссоциация протекает по уравнению



Рассчитаем по (31) молярную концентрацию раствора:

$$\begin{aligned} C(\text{Ba}(\text{OH})_2) &= \frac{n(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{V} = \frac{m(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{M(\text{Ba}(\text{OH})_2) \cdot V} = \\ &= \frac{0,3}{171,3 \cdot 0,8} = 0,00219 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Зная $C(\text{Ba}(\text{OH})_2)$, рассчитаем концентрацию OH^- и рОН:

$$[\text{OH}^-] = C \cdot \alpha \cdot N(\text{OH}^-) = 0,00219 \cdot 1 \cdot 2 = 0,0044 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 4,4 \cdot 10^{-3} = 2,36.$$

$$\text{Отсюда } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,36 = 11,64.$$

Пример 20. Определите степень диссоциации слабой кислоты HA в 0,01 М растворе с рН = 3,38 при 25 °С.

Решение. Диссоциация слабой кислоты протекает по уравнению $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$. Из соотношения (47):

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C(\text{HA})}.$$

Зная рН, рассчитаем концентрацию ионов водорода: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3,38$. Отсюда $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,38}$ моль/л,

$$\alpha = \frac{10^{-3,38}}{0,01} = 0,042 \text{ (4,2\%).}$$

ЗАДАЧИ

101. В растворе объемом 300 см^3 содержатся сульфат натрия Na_2SO_4 и сульфат калия K_2SO_4 по $2,5 \text{ г}$ каждый. Считая $\alpha = 70\%$ для обеих солей, рассчитайте молярные концентрации ионов Na^+ , K^+ и SO_4^{2-} в этом растворе.

102. Рассчитайте pH и pOH раствора смеси гидроксидов, в 450 см^3 которого содержатся $0,47 \text{ г}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $0,47 \text{ г}$ NaOH ; $\alpha(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 90\%$, $\alpha(\text{NaOH}) = 95\%$.

103. В растворе H_2SO_4 pH = 2,5. Рассчитайте массу кислоты, содержащуюся в 500 см^3 этого раствора; $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4) = 97\%$.

104. В 2-х литрах раствора содержатся 1 г H_2SO_4 и 2 г HNO_3 ; $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4) = 90\%$, $\alpha(\text{HNO}_3) = 92\%$. Рассчитайте pH и pOH раствора.

105. Концентрация ионов K^+ в растворе K_2SO_4 составляет $5,46 \text{ г/л}$; $\alpha(\text{K}_2\text{SO}_4) = 80\%$. Рассчитайте $C(\text{K}_2\text{SO}_4)$ и $C_{\text{эк}}(\text{K}_2\text{SO}_4)$.

106. pH раствора гидроксида калия равен 12,5. Рассчитайте молярную концентрацию ионов K^+ , а также массу KOH, содержащуюся в $0,5 \text{ л}$ этого раствора; $\alpha(\text{KOH}) = 95\%$.

107. Концентрация ионов SO_4^{2-} в растворе серной кислоты равна $0,015 \text{ моль/л}$. Рассчитайте pH этого раствора, а также массу H_2SO_4 , содержащуюся в 300 см^3 раствора; $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4) = 78\%$.

108. pH раствора гидроксида кальция равен 12. Раствор разбавили в 2 раза. Рассчитайте концентрацию ионов Ca^{2+} в разбавленном растворе; $\alpha(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 100\%$. Как изменилась величина pH раствора после разбавления?

109. Рассчитайте концентрацию катионов и анионов в растворах солей AlCl_3 и Na_3PO_4 ; примите α солей равной 90% . Расчеты сделайте для следующих концентраций солей:

а) $0,01 \text{ моль/л}$; б) $0,01 \text{ моль-эк/л}$.

110. В $1,5 \text{ л}$ раствора содержатся $1,6 \text{ г}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $2,5 \text{ г}$ $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Рассчитайте pH и pOH этого раствора, а также концентрации ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} ; $\alpha(\text{гидроксидов}) = 90\%$.

111. В 700 см^3 раствора содержатся по 1 г солей: FeCl_3 , CaCl_2 , NaCl ; $\alpha(\text{солей}) = 80\%$. Рассчитайте молярную концентрацию всех ионов в растворе.

112. Рассчитайте pH и pOH раствора, в 300 см^3 которого содержатся по 0,25 г гидроксида стронция и гидроксида натрия; $\alpha(\text{Sr}(\text{OH})_2) = 75\%$, $\alpha(\text{NaOH}) = 80\%$.

113. pH раствора смеси кислот HNO_3 и H_2SO_4 равен 2. Концентрация азотной кислоты HNO_3 в этом растворе равна 0,001 моль/л. Рассчитайте концентрацию серной кислоты, приняв $\alpha(\text{кислот}) = 100\%$.

114. В 1,6 л раствора содержатся 0,65 г HCl и 2,5 г H_2SO_4 . Рассчитайте pH и pOH этого раствора, если $\alpha(\text{HCl}) = 85\%$, $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4) = 80\%$.

115. Концентрация ионов NO_3^- в растворе нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ равна 18,6 г/л; $\alpha(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 82\%$. Рассчитайте массу всей соли в 1 л раствора, $C(\text{Al}^{3+})$, $C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$, $C_{\text{эк}}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$.

116. pH раствора гидроксида бария должен быть равен 11. Сколько см^3 такого раствора получится, если его приготовить из 2 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\alpha(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 80\%$?

117. Концентрации ионов Ca^{2+} и Na^+ в смеси их гидроксидов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH равны по 0,05 моль/л; $\alpha(\text{гидроксидов}) = 80\%$. Рассчитайте pH этого раствора.

118. pOH раствора серной кислоты равен 11,5. Раствор разбавили в 3 раза. Рассчитайте pH разбавленного раствора и молярную концентрацию ионов SO_4^{2-} в нем, если $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4) = 100\%$.

119. Рассчитайте молярную концентрацию катионов и анионов в двух растворах солей: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и AlCl_3 при концентрациях а) 0,1 г/л; б) 0,1 моль-эк/л в каждом растворе; $\alpha(\text{солей}) = 90\%$.

120. Имеются два раствора щелочей с равными величинами pH. В 1 л каждого раствора растворено по 3 г NaOH и KOH

соответственно. Во сколько раз различаются степени диссоциации этих электролитов?

121. Определите K_d сероводородной кислоты H_2S по первой ступени, если концентрация ионов водорода в 0,02 М растворе равна $3,46 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте рОН раствора.

122. Рассчитайте рН 0,6%-ного раствора уксусной кислоты CH_3COOH . Как изменится степень диссоциации CH_3COOH при разбавлении раствора в 2 раза? $K_d(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

123. Учитывая только первую степень диссоциации, рассчитайте рН в растворе угольной кислоты H_2CO_3 , концентрация которого равна 0,4 Н. $K_d(H_2CO_3) = 4,4 \cdot 10^{-7}$.

124. В 400 см³ раствора содержится 2 г азотистой кислоты ($K_d(HNO_2) = 5,1 \cdot 10^{-4}$) и 4 г муравьиной кислоты ($K_d(HCOOH) = 1,8 \cdot 10^{-4}$). Определите рН раствора.

125. Учитывая только первую степень диссоциации, рассчитайте рН раствора теллуровой кислоты H_2TeO_4 . Степень диссоциации по первой ступени составляет 0,15%. $K_d(H_2TeO_4) = 2,3 \cdot 10^{-8}$.

126. Рассчитайте массовую долю NH_4OH в растворе, в котором рН = 12. $K_d(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $\rho_{(р-ра)} = 1$ г/см³.

127. В 600 см³ раствора содержится 4 г $HClO$ и 9 г $HBrO$. Рассчитайте рН, рОН и степени диссоциации кислот в растворе. $K_d(HClO) = 5,0 \cdot 10^{-8}$; $K_d(HBrO) = 2,1 \cdot 10^{-9}$.

128. Рассчитайте рН и $[OH^-]$ в 5%-ном растворе NH_4OH . $K_d(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Плотность раствора принять 1 г/см³.

129. Рассчитайте рН в 2%-ном растворе борной кислоты H_3BO_3 , учитывая только первую степень диссоциации. $K_d(H_3BO_3) = 5,8 \cdot 10^{-10}$. Плотность раствора 1 г/см³.

130. Рассчитайте массу NH_4OH , содержащуюся в 200 см³ раствора, имеющего рН = 10,9 и $\alpha = 2,3\%$. Чему равна моляльная концентрация этого раствора? Плотность раствора 1 г/см³.

131. Определите степень диссоциации муравьиной кислоты $HCOOH$ в 0,001 М растворе. $K_d(HCOOH) = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте рН и рОН в этом растворе.

132. Определите степень диссоциации NH_4OH в 0,02 М растворе. $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте рН этого раствора.

133. Рассчитайте рН в 4%-ном растворе теллуровой кислоты H_2TeO_4 , учитывая только первую ступень диссоциации. $K_{d1}(\text{H}_2\text{TeO}_4) = 2,3 \cdot 10^{-8}$, $\rho_{(\text{р-ра})} = 1 \text{ г/см}^3$.

134. Определите степень диссоциации азотистой кислоты HNO_2 в 0,02 М растворе. $K_d(\text{HNO}_2) = 5,1 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте концентрацию H^+ и рН в этом растворе.

135. Определите степень диссоциации кремниевой кислоты H_2SiO_3 по первой ступени в 0,001 М растворе с рН = 6,33. Чему равна концентрация OH^- -ионов в этом растворе?

136. Учитывая только первую ступень диссоциации, рассчитайте моляльную концентрацию раствора H_2CO_3 , имеющего рН = 4 и $\alpha = 0,45\%$. Чему равна концентрация ионов OH^- в этом растворе? Плотность раствора принять равной 1 г/см^3 .

137. Рассчитайте массу хлорноватистой кислоты HClO , содержащуюся в 400 см^3 раствора, имеющего рН = 5 и $\alpha = 0,5\%$. $K_d(\text{HClO}) = 5,0 \cdot 10^{-8}$. Чему равна массовая доля кислоты в этом растворе? Плотность раствора принять равной 1 г/см^3 .

138. В 300 см^3 раствора содержится 5 г HCOOH . Рассчитайте рН, рОН и степень диссоциации кислоты в растворе. $K_d(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

139. В 2000 см^3 раствора содержится 12 г муравьиной кислоты ($K_d(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$) и 25 г уксусной кислоты ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Определите рОН раствора.

140. Рассчитайте рН и $[\text{OH}^-]$ в 8%-ном растворе NH_4OH . $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Плотность раствора 1 г/см^3 .

5.3. Гидролиз солей

Гидролиз солей – это обменное взаимодействие ионов соли с водой с образованием слабого электролита (кислоты или основания) и с изменением рН раствора. Реакции гидролиза обратимы.

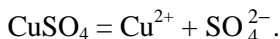
Большинство солей – сильные электролиты и диссоциируют полностью на ионы. Следует запомнить сильные кислоты:

H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_3 , HClO_4 , HBrO_3 , HIO_3 , HBrO_4 , HIO_4 , HCNS . Сильные основания: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH (1 группа периодической системы), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (2 группа), а также $\text{Tl}(\text{OH})_4$. Не подвергаются гидролизу только соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (Na_2SO_4 , KCl и т.п.).

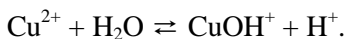
1. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону), – это взаимодействие катионов металла с OH^- -ионами воды с образованием гидроксокатиона ($\text{MeOH}^{\text{Z}+}$) и подкислением раствора ($\text{pH} < 7$). При этом образуются основные соли, содержащие группу OH .

Пример 21. Напишите молекулярно-ионное уравнение гидролиза соли CuSO_4 , укажите реакцию и pH раствора.

Решение. Запишем уравнение диссоциации соли:



Запишем молекулярно-ионное уравнение гидролиза по первой ступени, учитывая, что малодиссоциирующие вещества (H_2O) записываются в виде молекул:



CuOH^+ не диссоциирует на ионы (слабый электролит), а избыток H^+ -ионов в растворе обуславливает кислую реакцию раствора, т.е. $\text{pH} < 7$. Образуется основная соль $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$.

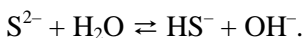
2. Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой (гидролиз по аниону), – это взаимодействие аниона соли с H^+ -ионами воды с образованием слабой кислоты или кислого аниона и с подщелачиванием раствора ($\text{pH} > 7$). При этом образуются кислые соли, содержащие H .

Пример 22. Напишите молекулярно-ионное уравнение гидролиза соли K_2S , укажите реакцию и pH раствора.

Решение. Запишем уравнение диссоциации соли:



Запишем уравнение гидролиза аниона по первой ступени:

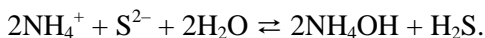
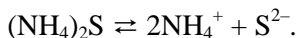


HS^- не диссоциирует на ионы, в растворе избыток OH^- , что обуславливает щелочную реакцию раствора, т.е. $pH > 7$. Образуется кислая соль KHS .

3. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, – это взаимодействие ионов соли (аниона и катиона) с водой (ионами H^+ и OH^-). Гидролиз протекает полностью с образованием слабых кислоты и основания.

Пример 23. Напишите уравнение гидролиза соли $(NH_4)_2S$, укажите реакцию и pH раствора.

Решение. Запишем уравнения диссоциации и гидролиза:



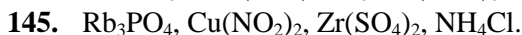
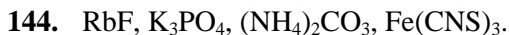
Реакция раствора такой соли определяется соотношением констант диссоциации основания и кислоты, образующихся в результате гидролиза. Если $K_d(\text{основания}) > K_d(\text{кислоты})$, то среда щелочная, $pH > 7$. В примере $K_d(NH_4OH) > K_d(H_2S)$, следовательно, среда щелочная, $pH > 7$.

Если $K_d(\text{основания}) < K_d(\text{кислоты})$, то среда кислая, $pH < 7$.

Если $K_d(\text{основания}) = K_d(\text{кислоты})$, то среда нейтральная, $pH = 7$.

ЗАДАЧИ

Напишите ионно-молекулярные уравнения гидролиза, укажите реакцию и pH растворов перечисленных солей.



147. $\text{Mg}(\text{CN})_2$, Rb_2SO_3 , AlBr_3 , TiSO_4 .
148. CrCl_3 , K_2SO_3 , $\text{Mn}(\text{ClO})_2$, CdBr_2 .
149. $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$, K_2SiO_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, CH_3COONa .
150. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$, BaS , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 .
151. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, CuI_2 , $\text{Cd}(\text{BrO})_2$, RbF .
152. BeCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$, K_2SO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
153. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO})_2$, Rb_2S , $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$.
154. BeSO_4 , MnCl_2 , $\text{Fe}(\text{CN})_2$, K_2CO_3 .
155. TiCl_3 , $\text{Ni}(\text{IO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$, NH_4CNS .
156. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_3PO_4 , $\text{Ti}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Mg}(\text{CNS})_2$.
157. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Sn}(\text{NO}_2)_2$, KF , K_2SiO_3 .
158. $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, KHSiO_3 .
159. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, K_2SO_3 , FeI_2 .
160. $\text{Cu}(\text{CN})_2$, Na_2SO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaF .

Составители

Сергей Викторович Сысоев
Владимир Алексеевич Шестаков

ХИМИЯ

Контрольное задание и методические указания
по его выполнению
для студентов направления 270800.62 «Строительство»
заочной формы обучения

Редактор А.В. Тренина

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 54.НС.05.953.П.006252.06.06 от 26.06.2006 г.
Подписано к печати 21.04.2014. Формат 60 × 84 ¹/₁₆ д.л.
Гарнитура Таймс. Бумага офсетная. Ризография.
Объем 3,25 п.л. Тираж 200 экз. Заказ № 165

Новосибирский государственный архитектурно-строительный
университет (Сибстрин)
630008, Новосибирск, ул. Ленинградская, 113

Отпечатано мастерской оперативной полиграфии
НГАСУ (Сибстрин)