

**Жмурко Г.П., Кабанова Е.Г., Казакова Е.Ф.,
Кузнецов В.Н., Филиппова С.Е., Штепа В.И., Яценко А.В.**

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

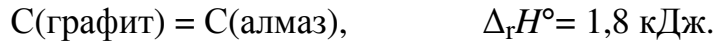
ОГЛАВЛЕНИЕ

Тема 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ЭНТАЛЬПИЯ,	3
ЭНТРОПИЯ, ЭНЕРГИЯ ГИББСА.	3
Примеры решения задач.....	3
Тема 2. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	9
Примеры решения задач.....	9
Тема 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	12
Примеры решения задач.....	12
Тема 4. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	14
Примеры решения задач.....	14
Тема 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.	25
Примеры решения задач.....	25
Тема 6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	30
Примеры решения задач.....	30
Тема 7. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СВОЙСТВА АТОМОВ.	35
Примеры решения задач.....	35
Тема 8. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. МЕТОД ГИЛЛЕСПИ.....	37
Примеры решения задач.....	37

**Тема 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ЭНТАЛЬПИЯ,
ЭНТРОПИЯ, ЭНЕРГИЯ ГИББСА.**

Примеры решения задач

- 1.** Чему равны стандартные энтальпии образования графита и алмаза при температуре 298 К и давлении 1 атм, если известна стандартная энтальпия $\Delta_r H^\circ$ реакции:



Решение:

Наиболее устойчивой и распространенной модификацией углерода при температуре 298 К и давлении 1 атм является графит. Соответственно, стандартная энтальпия образования графита принимается равной нулю, $\Delta_f H^\circ(C(\text{графит})) = 0$.

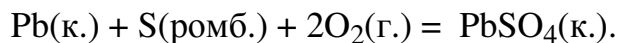
Тогда, поскольку $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(C(\text{алмаз})) - \Delta_f H^\circ(C(\text{графит}))$,

$$\Delta_f H^\circ(C(\text{алмаз})) = \Delta_r H^\circ + \Delta_f H^\circ(C(\text{графит})) = 1,8 \text{ кДж/моль.}$$

- 2.** Напишите уравнение реакции, энтальпия которой является энтальпией образования сульфата свинца при 298 К. Укажите значение стандартной энтальпии образования $\text{PbSO}_4(\text{к.})$.

Решение:

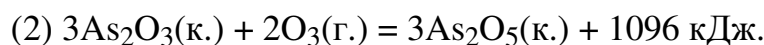
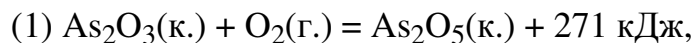
Уравнение реакции образования сульфата свинца из простых веществ при 298 К имеет вид:



Энтальпия этой реакции при давлении кислорода 1 атм (стандартное состояние кислорода) равна табличному значению стандартной энтальпии образования $\text{PbSO}_4(\text{к.})$

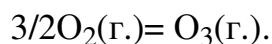
$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{PbSO}_4(\text{к.})) = -920,6 \text{ кДж/моль.}$$

- 3.** Вычислите стандартную энтальпию образования озона, используя тепловые эффекты реакций, измеренные при стандартных состояниях их участников:



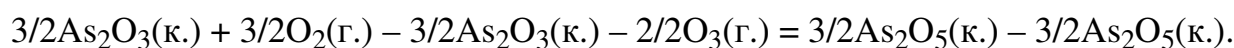
Решение:

Стандартной энтальпией образования озона является энтальпия реакции:

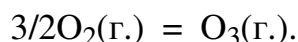


Уравнение этой реакции можно получить путем вычитания из уравнения (1), умноженного на 3/2, уравнения (2), умноженного на 1/2.

Докажем это:



Сократим подобные члены и получим нужное уравнение:



Согласно следствию из закона Гесса, энтальпия реакции образования озона из кислорода рассчитывается путем такого же комбинирования энтальпий реакций (1) и (2), т.е. значение энтальпии реакции (1) умножается на 3/2 и из него вычитается энтальпия реакции (2), умноженная на 1/2:

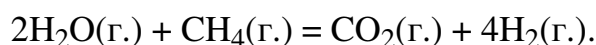
$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_3) = 3/2\Delta_r H^\circ_1 - 1/2\Delta_r H^\circ_2.$$

Поскольку энтальпии реакций равны их тепловым эффектам с обратным знаком

$$\Delta_r H^\circ_1 = -271 \text{ кДж}, \quad \Delta_r H^\circ_2 = -1096 \text{ кДж}.$$

Тогда, $\Delta_f H^\circ(\text{O}_3) = 3/2 \cdot (-271) - 1/2 \cdot (-1096) = 141,5 \text{ кДж}.$

4. Рассчитайте по табличным значениям $\Delta_f H^\circ$ стандартную энтальпию реакции



Решение:

Согласно следствию из закона Гесса энтальпию реакции можно рассчитать как разность сумм энтальпий образования продуктов реакции и сумм энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ_{\text{прод.}} - \sum \Delta_f H^\circ_{\text{исх.}} = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{г.})) + 4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - [2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{г.}))].$$

Стандартная энтальпия образования $\text{H}_2(\text{г.})$ по определению равна нулю, табличные значения $\Delta_f H^\circ$ остальных веществ следующие:

	$\text{CO}_2(\text{г.})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$	$\text{CH}_4(\text{г.})$
$\Delta_f H^\circ, \text{ кДж/моль}$	-393,5	-241,8	-74,8

Тогда

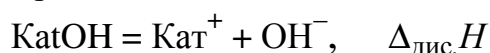
$$\Delta_r H^\circ = -393,5 - [2 \cdot (-241,8) + (-74,8)] = 164,9 \text{ кДж} > 0 \text{ (реакция эндотермическая)}$$

5. При смешивании в калориметре 0,4 л 0,2 М раствора слабого основания КатОН и 12 мл 7 М раствора НСІ выделилось 4,4 кДж теплоты. Вычислите энтальпию диссоциации слабого основания.

Решение:

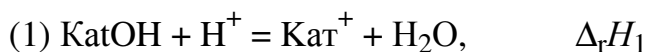
Обозначим энтальпию диссоциации слабого основания КатОН как $\Delta_{\text{дис.}}H$.

Уравнение реакции

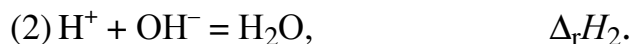


может быть представлено как разность уравнений двух процессов:

нейтрализации слабого основания сильной кислотой



и взаимодействия ионов H^+ и OH^- :



Тогда согласно закону Гесса энтальпия реакции диссоциации $\Delta_{\text{дис.}} H^\circ$ рассчитывается по уравнению

$$\Delta_{\text{дис.}} H = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

Определим ΔH_1 . Поскольку реакция (1) протекала в калориметре при смешении растворов кислоты и основания, необходимо рассчитать, сколько молей основания и сколько молей кислоты было при этом взято:

$$n_{\text{осн.}} = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,4 \text{ л} = 0,08 \text{ моль},$$

$$n_{\text{кисл.}} = 7 \text{ моль/л} \cdot 0,012 \text{ л} = 0,084 \text{ моль}.$$

Кислота была в избытке, поэтому расчет теплового эффекта реакции необходимо проводить по количеству молей $n_{\text{осн.}}$.

Составим пропорцию:

при нейтрализации 0,08 молей основания — выделяется 4,4 кДж теплоты
при нейтрализации 1 моля основания — выделяется Q_1 теплоты,
откуда

$$Q_1 = 4,4/0,08 = 55,0 \text{ кДж}, \quad \Delta H^\circ_1 = -55,0 \text{ кДж}.$$

Энтальпию второго процесса $\Delta_f H_2$ рассчитываем по табличным данным $\Delta_f H^\circ$:

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{р.})) - \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-(\text{р.})) = -285,8 - 0 + 230 = \\ &= -55,8 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

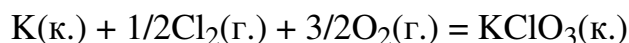
Тогда энтальпия диссоциации слабого основания KatOH равна

$$\Delta_{\text{дис.}} H = -55 + 55,8 = 0,8 \text{ кДж/моль}.$$

6. Рассчитайте стандартную энтропию образования хлората калия KClO_3 .

Решение:

Запишем реакцию образования хлората калия из простых веществ в стандартных состояниях:

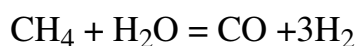


Рассчитаем стандартную энтропию этой реакции по табличным значениям стандартных энтропий веществ:

	K(к.)	Cl ₂ (г.)	O ₂ (г.)	KClO ₃ (к.)
$S^\circ, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	64,7	239,2	205	143

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ(\text{KClO}_3(\text{к.})) &= S^\circ(\text{KClO}_3(\text{к.})) - [S^\circ(\text{K}(\text{к.})) + 1/2 S^\circ(\text{Cl}_2(\text{г.})) + 3/2 S^\circ(\text{O}_2(\text{г.}))] = \\ &= 143 - (64,7 + 1/2 \cdot 239,2 + 3/2 \cdot 205) = -348,7 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

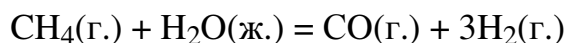
7. Пользуясь табличными термодинамическими данными, определите, является ли при стандартных состояниях всех участников самопроизвольной реакция



при 25°C? При 750°C?

Решение:

Запишем реакцию с указанием агрегатных состояний участников реакции при 25°C (298 К)



При 25°C (298 К) стандартную энергию Гиббса реакции можно рассчитать по табличным значениям стандартных энергий Гиббса образования веществ.

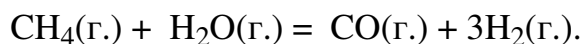
	CH ₄ (г.)	H ₂ O(ж.)	CO (г.)	H ₂ (г.)
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	-50,8	-237,2	-137,1	0

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_{298} &= \Delta_f G^\circ(\text{CO}(\text{г.})) + 3\Delta_f G^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - \Delta_f G^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) = \\ &= 150,9 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Энергия Гиббса больше нуля, поэтому при 25°C реакция не является самопроизвольной.

При 750°C (1023К) агрегатное состояние воды – газ, поэтому уравнение реакции выглядит так:



Для расчета энергии Гиббса этой реакции при 1023 К воспользуемся формулой

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - 1023 \cdot \Delta_r S^\circ.$$

Поскольку энтальпии и энтропии реакций мало зависят от температуры, для расчета $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ воспользуемся табличными значениями $\Delta_f H^\circ_{298}$ и S°_{298} (обратите внимание, что вода при данной температуре существует в виде газа)

	CH ₄ (г.)	H ₂ O(г.)	CO(г.)	H ₂ (г.)
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	-74,8	-241,8	-110,5	0
S°_{298} , Дж/К·моль	186,3	188,7	197,5	130,5

Получим

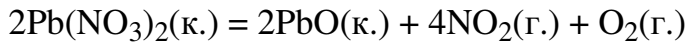
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{г.})) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) = \\ &= -110,5 + 74,8 + 241,8 = 206,1 \text{ кДж,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ_{298} &= S^\circ(\text{CO}(\text{г.})) + 3S^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - S^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) = \\ &= 197,5 + 3 \cdot 130,5 - 186,3 - 188,7 = 214 \text{ Дж/К,} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^\circ_{1023} = 206100 - 1023 \cdot 214 = -12822 \text{ Дж} = -12,822 \text{ кДж.}$$

Энергия Гиббса меньше нуля, поэтому при 750°C реакция является самопроизвольной.

8. Определите температуру, выше которой, при стандартных состояниях участников, реакция разложения нитрата свинца



протекает самопроизвольно.

Решение:

Реакция протекает самопроизвольно, если $\Delta_r G^\circ < 0$, или $\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0$.

Для расчета $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ используем табличные данные:

	Pb(NO ₃) ₂ (к.)	PbO(к.)	NO ₂ (г.)	O ₂ (г.)
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	-451,8	-219,3	33,4	0
S°_{298} , Дж/К·моль	217,9	66,1	240,2	205,0

Тогда

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-219,3) + 4 \cdot 33,4 + 0 - 2 \cdot (451,8) = 597 \text{ кДж,}$$

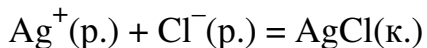
$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot 66,1 + 4 \cdot 240,2 + 205,0 - 2 \cdot 217,9 = 862,2 \text{ Дж/К.}$$

Подставим эти значения в неравенство $\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0$:

$$597000 - T \cdot 862,2 < 0 \Rightarrow T > 597000/862,2 = 692,4 \text{ К (419,4}^\circ\text{C).}$$

При стандартных состояниях участников реакция разложения нитрата свинца будет самопроизвольной выше 419,4°C (в действительности карбонат свинца разлагается выше 250°C).

9. Для реакции



при 25°C определите:

а) стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$;

б) энергию Гиббса $\Delta_r G$ при концентрациях ионов Ag^+ и Cl^- в растворе, равных $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

Решение:

а) Рассчитаем стандартную энергию Гиббса реакции, используя табличные значения энергий Гиббса образования участников реакции:

	AgCl(к.)	Ag ⁺ (р.)	Cl ⁻ (р.)
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	-109,8	77,1	-131,3

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{AgCl}(\text{к.})) - \Delta_f G^\circ(\text{Ag}^+(\text{р.})) - \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-(\text{р.})) = -109,8 - (77,1 - 131,3) = \\ &= -55,6 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Стандартная энергия Гиббса отрицательная, следовательно, при стандартных состояниях всех участников, т.е. при концентрациях ионов Ag^+ и Cl^- в растворе 1 моль/л, реакция является самопроизвольной.

б) Сначала определим энергии Гиббса образования ионов Ag^+ и Cl^- при концентрациях $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Поскольку в разбавленных растворах активность иона можно принять равной его концентрации

$$\Delta_f G(\text{Ag}^+(\text{p.})) = \Delta_f G^\circ(\text{Ag}^+(\text{p.})) + RT \ln a(\text{Ag}^+(\text{p.})) = 77100 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(10^{-5}) = 48576 \text{ Дж} = 48,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G(\text{Cl}^-(\text{p.})) = \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-(\text{p.})) + RT \ln a(\text{Cl}^-(\text{p.})) = -131300 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(10^{-5}) = -159824 \text{ Дж} = -159,8 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитаем энергию Гиббса реакции при заданных концентрациях ионов:

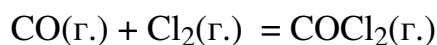
$$\Delta_r G = \Delta_f G^\circ(\text{AgCl}(\text{к.})) - \Delta_f G(\text{Ag}^+(\text{p.})) - \Delta_f G(\text{Cl}^-(\text{p.})) = -109,8 - (48,6 - 159,8) = 1,4 \text{ кДж} > 0.$$

Энергия Гиббса положительная, поэтому при концентрациях ионов Ag^+ и Cl^- в растворе, равных $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, реакция $\text{Ag}^+(\text{p.}) + \text{Cl}^-(\text{p.}) = \text{AgCl}(\text{к.})$ самопроизвольно протекать не может.

Тема 2. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Примеры решения задач

1. При изучении реакции



было обнаружено, что увеличение концентрации хлора в 1,6 раза при постоянной концентрации СО приводит к возрастанию скорости реакции в 2,02 раза.

а) Определите порядок реакции по хлору.

б) Вычислите во сколько раз изменится скорость реакции, если концентрация Cl_2 уменьшится в 1,4 раза?

Решение

а) Запишем кинетическое уравнение реакции:

$$r = k \cdot C_{\text{CO}}^{\alpha} \cdot C_{\text{Cl}_2}^{\beta}.$$

Для того чтобы определить порядок реакции по хлору, найдем отношение скоростей реакций (r_2 и r_1) при двух разных концентрациях Cl_2 : $C_2(\text{Cl}_2)$ и $C_1(\text{Cl}_2)$ ($C_2(\text{Cl}_2) > C_1(\text{Cl}_2)$). При этом в числителе и знаменателе сократятся одинаковые значения константы скорости k и концентраций СО ($C_2(\text{CO}) = C_1(\text{CO})$), получим:

$$\frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{C_2(\text{Cl}_2)}{C_1(\text{Cl}_2)} \right)^{\beta}.$$

Прологарифмируем уравнение:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \beta \ln \left(\frac{C_2(\text{Cl}_2)}{C_1(\text{Cl}_2)} \right)$$

и выразим из него величину β :

$$\beta = \ln[(r_2/r_1)] / \ln[(C_2(\text{Cl}_2)/C_1(\text{Cl}_2))].$$

Так как при увеличении концентрации хлора в 1,6 раза скорость реакции увеличивается в 2,02 раза, то

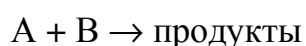
$$\beta = \ln(2,02) / \ln(1,6) = 1,5.$$

б) Учитывая, что порядок реакции по хлору равен 1,5, рассчитаем, во сколько раз изменится скорость реакции при уменьшении концентрации хлора в 1,4 раза (обозначим эту скорость r_3):

$$(r_1/r_3) = (1/(1/1,4))^{1,5} = 1,66.$$

Скорость реакции уменьшится в 1,66 раза.

2. По приведенным данным зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ для гипотетической реакции:



определите порядки реакции по реагентам А и В, общий порядок реакции, константу скорости и вид кинетического уравнения.

№ опыта	1	2	3	4	5
c_A , моль/л	0,10	0,20	0,30	0,30	0,30
c_B , моль/л	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30
r , моль/л·с	0,20	0,40	0,60	2,40	5,40

Решение:

Для определения порядка реакции по реагенту А сравним результаты 1 и 2 опытов. В этих опытах концентрация В одинаковая, поэтому изменение скорости реакции происходит только из-за изменения концентрации реагента А. Возрастание концентрации реагента А в два раза приводит к увеличению скорости реакции также в два раза, следовательно, порядок реакции по реагенту А равен 1. Для определения порядка реакции по реагенту В сравним результаты 4 и 5 опытов. Концентрация реагента А в этих опытах одинаковая, то есть скорость реакции изменяется только из-за изменения концентрации реагента В. Возрастание концентрации реагента В в 1,5 раза приводит к увеличению скорости реакции в

$$\frac{r_5}{r_4} = \frac{5,40}{2,40} = 2,25 \text{ раза.}$$

Обозначим порядок реакции по В через β , тогда

$$\frac{r_5}{r_4} = \frac{k \cdot 0,3 \cdot 0,3^\beta}{k \cdot 0,3 \cdot 0,2^\beta} = \left(\frac{0,3}{0,2}\right)^\beta = 1,5^\beta = 2,25.$$

Прологарифмируем полученное выражение:

$$\beta \ln 1,5 = \ln 2,25$$

и получим из него величину β :

$$\beta = \ln(2,25)/\ln(1,5) = 2.$$

Порядок реакции по реагенту В равен 2.

Кинетическое уравнение реакции имеет вид $r = k \cdot c_A \cdot c_B^2$.

Суммарный порядок реакции $n = 1 + 2 = 3$.

Для определения константы скорости реакции подставим в кинетическое уравнение значения концентраций реагентов и значение скорости из любого опыта, например, первого.

Получим:

$$k = \frac{0,20 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}}{0,10 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 0,10^2 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}\right)^2} = 200 \frac{\text{Л}^2}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{С}}.$$

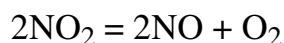
- 3.** Чему равна доля молекул, имеющих энергию 123 кДж/моль и более, в газовой смеси, температура которой 300°C?

Решение:

Согласно распределению Больцмана, при тепловом равновесии доля молекул с энергией, равной или превышающей определенную энергию E_a равна $e^{-E_a/RT}$ (см. рис. 3.4 на с. 54 учебника). В данном случае доля активных молекул равна $e^{-(123000/8,314 \cdot (300+273))} = 6,12 \cdot 10^{-12}$.

Иначе говоря, энергией, равной или большей 123 кДж/моль, в газовой смеси при 300°C обладает примерно $6 \cdot 10^{-10}$ % от общего числа молекул газа.

- 4.** Для протекающей в газовой фазе реакции



при температуре 410°C константа скорости равна 10 л/моль·с, а при температуре 440°C – 24 л/моль·с. Определите энергию активации реакции.

Решение:

Для определения энергии активации используем формулу

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

в которую подставляем значения температур в Кельвинах и констант скорости:

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 683 \cdot 713}{713 - 683} \ln \frac{24}{10} = 118200 \text{ Дж/моль} = 118,2 \text{ кДж/моль}.$$

- 5.** Энергия активации разложения иодоводорода HI равна 165 кДж/моль. В присутствии некоторого катализатора она снижается до 120 кДж/моль. Во сколько раз при этом увеличивается скорость реакции при 200°C, если предэкспоненциальный множитель останется неизменным?

Решение:

Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_a^{ucx} , а энергию активации реакции в присутствии катализатора через $E_a^{кат}$.

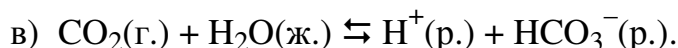
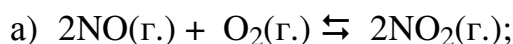
Тогда в присутствии катализатора скорость реакции возрастает в

$$\frac{e^{-\frac{E_a^{кат}}{RT}}}{e^{-\frac{E_a^{ucx}}{RT}}} = e^{-\frac{(E_a^{кат} - E_a^{ucx})}{RT}} = e^{-\frac{(120000 - 165000)}{8,314 \cdot 473}} = 9,4 \cdot 10^4 \text{ раза}.$$

Тема 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Примеры решения задач

1. Запишите выражения для констант равновесия следующих реакций:

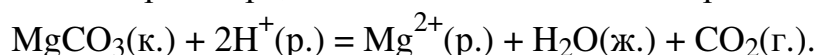


Решение:

Поскольку активности газообразных веществ равны их парциальным давлениям в атм, выражение для константы равновесия реакции (а) имеет вид:

$$K_a = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{NO}}^2}.$$

В константу равновесия входят концентрации (активности) только тех частиц, которые непосредственно участвуют в реакции. Поэтому для реакции (б), протекающей в растворе, необходимо составить сокращенное ионное уравнение:



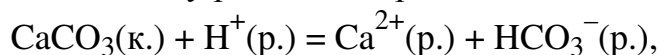
Тогда

$$K_b = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{Mg}^{2+}}}{C_{\text{H}^+}^2}.$$

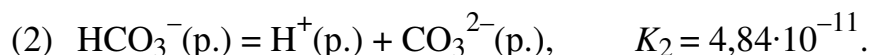
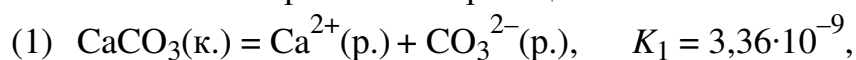
При записи константы равновесия реакции (в) учитываем, что активность воды, являющейся растворителем, равна 1:

$$K_v = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{p_{\text{CO}_2}}.$$

2. Вычислите константу равновесия реакции:

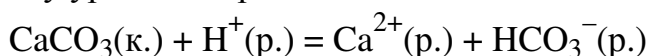


если известны константы равновесия реакций:



Решение:

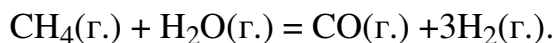
Поскольку уравнение реакции



может быть получено путем вычитания из уравнения реакции (1) уравнения реакции (2), то константа равновесия реакции рассчитывается делением константы равновесия первой реакции на константу равновесия второй реакции:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 3,36 \cdot 10^{-9} / 4,84 \cdot 10^{-11} = 69,4.$$

- 3.** По термодинамическим данным рассчитайте при 750°C константу равновесия реакции



Решение:

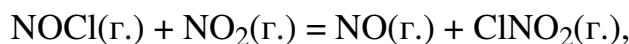
Из формулы $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ получим

$$\ln K = -\Delta_r G^\circ / RT.$$

Стандартная энергия Гиббса этой реакции рассчитана в примере 7 (тема 1) и равна -12822 Дж, тогда

$$\ln K = -(-12822 / 8,314 \cdot 1023) = 1,5, \quad K = e^{1,5} = 4,5.$$

- 4.** Вычислите при 600 К константу равновесия элементарной реакции



если для прямой реакции энергия активации $E_{a(\text{пр.})}$ равна 52,15 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель $A_{\text{пр.}}$ равен $3,97 \cdot 10^{-12}$; для обратной реакции энергия активации $E_{a(\text{обр.})}$ и предэкспоненциальный множитель $A_{\text{обр.}}$ равны 28,75 кДж/моль и $2,3 \cdot 10^{-12}$ соответственно.

Решение:

Для элементарной реакции константа равновесия K равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций

$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}}.$$

Вычислим константы скоростей прямой и обратной реакций по уравнению Аррениуса:

$$k_{\text{пр.}} = A_{\text{пр.}} \cdot e^{-E_{a(\text{пр.})} / RT} = 3,97 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-52150 / 8,314 \cdot 600} = 1,14 \cdot 10^{-16},$$

$$k_{\text{обр.}} = A_{\text{обр.}} \cdot e^{-E_{a(\text{обр.})} / RT} = 2,3 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-28750 / 8,314 \cdot 600} = 7,22 \cdot 10^{-15}.$$

Тогда константа равновесия K

$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{1,14 \cdot 10^{-16}}{7,22 \cdot 10^{-15}} = 0,0158.$$

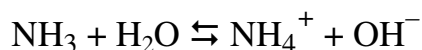
Тема 4. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Примеры решения задач

- 1.** Степень диссоциации аммиака в 0,001 М растворе равна 12,5%. Рассчитайте концентрацию ионов OH^- в этом растворе и константу диссоциации аммиака.

Решение:

Запишем реакцию диссоциации аммиака и выражение для константы равновесия этого процесса:



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}.$$

Из уравнения реакции видно, что равновесная концентрация гидроксид-ионов равна равновесной концентрации ионов аммония. Согласно определению степени диссоциации

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = \alpha C = 0,125 \cdot 0,001 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Равновесная концентрация молекул NH_3 в 0,001 М растворе:

$$[\text{NH}_3] = C - \alpha C = 0,001 - 0,000125 = 0,000875 \text{ моль/л.}$$

Подставим полученные значения в выражение для константы диссоциации и получим ее значение

$$K = \frac{(1,25 \cdot 10^{-4})^2}{8,75 \cdot 10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

- 2.** Вычислите степень диссоциации муравьиной кислоты НСООН в 0,8 М и 0,0008 М растворах.

Решение:

Константа диссоциации муравьиной кислоты НСООН $K = 1,78 \cdot 10^{-4}$. Проверим, можно ли для расчета ее степени диссоциации в растворах заданной концентрации воспользоваться упрощенной формулой

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

В 0,8 М растворе

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,8}} = 0,015 (1,5\%),$$

а в 0,0008 М

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,0008}} = 0,472 (47,2\%).$$

Как видно из этих результатов, для 0,8 М раствора расчет по упрощенной формуле применим, так как полученная величина $\alpha = 0,015$ (1,5%) намного меньше 1.

Степень диссоциации HCOOH в 0,0008 М растворе, рассчитанная по упрощенной формуле, составляет 0,472 (47,2%). Таким значением α нельзя пренебрегать в выражении, связывающем константу и степень диссоциации слабого электролита (см. уравнение 6.3 на стр. 107 учебника). Поэтому для получения правильного значения α нужно найти положительное значение корня квадратного уравнения:

$$0,0008\alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-4}\alpha - 1,8 \cdot 10^{-4} = 0,$$

$$\alpha = \frac{-1,8 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0008}}{2 \cdot 0,0008} = 0,375 \text{ (37,5\%).}$$

Таким образом, степень диссоциации муравьиной кислоты в 0,0008 М растворе $\alpha = 0,373$ (37,3%). Этот результат существенно отличается от результата, полученного по упрощенной формуле (47,2%).

- 3.** К литру 0,1 М раствора уксусной кислоты CH₃COOH добавили 0,01 моля хлороводорода HCl. Вычислите концентрацию ацетат-ионов и степень диссоциации CH₃COOH в полученном растворе. Изменением объема при растворении HCl можно пренебречь.

Решение:

Соляная кислота – сильный электролит и диссоциирует в растворе полностью



За счет ее диссоциации создается концентрация ионов H⁺, равная концентрации кислоты, т.е. 0,01 моль/л.

Уксусная кислота – слабый электролит, который диссоциирует обратимо



Концентрации ионов H⁺ и CH₃COO⁻, возникающие при диссоциации CH₃COOH, равны 0,1 α , где α – степень диссоциации уксусной кислоты в полученном растворе. Соответственно, концентрация непродиссоциировавших молекул уксусной кислоты

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - 0,1\alpha = 0,1(1-\alpha).$$

Запишем выражение для константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

из которого видно, что

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]}$$

Константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, концентрация молекул уксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1(1-\alpha)$, а концентрация ионов H^+ в полученном растворе равна сумме концентраций этих ионов, возникающих за счет диссоциации соляной и уксусной кислот, т.е.

$$[\text{H}^+] = (0,01 + 0,1\alpha) = 0,1(0,1 + \alpha).$$

Подставим эти выражения в формулу для расчета концентрации ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и получим

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \cdot (1-\alpha)}{0,1(0,1 + \alpha)} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (1-\alpha)}{(0,1 + \alpha)}$$

Поскольку уксусная кислота является слабой, к тому же равновесие ее диссоциации, согласно принципу Ле Шателье, смещается влево из-за присутствия в растворе сильной кислоты HCl , очевидно, что ее степень диссоциации α должна быть мала, так что можно считать, что $(0,1 + \alpha) \approx 0,1$ и $(1-\alpha) \approx 1$.

Отсюда

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Так как концентрация ионов CH_3COO^- в полученном растворе равна $0,1\alpha$,

$$\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4} / 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ (0,18\%)}$$

Как видно из полученного результата, в присутствии сильной кислоты степень диссоциации уксусной кислоты и, соответственно, ее вклад в концентрацию ионов H^+ пренебрежимо малы.

4. Рассчитайте pH 0,002 М раствора HNO_3 .

Решение:

Активность ионов водорода в разбавленных растворах сильных электролитов принимается равной их концентрации:

$$a_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+} = C_{\text{HNO}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(2 \cdot 10^{-3}) = 2,70.$$

5. Определите pH 0,05 М раствора NaOH при температуре 60°C .

Решение:

Концентрация ионов $[\text{OH}^-]$ в 0,05 М растворе NaOH равна 0,05 моль/л.

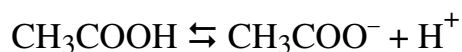
При температуре 60°C ионное произведение воды $K_B = 9,5 \cdot 10^{-14}$, а концентрация ионов H^+

$$[H^+] = 9,5 \cdot 10^{-14} / 0,05 = 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л, } pH = -\lg 1,9 \cdot 10^{-12} = 11,7.$$

- 6.** Определите pH 0,1 М раствора уксусной кислоты и рассчитайте, как он изменится, если к 1 л 0,1 М CH_3COOH добавить 0,01 моля HCl . Изменением объема при добавлении HCl можно пренебречь.

Решение:

Запишем уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение для ее константы диссоциации



$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Поскольку, как это видно из уравнения диссоциации, концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- равны, равновесная концентрация уксусной кислоты

$$[CH_3COOH] = C_{CH_3COOH} - [CH_3COO^-] = C_{CH_3COOH} - [H^+].$$

Уксусная кислота является слабой и диссоциирует в незначительной степени, поэтому можно записать, что

$$[CH_3COOH] \cong C_{CH_3COOH}.$$

Тогда константу диссоциации можно представить следующим образом:

$$K = \frac{[H^+]^2}{C_{CH_3COOH}}.$$

Откуда

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C_{CH_3COOH}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3}, \quad pH = 2,87.$$

В присутствии сильной кислоты степень диссоциации слабой значительно уменьшается (пример 3), поэтому концентрация ионов $[H^+]$ в растворе определяется исключительно ионами H^+ , возникающими при полной диссоциации сильной кислоты. Вследствие этого

$$[H^+] \cong C_{HCl} = 0,01 \text{ М, } \quad pH = 2.$$

При добавлении к 1 л 0,1 М CH_3COOH 0,01 моля HCl pH раствора уменьшится с 2,87 до 2.

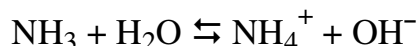
- 7.** Определите константу и $\Delta_r G_{298}^\circ$ диссоциации аммиака, если pH его 0,01 М раствора при 25°C равен 10,62.

Решение:

По известному значению рН найдем концентрацию гидроксид-ионов в растворе

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14-\text{pH})} = 10^{-3,38} = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

По уравнению диссоциации аммиака



видно, что

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_4^+] = 0,01 - 4,17 \cdot 10^{-4} = 9,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Подставим эти значения в выражение для константы диссоциации NH_3 :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(4,17 \cdot 10^{-4})^2}{9,58 \cdot 10^{-3}} = 1,82 \cdot 10^{-5}.$$

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса реакции соотношением

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

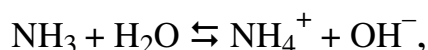
Подставляя значения R , T и K , находим $\Delta_r G^\circ_{298}$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln(1,82 \cdot 10^{-5}) = +27040 \text{ Дж} = 27,04 \text{ кДж.}$$

- 8.** Определите рН буферного раствора, полученного смешением 300 мл 0,8 М раствора NH_3 и 500 мл 0,6 М раствора NH_4Cl . Как изменится рН полученного раствора, если добавить к нему 0,1 моля кристаллического гидроксида калия?

Решение:

В буферном растворе, образованном слабым основанием и его солью, протекают реакции:



рН такого раствора рассчитывают по формуле:

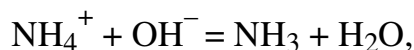
$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{NH}_3} + \lg \frac{C_0}{C_c} \text{ или } \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{NH}_3} + \lg \frac{n_0}{n_c}.$$

Рассчитаем, сколько молей основания и соли находится в полученном растворе:

$$n_{(\text{NH}_3)} = 0,8 \cdot 0,3 = 0,24 \text{ моль, } n_{(\text{NH}_4\text{Cl})} = 0,6 \cdot 0,5 = 0,3 \text{ моль,}$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 - \lg \frac{0,24}{0,3} = 9,35.$$

Добавление в буферный раствор 0,1 моля щелочи приводит к реакции



ведущей к увеличению количества аммиака в буферном растворе на 0,1 моль.

Количество соли при этом уменьшается также на 0,1 моль

$$n(\text{NH}_3) = 0,24 + 0,1 = 0,34 \text{ моль}, \quad n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ моль},$$

соответственно pH буферного раствора становится равным

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,34}{0,2} = 9,48, \text{ то есть возрастает с } 9,35 \text{ до } 9,48.$$

- 9.** Напишите уравнения гидролиза следующих солей и укажите среду их растворов: CrCl_3 , Na_2CO_3 , NH_4CN .

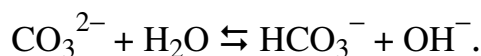
Решение:

Соль CrCl_3 образована катионом слабого основания $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и анионом сильной кислоты HCl . В растворе этой соли гидратированные катионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ вступают в протолитическое равновесие с молекулами воды (реакция гидролиза):



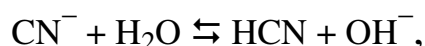
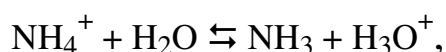
В результате этой реакции образуются ионы H_3O^+ , поэтому среда раствора кислая.

Соль Na_2CO_3 образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой H_2CO_3 , поэтому в протолитическое равновесие с молекулами воды вступают анионы CO_3^{2-} :



Реакция среды щелочная.

Соль NH_4CN образована слабым основанием NH_3 и слабой кислотой HCN . В этом случае в протолитических равновесиях с молекулами воды участвует и катион, и анион:



и pH раствора определяется преобладающим процессом.

Сравним константы диссоциации циановодородной кислоты и аммиака: $K_{\text{HCN}} = 6,16 \cdot 10^{-10}$, а $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Чем меньше константа диссоциации слабого электролита, тем больше константа и, соответственно, степень гидролиза. Так как $K_{\text{NH}_3} \gg K_{\text{HCN}}$ в большей степени протекает гидролиз аниона CN^- , в результате чего раствор соли NH_4CN имеет щелочную среду.

- 10.** Рассчитайте константу и степень гидролиза ионов Cr^{3+} по первой ступени в 0,1 М растворе, если константа диссоциации $\text{Cr}(\text{OH})_3$ по третьей ступени равна

$1,6 \cdot 10^{-10}$. Как изменится степень гидролиза при разбавлении раствора соли в 10 раз? Как изменится степень гидролиза при повышении температуры до 80°C ?

Решение:

Константа гидролиза по первой ступени иона Cr^{3+} вычисляется по формуле

$$K_{\Gamma 1} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}}} = \frac{10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-10}} = 6,25 \cdot 10^{-5}.$$

Константа гидролиза K_{Γ} и степень гидролиза h связаны друг с другом соотношением

$$K_{\Gamma} = \frac{h^2 C}{1-h}.$$

Так как константа гидролиза $K_{\Gamma} = 6,25 \cdot 10^{-5} \ll 1$, для расчета степени гидролиза можно воспользоваться упрощенной формулой

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} = \sqrt{\frac{6,25 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 2,5 \cdot 10^{-2} (2,5 \%).$$

При разбавлении в 10 раз концентрация ионов Cr^{3+} станет равной 0,01 М, тогда

$$h = \sqrt{\frac{6,25 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 7,9 \cdot 10^{-2} (7,9 \%),$$

т.е. она возрастает в $\frac{7,9 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-2}} \approx 3,2$ раза.

При повышении температуры константа гидролиза возрастает, так как ионное произведение воды увеличивается (при 80°C $K_{\text{В}} = 25 \cdot 10^{-14}$), а константа диссоциации $\text{Cr}(\text{OH})_3$ по третьей ступени с ростом температуры практически не изменяется. Тогда

$$K_{\Gamma}(80^\circ\text{C}) = \frac{25 \cdot 10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,56 \cdot 10^{-3},$$

откуда

$$h = \sqrt{\frac{1,56 \cdot 10^{-3}}{0,1}} = 0,125 (12,5\%).$$

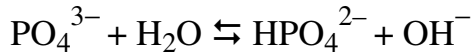
При повышении температуры до 80°C степень гидролиза возросла

в $\frac{0,125}{0,025} = 5$ раз.

11. Определите степень гидролиза по первой ступени и рН 0,1 М раствора Na_3PO_4 .

Решение:

Запишем уравнение гидролиза фосфат-ионов PO_4^{3-} по первой ступени и рассчитаем соответствующую этому процессу константу:



$$K_{\Gamma 1} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д}}(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{10^{-14}}{4,79 \cdot 10^{-13}} = 0,209.$$

Сначала попробуем рассчитать степень гидролиза по упрощенной формуле:

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{PO}_4^{3-}}}} = \sqrt{\frac{0,209}{0,1}} = 1,45 (> 100 \%).$$

Из полученного результата следует, что использование упрощенной формулы для расчета h некорректно, поэтому определить степень гидролиза можно, только решив квадратное уравнение

$$h^2 C(\text{PO}_4^{3-}) + hK_{\Gamma} - K_{\Gamma} = 0.$$

После подстановки известных значений $C(\text{PO}_4^{3-})$ и K_{Γ} уравнение приобретает вид:

$$0,1h^2 + 0,209h - 0,209 = 0,$$

$$h = \frac{-0,209 + \sqrt{(0,209)^2 - 4 \cdot 0,1 \cdot (-0,209)}}{2 \cdot 0,1} = 0,74.$$

Решение этого уравнения дает значение $h = 0,74$ (74%), которое в отличие от полученного по сокращенной формуле имеет физический смысл (<100%).

Чтобы определить рН раствора, найдем концентрацию гидроксид-ионов и рОН

$$[\text{OH}^-] = h \cdot C(\text{PO}_4^{3-}) = 0,36 \cdot 0,1 = 0,036 \text{ моль/л}, \quad \text{рОН} = -\lg 0,036 = 1,44.$$

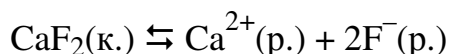
Откуда

$$\text{рН} = 14 - \text{рОН} = 14 - 1,44 = 12,56.$$

12. Произведение растворимости соли CaF_2 при 25°C равно $3,45 \cdot 10^{-11}$. Вычислите ее растворимость (моль/л).

Решение:

Произведение растворимости CaF_2 – это константа равновесия процесса растворения:



$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2.$$

Из уравнения реакции видно, что каждый моль растворенной соли дает 1 моль катионов Ca^{2+} и 2 моля анионов F^- . Следовательно, если принять растворимость

CaF_2 в воде при стандартной температуре за x , то концентрация $[\text{Ca}^{2+}]$ будет тоже равна x , а $[\text{F}^-] = 2x$.

Тогда

$$\text{ПР} = (x) \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 3,45 \cdot 10^{-11},$$

откуда

$$x = \sqrt[3]{\frac{3,45 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

т.е. растворимость CaF_2 в воде равна $2,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

- 13.** Будет ли выпадать осадок CaF_2 при смешивании равных объемов 0,001 М растворов CaCl_2 и NaF , если $\text{ПР}(\text{CaF}_2)$ равно $3,45 \cdot 10^{-11}$?

Решение:

Соли CaCl_2 и NaF в растворах диссоциируют полностью, поэтому концентрации ионов Ca^{2+} и F^- совпадают с концентрациями соответствующих солей, которые с учетом разбавления в 2 раза составляют $0,001/2 = 5 \cdot 10^{-4}$ М.

Тогда произведение концентраций ионов Ca^{2+} и F^- в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, будет равно:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{F}^-}^2 = (5 \cdot 10^{-4}) \cdot (5 \cdot 10^{-4})^2 = 1,25 \cdot 10^{-10}.$$

Полученное значение больше, чем $\text{ПР}(\text{CaF}_2) = 3,45 \cdot 10^{-11}$. Следовательно, осадок CaF_2 должен выпадать.

- 14.** Во сколько раз растворимость (моль/л) CaF_2 в 0,01 М растворе CaCl_2 меньше, чем в чистой воде? $\text{ПР}(\text{CaF}_2) = 3,45 \cdot 10^{-11}$.

Решение:

Обозначим растворимость CaF_2 в 0,01 М растворе CaCl_2 за y . Соответственно, концентрация ионов Ca^{2+} , образующихся при диссоциации CaF_2 , также равна y . Однако общая концентрация ионов Ca^{2+} в растворе складывается из числа ионов, образующихся как при растворении CaF_2 , так и при диссоциации CaCl_2 .

Поэтому можно записать:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 + y.$$

Концентрация ионов $[\text{F}^-]$ равна $2y$.

Подставив значения $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{F}^-]$ в выражение для ПР, получим

$$\text{ПР} = (0,01 + y) \cdot (2y)^2.$$

Растворимость CaF_2 в воде равна $2,05 \cdot 10^{-4}$. В присутствии одноименных ионов она будет еще меньше (принцип Ле Шателье!), поэтому в первом сомножителе величиной y можно пренебречь и записать

$$\text{ПР} = (0,01) \cdot (2y)^2 = 0,04 \cdot y^2 = 3,45 \cdot 10^{-11},$$

откуда можно определить значение y :

$$y = \sqrt{\frac{3,45 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 10^{-2}}} = 2,94 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

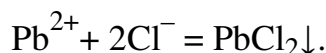
Растворимость CaF_2 в 0,01 М растворе CaCl_2 меньше, чем его растворимость в

чистой воде в $\frac{2,05 \cdot 10^{-4}}{2,94 \cdot 10^{-5}} \approx 7$ раз.

- 15.** При какой концентрации хлорид-ионов начнется выпадение осадка PbCl_2 , если к 0,01 М раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ приливать концентрированную соляную кислоту? Изменением объема раствора при добавлении HCl можно пренебречь.

Решение:

Запишем реакцию образования осадка PbCl_2 :



Осадок выпадает, когда произведение концентраций ионов в растворе в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции образования осадка, оказывается больше произведения растворимости:

$$C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^-}^2 > \text{ПР}(\text{PbCl}_2).$$

Выразим из этого неравенства концентрацию ионов Cl^- :

$$C_{\text{Cl}^-} > \sqrt{\frac{\text{ПР}(\text{PbCl}_2)}{C_{\text{Pb}^{2+}}}}.$$

Подставив в полученное выражение концентрацию ионов Pb^{2+} , равную концентрации $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, и табличное значение $\text{ПР}(\text{PbCl}_2)$, равное $1,7 \cdot 10^{-5}$, получим:

$$C_{\text{Cl}^-} > \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 0,041 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, выпадение осадка PbCl_2 начнется, когда концентрация хлорид-ионов в растворе станет больше 0,041 моль/л.

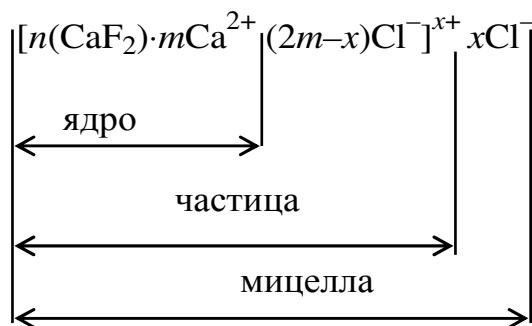
- 16.** Если при сливании равных объемов 0,001 М растворов CaCl_2 и NaF осадок CaF_2 образует коллоидную систему, то каким будет строение коллоидной частицы и знак ее электрического заряда? Какие ионы можно использовать для того, чтобы вызвать коагуляцию этого коллоидного раствора?

Решение:

В задании 13 было показано, что условие выпадения осадка при сливании равных объемов 0,001 М растворов CaCl_2 и NaF выполняется.

$$C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{F}^-}^2 = 1,25 \cdot 10^{-10} > \text{ПР}(\text{CaF}_2) = 3,45 \cdot 10^{-11}.$$

Выпадающие в осадок кристаллы CaF_2 могут образовывать коллоидные частицы, строение которых представляется следующим образом. Поверхность кристалла CaF_2 достраивается ионами, которые, с одной стороны, входят в состав ядра, а с другой стороны – присутствуют в растворе в избытке. В нашем случае это ионы Ca^{2+} . В результате кристалл со слоем прочно связанных с ним ионов Ca^{2+} (ядро коллоидной частицы) приобретает положительный заряд. Этот заряд притягивает к себе *противоионы* – анионы Cl^- (так как эти ионы тоже присутствуют в растворе в избытке). Однако не все противоионы прочно связаны с коллоидной частицей – часть из них благодаря тепловому движению удаляется от нее на значительное расстояние. Поэтому коллоидная частица, как и ее ядро имеет (хотя и меньший по величине) положительный заряд. При сближении частиц возникают силы отталкивания, которые препятствуют их слипанию. Заряженная частица вместе с слабо связанными с ней противоионами называется *мицеллой*.



Для того чтобы вызвать коагуляцию полученного в данных условиях коллоидного раствора CaF_2 , следует добавить к нему отрицательно заряженные ионы, например, SO_4^{2-} или PO_4^{3-} .

Тема 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

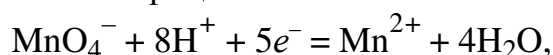
Примеры решения задач

- 1.** Составьте уравнение реакции, протекающей при пропускании сероводорода H_2S через раствор перманганата калия KMnO_4 , подкисленный серной кислотой.

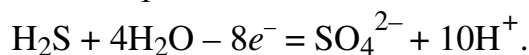
Решение:

В кислой среде перманганат-ионы MnO_4^- восстанавливаются до ионов Mn^{2+} , а сероводород окисляется сильными окислителями до сульфат-ионов SO_4^{2-} .

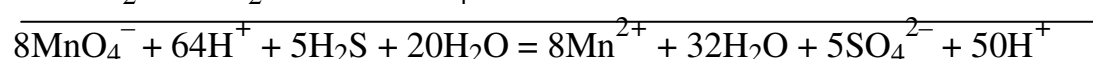
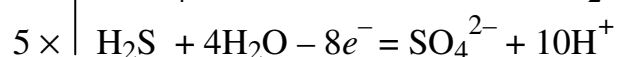
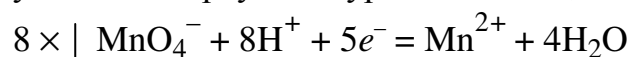
Уравнение процесса восстановления:



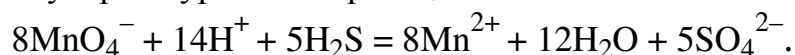
уравнение процесса окисления:



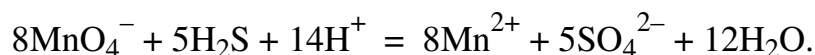
Для достижения баланса по числу принимаемых и отдаваемых электронов умножим первую полуреакцию на 8, а вторую – на 5, а затем сложим их



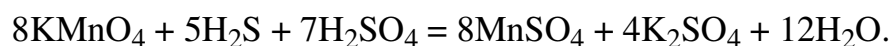
После сокращения ионов H^+ и молекул H_2O получим краткое ионно-молекулярное уравнение реакции:



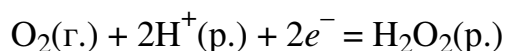
Для того чтобы перейти к молекулярному уравнению, к левой и правой частям краткого ионно-молекулярного уравнения добавим необходимое число ионов K^+ и SO_4^{2-} , которые входили в состав исходных веществ – перманганата калия и серной кислоты:



Объединив ионы в молекулы, получим полное молекулярное уравнение реакции:



- 2.** Вычислите электродный потенциал процесса:



при концентрации пероксида водорода 2 моль/л, парциальном давлении кислорода 0,2 атм и рН равном 5. Стандартный электродный потенциал этого процесса $E^\circ = +0,695 \text{ В}$.

Решение:

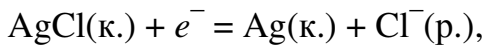
Запишем для указанного процесса уравнение Нернста:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p(\text{O}_2) \cdot C(\text{H}^+)^2}{C(\text{H}_2\text{O}_2)}.$$

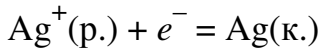
Подставим в уравнение значение E° и численные значения остальных величин, заданных в условии задачи. Учтем, что при $\text{pH} = 5$ $C(\text{H}^+) = 10^{-5}$ моль/л:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,695 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,2 \cdot (10^{-5})^2}{2} = 0,371 \text{ В}.$$

3. Вычислите стандартный электродный потенциал процесса:



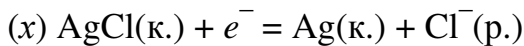
если стандартный электродный потенциал процесса:



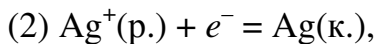
равен +0,7996 В, а произведение растворимости AgCl составляет $1,77 \cdot 10^{-10}$.

Решение:

Поскольку уравнение процесса



можно представить как сумму уравнений двух других процессов:



стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ(x)$ рассчитывается как сумма $\Delta_r G^\circ(1)$ и $\Delta_r G^\circ(2)$.

Для вычисления стандартной энергии Гиббса процесса (1) воспользуемся формулой

$$\Delta_r G^\circ(1) = -RT \ln K.$$

Так как K процесса (1) равна $\text{PP}(\text{AgCl})$

$$\Delta_r G^\circ(1) = -RT \ln \text{PP}(\text{AgCl}) = -8,314 \cdot 298 \ln(1,77 \cdot 10^{-10}) = +55,6 \text{ кДж}.$$

Стандартную энергию Гиббса процесса (2) вычисляем по значению его стандартного электродного потенциала:

$$\Delta_r G^\circ(2) = -nFE^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = -1 \cdot 96495 \cdot 0,7996 = -77,1 \text{ кДж}.$$

Рассчитываем стандартную энергию Гиббса процесса (x):

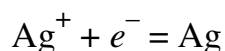
$$\Delta_r G^\circ(x) = \Delta_r G^\circ(1) + \Delta_r G^\circ(2) = +55,6 - 77,1 = -21,5 \text{ кДж}$$

и значение его стандартного электродного потенциала:

$$E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = -\frac{-21500}{1 \cdot 96485} = 0,223 \text{ В}.$$

Полученное значение хорошо совпадает с табличным значением 0,222 В.

- 4.** Рассчитайте электродный потенциал серебряной пластинки в насыщенном растворе хлорида серебра, если стандартный электродный потенциал процесса:



равен +0,7996 В, а произведение растворимости AgCl составляет $1,77 \cdot 10^{-10}$.

Решение:

Запишем уравнение Нернста для полуреакции восстановления ионов серебра:

$$E = E^\circ + 0,059 \lg C(\text{Ag}^+)$$

Определим концентрацию ионов Ag^+ в насыщенном растворе AgCl. Поскольку равновесные концентрации ионов Ag^+ и Cl^- в этом растворе равны, можно записать

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

откуда

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}.$$

Подставив полученное значение концентрации ионов серебра в уравнение Нернста, получим электродный потенциал серебра в насыщенном растворе AgCl

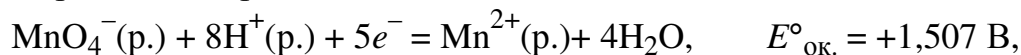
$$E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ = 0,7996 + 0,059 \ln(1,33 \cdot 10^{-5}) = 0,512 \text{ В}.$$

Данное значение заметно отличается от стандартного потенциала $E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ$ равного 0,222 В. Это связано с тем, что стандартная величина определяется при концентрации хлорид-ионов 1 моль/л.

- 5.** Рассчитайте разность стандартных электродных потенциалов реакции окисления хлорид-иона в растворе соляной кислоты до хлора перманганатом калия и сделайте вывод о возможности ее самопроизвольного протекания. Запишите выражение для константы равновесия реакции и рассчитайте ее значение.

Решение:

Запишем полуреакции, составляющие данный процесс, и выпишем из таблиц их стандартные электродные потенциалы:



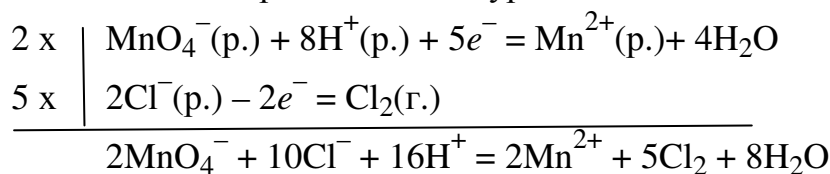
Поскольку в таблицах приведены потенциалы восстановления, для второй реакции находим в таблице потенциал обратного процесса и записываем его без изменения знака.

Тогда, разность стандартных электродных потенциалов реакции

$$\Delta E^\circ = E_{\text{ок.}}^\circ - E_{\text{вос.}}^\circ = 1,507 - 1,36 = 0,147 \text{ В}.$$

Разность электродных потенциалов положительная, поэтому при стандартных состояниях участников реакция протекает самопроизвольно.

Для того чтобы записать выражение для константы равновесия реакции необходимо составить ее краткое ионное уравнение:



$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 p(\text{Cl}_2)^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Cl}^-]^{10} [\text{H}^+]^{16}}$$

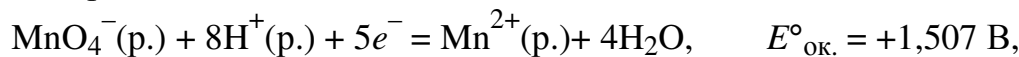
Поскольку общее число электронов, которое переносится в данной реакции от восстановителя к окислителю равно 10:

$$K = 10^{\frac{nE^\circ}{0,059}} = 10^{\frac{10 \cdot 0,147}{0,059}} = 10^{24,92} = 8,2 \cdot 10^{24}$$

- 6.** Определите возможность окисления хлорид-ионов в растворе соляной кислоты до хлора перманганатом калия при $\text{pH} = 2$ и следующих концентрациях остальных участников процесса: $C(\text{MnO}_4^-) = 0,01$ моль/л, $C(\text{Mn}^{2+}) = 0,01$ моль/л, $p(\text{Cl}_2) = 0,01$ атм, $C(\text{Cl}^-) = 0,01$ моль/л.

Решение:

Запишем уравнения Нернста для полуреакций, составляющих процесс, и рассчитаем реальные значения их потенциалов:



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,507 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C(\text{H}^+)^8}{C(\text{Mn}^{2+})} = 1,318 \text{ В},$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)}{C(\text{Cl}^-)^2} = 1,419 \text{ В}.$$

Вычитая из электродного потенциала окислителя (перманганат-иона) потенциал восстановителя (хлорид-иона), найдем разность электродных потенциалов при заданных условиях:

$$\Delta E = 1,318 - 1,419 = -0,101 \text{ В}.$$

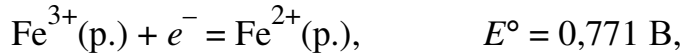
Полученное отрицательное значение свидетельствует о том, что при заданных концентрациях реагентов самопроизвольное протекание реакции невозможно.

7. Смешали равные объемы следующих растворов: 0,0008 М FeCl₃, 0,4 М FeCl₂, 0,04 М KI и 0,001 М I₂. Напишите уравнение реакции, которая будет самопроизвольно протекать в полученном растворе.

Решение:

При смешивании равных объемов растворов четырех веществ концентрация каждого из них станет меньше первоначальной в четыре раза: $C(\text{FeCl}_3) = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{FeCl}_2) = 0,1$ моль/л, $C(\text{KI}) = 0,01$ моль/л и $C(\text{I}_2) = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Выпишем из таблиц стандартные электродные потенциалы полуреакций восстановления железа(III) до железа(II) и иода до иодид-иона:

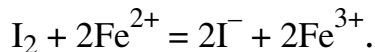


Затем по уравнению Нернста вычислим электродные потенциалы полуреакций с учетом реальных концентраций участников процесса:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 0,612 \text{ В},$$

$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,65 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{(0,01)^2} = 0,66 \text{ В}.$$

В самопроизвольно протекающей реакции $\Delta E > 0$, т.е. электродный потенциал окислителя больше потенциала восстановителя. В данных условиях реальный потенциал $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ больше, чем потенциал $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, следовательно, самопроизвольно протекает реакция, в которой иод является окислителем, а ионы Fe^{2+} – восстановителем:



а) $C_{\text{Br}^-} = 0,1$ моль/л и $C_{\text{Mn}^{2+}} = 0,1$ моль/л.

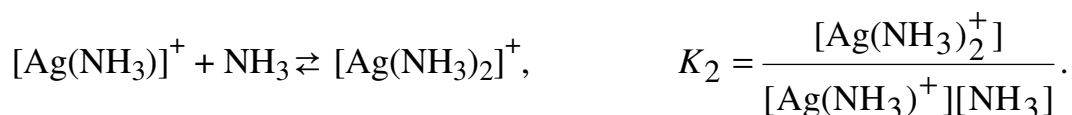
Тема 6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Примеры решения задач

- 1.** Известны константы устойчивости комплексных частиц $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ ($\beta_1 = 1,8 \cdot 10^3$) и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\beta_2 = 1,1 \cdot 10^7$). Определите ступенчатые константы K_1 и K_2 процесса образования комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Решение:

Ступенчатые константы образования комплексной частицы – это константы равновесия последовательных процессов присоединения лигандов к комплексообразователю:



Константа устойчивости комплексной частицы β равна произведению всех последовательных ступенчатых констант ее образования:

$$\beta_1([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) = K_1, \quad \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = K_1 \cdot K_2.$$

Следовательно, $K_1 = \beta_1 = 1,8 \cdot 10^3$, а

$$K_2 = \frac{\beta_2}{K_1} = \frac{1,1 \cdot 10^7}{1,8 \cdot 10^3} = 6,1 \cdot 10^3.$$

- 2.** Вычислите концентрацию ионов Fe^{2+} в 0,1 М растворе гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, содержащем также 0,01 моль/л KCN.

Решение:

Запишем выражение для константы устойчивости комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, табличное значение которой равно $1,0 \cdot 10^{37}$:

$$\beta([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6} = 1,0 \cdot 10^{37}.$$

Выразим из него концентрацию ионов Fe^{2+} :

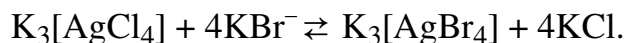
$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{CN}^-]^6 \cdot \beta}.$$

Так как константа устойчивости β очень велика, то в присутствии дополнительного количества цианид-ионов, образовавшихся при диссоциации KCN, распад комплексных частиц протекает в незначительной степени. Поэтому можно при-

нять, что равновесная концентрация ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равна исходной концентрации комплексной соли (0,1 моль/л), а равновесная концентрация цианид-ионов равна исходной концентрации KCN (0,01 моль/л). Подставим эти числа в уравнение и вычислим концентрацию ионов Fe^{2+} :

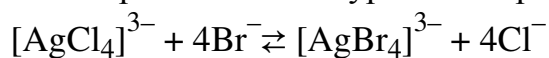
$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{0,1}{(0,01)^6 \cdot 1,0 \cdot 10^{37}} = 1,0 \cdot 10^{-26} \text{ моль/л.}$$

- 3.** Запишите выражение для константы равновесия и определите, в каком направлении смещено равновесие, протекающей в водном растворе, реакции



Решение:

Запишем краткое ионное уравнение реакции:



и выражение для ее константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{AgBr}_4^{3-}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{AgCl}_4^{3-}][\text{Br}^-]^4}.$$

Умножив числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов серебра, получим:

$$K = \frac{[\text{AgBr}_4^{3-}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{AgCl}_4^{3-}][\text{Br}^-]^4} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^4}{[\text{AgCl}_4^{3-}]} \cdot \frac{[\text{AgBr}_4^{3-}]}{[\text{Br}^-]^4[\text{Ag}^+]} = \frac{\beta([\text{AgBr}_4]^{3-})}{\beta([\text{AgCl}_4]^{3-})}.$$

Подставив табличные значения констант устойчивости β соответствующих комплексов, найдем значение K :

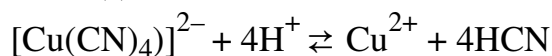
$$K = \frac{1,6 \cdot 10^9}{8,3 \cdot 10^5} = 1,9 \cdot 10^3.$$

Константа равновесия больше единицы, следовательно, равновесие смещено вправо, в сторону образования бромидного комплекса серебра.

- 4.** Определите, будет ли разрушаться цианидный комплекс меди $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ при добавлении сильной кислоты.

Решение:

Запишем краткое ионное уравнение реакции взаимодействия цианидного комплекса меди с сильной кислотой:



и выражение для константы равновесия реакции:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{HCN}]^4}{[\text{H}^+]^4[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}]}$$

Умножив числитель и знаменатель на концентрацию ионов CN^- в четвертой степени, получим:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{HCN}]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}][\text{H}^+]^4} \frac{[\text{CN}^-]^4}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{1}{\beta_{([\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}]}) \cdot K_{\text{д}(\text{HCN})}^4} = \\ &= \frac{1}{2,0 \cdot 10^{27} \cdot (6,16 \cdot 10^{-10})^4} = 3,4 \cdot 10^9. \end{aligned}$$

Большое значение константы равновесия свидетельствует о том, что равновесие реакции смещено вправо и сильная кислота должна разрушать комплекс.

- 5.** К 0,1 М раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, содержащему также 1 моль/л NH_3 , добавляют насыщенный раствор NaI . Пренебрегая изменением объема раствора, рассчитайте, при какой концентрации иодид-ионов должно начаться осаждение AgI .

Решение:

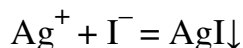
Запишем константу устойчивости комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и выразим из нее концентрацию свободных ионов серебра:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}, \\ [\text{Ag}^+] &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta \cdot [\text{NH}_3]^2}. \end{aligned}$$

Подставив табличное значение константы устойчивости комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\beta = 1,1 \cdot 10^7$), заданную концентрацию аммиака (1 моль/л) и концентрацию ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, равную 0,1 моль/л, получим

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,1}{1,1 \cdot 10^7 \cdot 1^2} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Осаждение AgI в результате протекания реакции:



должно начаться, когда произведение концентраций ионов Ag^+ и I^- станет больше произведения растворимости AgI :

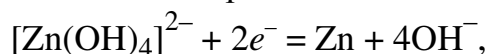
$$C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{I}^-) > \text{ПР}(\text{AgI}) = 8,52 \cdot 10^{-17}.$$

Решив это неравенство относительно $C(\text{I}^-)$, получим:

$$C(\text{I}^-) > \frac{\text{ПР}}{C(\text{Ag}^+)} > \frac{8,52 \cdot 10^{-17}}{9,1 \cdot 10^{-9}} > 9,4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Необходимая для образования осадка концентрация ионов Γ^- достигается при добавлении очень небольшого количества NaI.

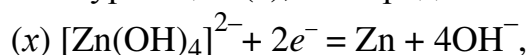
6. Вычислите электродный потенциал процесса:



если известны $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$ и $\beta([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = 6,3 \cdot 10^{14}$.

Решение:

Уравнение полуреакции (x), электродный потенциал которой нужно определить,



получается при вычитании из уравнения полуреакции восстановления ионов Zn^{2+}



уравнения реакции образования комплексного иона $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$



Поэтому стандартная энергия Гиббса реакции (x) равна разности стандартных энергий Гиббса реакций (1) и (2):

$$\Delta_r G^\circ_{298}(x) = \Delta_r G^\circ_{298}(1) - \Delta_r G^\circ_{298}(2).$$

Вычислим стандартные энергии Гиббса процессов (1) и (2):

$$\Delta_r G^\circ_{298}(1) = -nF\Delta E^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot (-0,76) = 146657 \text{ Дж},$$

$$\Delta_r G^\circ_{298}(2) = -RT \ln K = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln 6,3 \cdot 10^{14} = -84427 \text{ Дж}.$$

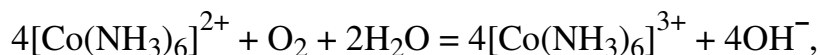
Тогда

$$\Delta_r G^\circ_{298}(x) = 146657 + 84427 = 231084 \text{ Дж},$$

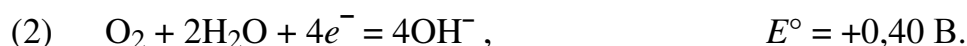
$$E^\circ_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}} = -\frac{\Delta_r G^\circ_{298}(x)}{nF} = -\frac{231084}{2 \cdot 96485} = -1,2 \text{ В}.$$

(Табличное значение $E^\circ_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}} = -1,22 \text{ В}$)

7. Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ и константу равновесия реакции окисления кислородом воздуха ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в водном растворе



если известны стандартные электродные потенциалы следующих полуреакций:



Сделайте вывод о возможности протекания этой реакции.

Решение:

В этой реакции комплексные ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ являются восстановителем, а кислород – окислителем. Вычислим стандартную разность электродных потенциалов реакции: $\Delta E^\circ = E^\circ(2) - E^\circ(1) = 0,40 - 0,11 = 0,29 \text{ В}$.

Положительное значение ΔE° свидетельствует о том, что при стандартных состояниях всех участников реакция должна протекать самопроизвольно. Рассчитаем энергию Гиббса и константу равновесия реакции при 298 К:

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -4 \cdot 96,485 \cdot 0,29 = -111,92 \text{ кДж.}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{RT}} = 5,6 \cdot 10^{18}.$$

Тема 7. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СВОЙСТВА АТОМОВ.

Примеры решения задач

- 1.** Расположите $4p$ -, $4s$ -, $3d$ - и $4d$ -орбитали многоэлектронного атома в порядке увеличения их энергии. В какой последовательности происходит их заполнение электронами?

Решение:

Энергия АО увеличивается с увеличением номера энергетического уровня (главного квантового числа), а в пределах уровня – в порядке возрастания орбитального квантового числа, т.е. в следующей последовательности:

$$E(3d) < E(4s) < E(4p) < E(4d)$$

Однако заполнение электронами начинается с орбитали $4s$, так как при переходе электрона с $4s$ на $3d$ -орбиталь общая энергия атома возрастает из-за усиления межэлектронного отталкивания

- 2.** Запишите электронную конфигурацию атома S и иона Fe^{3+} . Подчеркните у атома серы валентные электроны.

Решение:

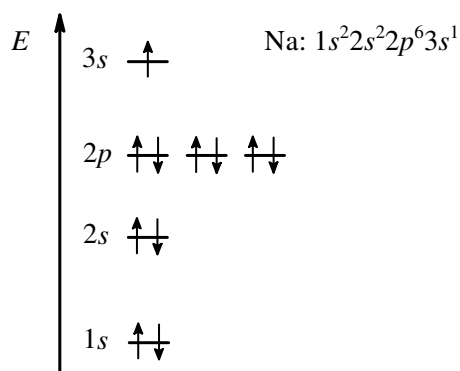
В атоме серы 16 электронов. Конфигурация атома $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^4}$.

В катионе Fe^{3+} на три электрона меньше, чем в атоме железа, имеющем конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. При образовании катиона d -металла от атома в первую очередь отрываются внешние s -электроны, а лишь затем – d -электроны, поэтому ион Fe^{3+} имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$.

- 3.** Постройте схематическую энергетическую диаграмму АО атома натрия.

Решение:

Электронная конфигурация атома натрия – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Изобразим на схеме атомные орбитали в порядке увеличения их энергии. Затем разместим на этих орбиталях электроны:



- 4.** Расставьте в порядке возрастания первой энергии ионизации следующие элементы: Cl, F, Na.

Решение:

Хлор и фтор находятся в одной группе. С ростом атомного номера в группах непериодических элементов происходит уменьшение энергии ионизации, поэтому $I_1(\text{F}) > I_1(\text{Cl})$. Натрий находится в начале третьего периода, а хлор – в конце его. В периодах с увеличением атомного номера наблюдается тенденция к увеличению энергии ионизации, поэтому $I_1(\text{Cl}) > I_1(\text{Na})$. Таким образом, $I_1(\text{Na}) < I_1(\text{Cl}) < I_1(\text{F})$.

- 5.** Расставьте в порядке убывания их электроотрицательности следующие элементы: Cl, F, Ge, P.

Решение:

Электроотрицательность *s*- и *p*-элементов убывает при движении по периодам справа налево, а по группам – сверху вниз, поэтому $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{P}) > \chi(\text{Ge})$

- 6.** Какой атом имеет больший размер: N или F?

Решение:

По периоду радиус атома уменьшается, т.к. заряд ядра растет, а число энергетических уровней не изменяется. Поэтому радиус атома фтора меньше, чем атома азота. Табличные значения ($r(\text{F}) = 64$ пм, $r(\text{N}) = 71$ пм) подтверждают этот вывод.

- 7.** Прокомментируйте изменение радиусов атомов элементов 4 группы:

Элемент	Ti	Zr	Hf
r , пм	136	154	152

Решение:

В группах переходных металлов радиус атома *4d*-металла больше, чем атома *3d*-элемента той же группы, но атом *5d*-элемента имеет приблизительно такой же размер, как и *4d*- (в разных группах он может быть немного меньше или немного больше). Причиной такого изменения радиусов является *лантаноидное сжатие* — уменьшение размеров атомов при прохождении семейства лантаноидов из-за возрастания заряда ядра при заполнении глубоко лежащей *4f*-оболочки.

Тема 8. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. МЕТОД ГИЛЛЕСПИ

Примеры решения задач

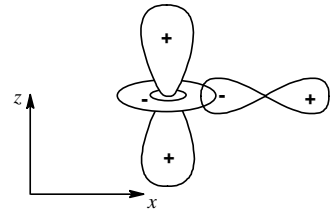
1. Изобразите схемы перекрывания следующих орбиталей двух атомов. Примите линию, соединяющую атомы, за ось x :

- а) p_x и d_{z^2} б) p_x и d_{xy} в) p_z и d_{xz}

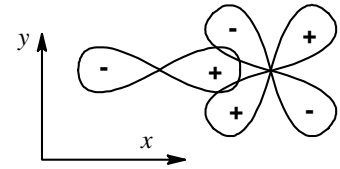
К какому типу относится каждое из этих перекрываний?

Решение:

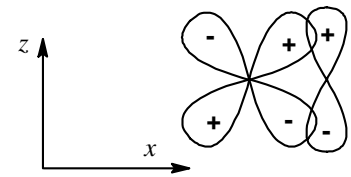
а) Перекрывание орбиталей p_x и d_{z^2} является эффективным и относится к σ -типу.



б) Перекрывание орбиталей p_x и d_{xy} неэффективно (перекрывание с одинаковыми знаками компенсируется перекрыванием с разными знаками):



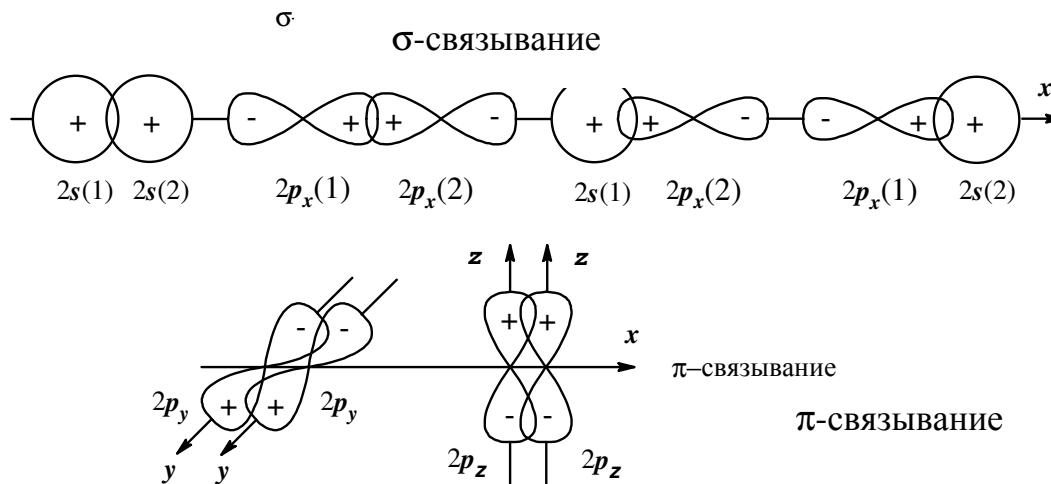
в) Перекрывание орбиталей p_z и d_{xz} является эффективным и относится к π -типу:



2. Постройте энергетическую диаграмму иона N_2^+ , определите кратность связи в нем, охарактеризуйте его магнитные свойства.

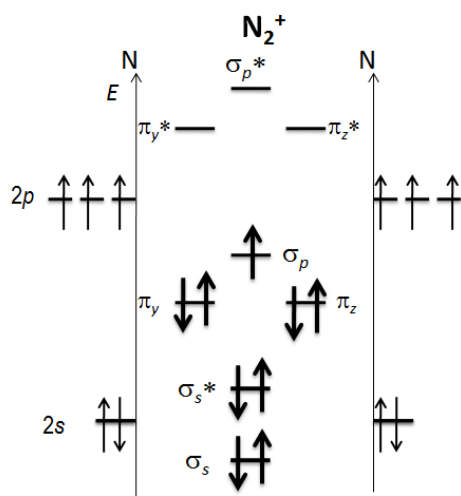
Решение:

На рисунке показаны возможные типы перекрывания АО двух атомов азота.



В результате образуются 4 связывающие и 4 разрыхляющие МО.

Каждый атом азота имеет 5 валентных электронов, поэтому, с учетом положи-



тельного заряда частицы N_2^+ , на ее МО необходимо разместить 9 электронов ($5 + 5 - 1 = 9$) руководствуясь принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Хунда:

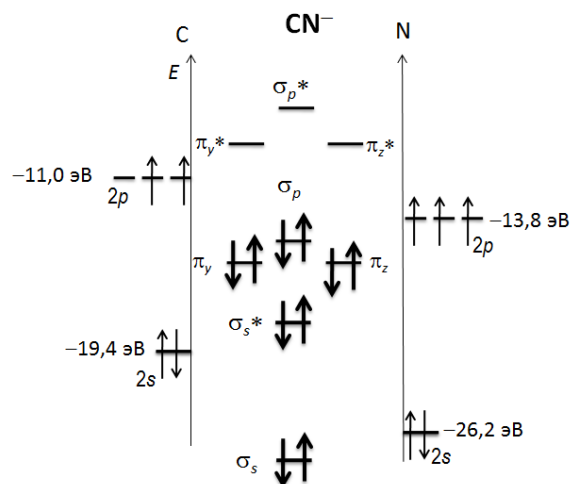
Поскольку один электрон остается неспаренным, ион N_2^+ парамагнитный. Определим кратность связи: на связывающих МО находится 7 электронов, на разрыхляющих – 2 электрона. $КС = 1/2(7 - 2) = 2,5$.

- 3.** Постройте энергетическую диаграмму иона CN^- , охарактеризуйте его магнитные свойства и определите кратность связи.

Решение:

При построении энергетической диаграммы МО учтем, что энергия $2s$ - и $2p$ -АО азота меньше, чем энергия $2s$ - и $2p$ -АО углерода. Поэтому энергии связывающих МО будут ближе к энергиям АО азота, а энергии разрыхляющих МО будут ближе к энергиям АО углерода.

Общее число электронов, принимающих участие в образовании связи, равно 10, а именно: 4 от атома углерода, 5 от атома азота и еще один электрон, обеспечивающий заряд цианид-иона. Распределим электроны по МО: Поскольку все электроны спарены, ион CN^- диамагнитный. Кратность связи $КС = 1/2(8 - 2) = 3$.

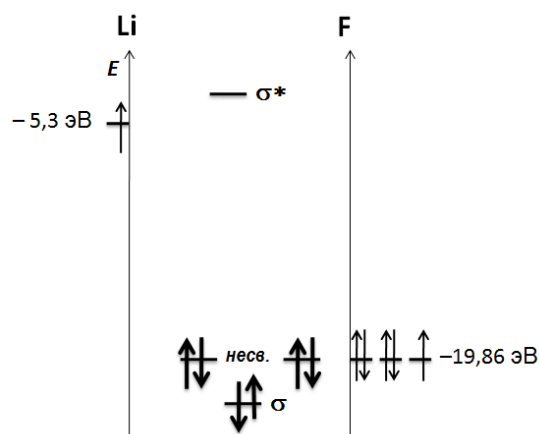


- 4.** Постройте энергетическую диаграмму молекулы LiF, охарактеризуйте ее магнитные свойства и определите кратность связи.

Решение:

Энергии АО лития и фтора сильно различаются, поэтому $2s$ -орбиталь атома лития не может эффективно перекрываться с $2s$ -орбиталью атома фтора. $2s$ -орбиталь фтора с 2 электронами превращается в МО без изменения энергии и является несвязывающей МО. Симметрия $2p_y$ и $2p_z$ -орбиталей атома фтора не

позволяет им эффективно перекрываться с $2s$ -АО лития, поэтому из них образуются две несвязывающие МО, энергия которых равна энергии исходных АО.



На МО размещается шесть электронов: один электрон от атома лития и пять – от атома фтора. Поскольку на всех МО электроны спарены, молекула LiF диамагнитная. На связывающей МО находится 2 электрона, на разрыхляющей – 0, поэтому $KC = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$. Наличие электронов на несвязывающих орбиталях на кратность связи не влияет.

5. Методом Гиллеспи определите геометрию молекулы H_2S .

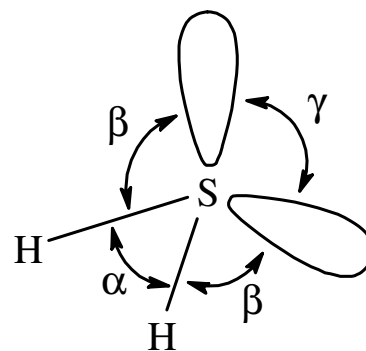
Решение:

Центральный атом – S. Атомы окружения – H.

У центрального атома серы шесть валентных электронов. От каждого атома водорода на образование связи идет по одному электрону – значит всего электронов $6 + 1 \cdot 2 = 8$.

Электронных пар $8:2 = 4$; кратных связей нет. 2 пары электронов связывающие, 2 пары неподеленные. Получаем многогранник, имеющий форму искаженного тетраэдра с атомом серы в центре, две вершины которого остаются «пустыми». Следовательно, молекула H_2S – угловая.

Поскольку отталкивание между неподеленными парами гораздо сильнее, чем между связывающими, угол α меньше тетраэдрического угла 109° ($\alpha < \beta < \gamma$). (Фактически угол между связями в молекуле H_2S равен 92°).



6. Предскажите геометрическое строение молекулы CO_2 .

Решение:

Центральный атом C имеет 4 валентных электрона. От каждого атома кислорода на образование связей идет по 2 электрона. Всего электронов $4 + 2 \cdot 2 = 8$. Всего электронных пар $8:2 = 4$. Связи между атомами углерода и кислорода двойные, т.е. на каждую связь идет по две пары электронов, следовательно, в молекуле CO_2 2 кратные связи. Неподеленных пар у центрального атома нет. Молекула CO_2 линейная.



7. Постройте энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей иона $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Какой это комплекс – высоко- или низкоспиновый? Диамагнитный или парамагнитный?

Решение:

В комплексе $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ион-комплексобразователь Fe^{3+} имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ и на его валентных орбиталях находится 5 электронов. В октаэдрическом комплексе шесть лигандов предоставляют для образования связи шесть электронных пар, или 12 электронов. Таким образом, всего на молекулярных орбиталях комплексной частицы должно разместиться 17 электронов. Двенадцать из них попарно занимают 6 орбиталей с наименьшей энергией ($\sigma_s, \sigma_p, \sigma_d$).

Тиоцианат-ион SCN^- является лигандом слабого поля, поэтому энергия расщепления в комплексе невелика и оставшиеся 5 электронов располагаются на пяти n_d - и σ_d^* -орбиталях по одному.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ с пятью неспаренными электронами является высокоспиновым и парамагнитным.

